

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO DE
FIBRAS DE SISAL NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE
COMPÓSITOS SISAL/EPÓXI**

AUTORA: CARLA MARIA SANCHES SCANAVEZ DE PAULA

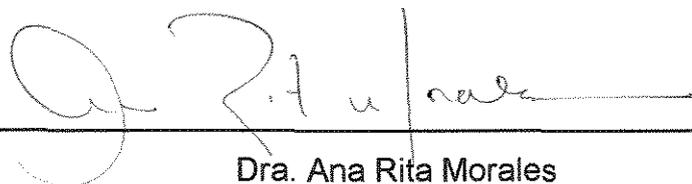
ORIENTADOR: PROF. Dr. EDISON BITTENCOURT

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de MESTRE em ENGENHARIA QUÍMICA.

26/agosto/1996



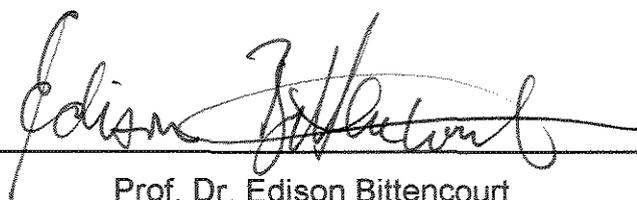
Dissertação aprovada em 26 de agosto de 1996 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Dra. Ana Rita Morales

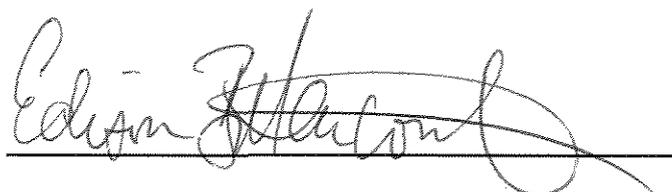


Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo



Prof. Dr. Edison Bittencourt

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Carla Maria Sanches Scanavez de Paula, e aprovada pela Comissão Julgadora em 26/08/96.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Edison Bittencourt", written over a horizontal line. The signature is stylized and cursive.

Prof. Dr. Edison Bittencourt

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| NOMENCLATURA | A |
| RESUMO | D |
| ABSTRACT | E |
| TRABALHO SUBMETIDO | F |
| | |
| 1) INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| 2) FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 2 |
| | |
| 2.1) Histórico | 2 |
| 2.2) A Fibra de Sisal | 4 |
| 2.2.1) Tratamento Químico da Fibra de Sisal | 7 |
| 2.3) Matriz Polimérica | 8 |
| 2.3.1) Resina Epóxi | 9 |
| 2.4) Compósitos | 13 |
| 2.4.1) Interações Fibra-Matriz em um Compósito Unidirecional..... | 14 |
| 2.4.2) Incorporação das Fibras na Matriz | 16 |
| 2.4.2.1) Moldagem em Autoclave | 16 |
| 2.5) Mecanismos de Falha em Compósitos | 17 |
| 2.5.1) Fibra e Matriz | 19 |
| 2.5.2) Interface: Molhabilidade de Superfícies e o Ângulo de Contato | 21 |
| 2.5.2.1) Determinação do Ângulo de Contato (θ) | 23 |
| 2.5.3) Adesão Mecânica | 26 |
| | |
| 3) PARTE EXPERIMENTAL | 27 |
| | |
| 3.1) Materiais Utilizados..... | 27 |
| 3.1.1) Fibras de Sisal | 27 |
| 3.1.2) Resina Epóxi | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.3) Outros Reagentes | 28 |
| 3.2) Métodos | 28 |
| 3.2.1) Tratamento Químico Alcalino das Fibras de Sisal | 28 |
| 3.2.2) Determinação da Perda de Massa das Fibras de Sisal | 28 |
| 3.2.3) Espectroscopia na Região do Infravermelha de Múltipla Refletância Interna "MIR" | 29 |
| 3.2.4) Microscopia Eletrônica de Varredura "MEV" | 29 |
| 3.2.5) Ensaio Mecânico de Tração das Fibras de Sisal | 30 |
| 3.2.6) Determinação do Ângulo de Contato: Molhabilidade | 33 |
| 3.2.7) Moldagem do Compósito | 35 |
| 3.2.8) Determinação da Fração Volumétrica das Fibras no Compósito | 35 |
| 3.2.9) Ensaio de Extração de Fibras da Matriz "Pull Out" | 37 |
| 3.2.9.1) Preparação dos Corpos de Prova | 38 |
| 3.2.10) Ensaio Mecânico de Tração dos Compósitos | 39 |
| 3.2.10.1) Preparação dos Corpos de Prova | 40 |
| 3.2.11) Ensaio Mecânico de Flexão dos Compósitos | 41 |
| 3.2.11.1) Preparação dos Corpos de Prova | 41 |
| 3.12) Análise das Fraturas | 42 |
| | |
| 4) RESULTADOS E DISCUSSÕES | 43 |
| | |
| 4.1) Tratamento Químico Alcalino das Fibras de Sisal | 43 |
| 4.2) Determinação da Perda de Massa das Fibras de Sisal | 45 |
| 4.3) Espectroscopia na Região do Infravermelho de Múltipla Refletância Interna "MIR" | 46 |
| 4.4) Ensaio Mecânico de Tração das Fibras de Sisal | 49 |
| 4.5) Determinação do Ângulo de Contato: Molhabilidade | 50 |
| 4.6) Ensaio de Extração de Fibras da Matriz "Pull Out" | 52 |
| 4.7) Ensaio Mecânico de Tração dos Compósitos | 55 |
| 4.8) Ensaio Mecânico de Flexão dos Compósitos | 58 |
| | |
| 5) CONCLUSÕES | 60 |

| | |
|--|-----------|
| 6) SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 61 |
| 7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 62 |
| 8) ANEXOS | 66 |
| 8.1) Anexo 1 | 66 |
| 8.2) Anexo 2 | 76 |

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Edison Bittencourt pela orientação neste trabalho.

Ao Centro Tecnológico Aeroespacial - CTA na pessoa de José Luiz Gomes da Silva, pela idéia inicial, pela doação das fibras de sisal e resina epóxi, colaboração nos ensaios mecânicos, ângulo de contato, análises microscópicas e pelas valiosas discussões no decorrer deste trabalho.

A Anizio Azzini e Romeu Benatti Junior do Instituto Agrônomo de Campinas - IAC pelas preciosas sugestões no início deste trabalho.

Ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Telebrás - CPqD, na pessoa de Fábio Noronha pelas indispensáveis análises de FTIR-MIR.

Ao professor Dr. Celso Davanzo pela colaboração na interpretação das análises de FTIR-MIR.

A Maria Teresa, secretária do DTP e ao técnico Disney pela cooperação prestada.

Ao CNPq pela bolsa de estudos oferecida.

Aos amigos Karin, Diego e Sandro pelas idéias, correções, discussões e colaboração em geral na realização deste trabalho.

Aos amigos do Departamento: Amélia, Maria Alice, Ruth, Roberto, Rosana, Andréa, Ana Paula, Paulinha, Betina pela colaboração e amizade nestes dois anos e meio de trabalho.

A todos aqueles que de forma direta e indireta contribuíram de alguma maneira à realização deste trabalho.

NOMENCLATURA

| | |
|-----------|---|
| A | Área |
| a | Parâmetro menor da fibra de seção elíptica (equação 13) |
| A(x) | Parâmetro menor da gota de seção elíptica (equação 13) |
| b | Parâmetro maior da fibra de seção elíptica (equação 13) |
| B(X) | Parâmetro menor da gota de seção elíptica (equação 13) |
| C | Comprimento do compósito |
| CTA | Centro Tecnológico Aeroespacial |
| CPqD | Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Telebrás |
| d | Espessura do corpo de prova (equações 26 e 28) |
| D | Deflexão no centro dos apoios (equação 29) |
| DER 332 | Resina epóxi |
| DEH-24 | Endurecedor |
| DGEBA | Diglicil Éter do Bisfenol A |
| d_f | Diâmetro da fibra (equações 23,24 e 25) |
| e | Espessura |
| exp. | Valor experimental |
| F | Carga de ruptura |
| FORTRAN | Linguagem de computador |
| FTIR-MIR | Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier de Múltipla Refletância Interna |
| GPa | Gigapascal |
| $g = g_0$ | Distância da superfície da gota e o eixo x |
| g_1 | Distância entre a superfície da fibra e o eixo x |
| IAE | Instituto de Aeronáutica e Espaço |
| K | Raio de curvatura da gota |

| | |
|-----------------|---|
| KPa | Quilopascal |
| KV | Quilovolts |
| L | Largura da gota (item 4.5) |
| L | Distância entre os apoios no dispositivo do ensaio de flexão (equações 28 e 29) |
| L_c | Largura do compósito (equação 21) |
| L_c | Comprimento crítico da fibra (equações 23,24 e 25) |
| L_f | Comprimento das fibras |
| L_o | Comprimento inicial do corpo de prova |
| ΔL | Deformação ocorrida no corpo de prova |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MPa | Megapascal |
| NaOH | Hidróxido de Sódio |
| n_f | Número de fibras |
| P | Tensão total aplicada no compósito |
| P_f, P_m | Tensão aplicada na fibra e na matriz |
| PVC | Policloreto de vinila |
| Q | Carga aplicada no corpo de prova (equação 28) |
| R_1, R_2 | Raios de curvatura de uma elipse |
| r | Rugosidade |
| R-O-R | Representação do grupo químico éter |
| RCOOR | Representação do grupo químico acetato |
| TETA | Trietilenotetramina, agente de cura |
| teo. | Valor teórico |
| UHMPE | Polietileno de Ultra Alto Módulo |
| V_f, V_m, V_c | Fração volumétrica da fibra, matriz e compósito |
| W_A | Trabalho de adesão |
| $W_p = W_e$ | Trabalho de extração das fibras da matriz "pull out" |

LETRAS GREGAS

| | |
|--------------------------------------|---|
| $\epsilon_f, \epsilon_m, \epsilon_c$ | Deformação da fibra, matriz e compósito |
| $\sigma_f, \sigma_m, \sigma_c$ | Resistência a tensão da fibra, matriz e compósito |
| $\bar{\sigma}$ | Resistência a tensão média |
| E_f, E_m, E_c | Módulo elástico da fibra, matriz e compósito |
| \bar{E} | Módulo elástico médio |
| γ | Tensão superficial |
| θ | Ângulo de Contato |
| ΔP | Diferença de pressão |
| α | Excentricidade da gota |
| τ | Resistência ao cisalhamento interfacial |
| μm | Micrômetro, medida das dimensões das fibras de sisal |
| ν | Modo de vibração das moléculas sob radiação Infravermelha: Estiramento |
| δ | Modo de vibração das moléculas sob radiação Infravermelha: Deformação |

ABSTRACT

The use of sisal fibres as reinforcement in polymeric composites is a new field of research which has been grown in the last decades and evoked a great interest of the automotive and aeronautic industry.

Considering this subject, this work has focused on the influence of alkali chemical treatment of sisal fibers, a cultivated plant of the Northeast Region of Brazil, on the mechanical properties of sisal/epoxy composites.

The sisal fibers were treated with sodium hydroxy in different concentrations in order to increase the adhesion between the fiber and matrix. Gravimetric tests were made to find out precisely the weight lose in fibers alkali treated. Fourier-transform Infrared Spectroscopy with Multiple Internal Reflectance, Tension Test, Pull Out Test, Contact Angle between the fiber and the resin, which determinate the wettability, and Scanning Electronic Microscopy were also made.

The results showed that the chemical treatment has withdrawn lignin and changed the superficial morphology of the fibers, increasing the wettability and, therefore, increasing the interface adhesion.

Tensile and Flexural tests with sisal/epoxy composites with treated and non-treated fibers has showed a significant increase in the modulus and strength of the composites, using treated sisal fiber with 5% NaOH, confirming the efficiency of the chemical treatment.

TRABALHO SUBMETIDO :**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO EM FIBRAS DE SISAL**

12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais -CBECIMAT

Desenvolvimento: 8 a 12 de dezembro de 1996.

ÁGUAS DE LINDÓIA-SP

1) INTRODUÇÃO:

Nas últimas décadas o interesse mundial voltou-se para as fibras vegetais; muito utilizadas antes da II Guerra Mundial e esquecidas, devido à ascensão das fibras sintéticas. Atualmente muitos estudos têm sido realizados objetivando utilizar as fibras vegetais na construção civil e principalmente na indústria automobilística e aeronáutica, em substituição às fibras sintéticas; visando obter peças mais leves e de custo reduzido. Isto deve-se à tendência mundial pela procura de recursos renováveis e de baixo custo.

A fibra de sisal está entre as fibras vegetais mais utilizadas mundialmente. A produção mundial está em torno de 4,5 milhões de toneladas fibra/ano, destacando-se o Brasil como um dos maiores países produtores. A cultura de sisal é de extrema importância sócio-econômica para o país, por ser a única economicamente viável na região semi-árida do Nordeste; com cerca de 1 milhão de pessoas que dependem do sisal para sua subsistência. A produção de sisal no Brasil, tem como objetivo principal a extração de fibras das folhas para exportação como matéria prima, apresentando-se como uma grande oportunidade, devido as potencialidades do país nesta área.

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para utilização de fibras vegetais em aplicações avançadas, como compósitos; sendo uma alternativa de grande importância tecnológica, principalmente para indústria automobilística, por ser uma fonte renovável, reciclável, biodegradável e de baixo custo (MATTOSO e FRAGALLE, 1996). Apesar da grande quantidade de trabalhos na área de compósitos reforçados por fibras vegetais, são poucos os estudos enfocando o tratamento químico realizado na fibra com intuito de melhorar as propriedades da interface fibra/matriz; objetivando aumentar as propriedades mecânicas do compósito sisal/epóxi para aplicação estrutural pela indústria. Desta forma este trabalho vem incrementar esses estudos, tendo como objetivo melhorar as propriedades mecânicas do compósito SISAL/EPÓXI através do tratamento químico das fibras; comparando as mudanças nos resultados obtidos nos testes de tração, flexão, extração das fibras da matriz "pull out", do compósito com fibras tratadas e não tratadas e, medida da molhabilidade entre a resina e a fibra através do ângulo de contato.

2) FUNDAMENTOS TEÓRICOS:

2.1) Histórico:

Inicialmente os estudos sobre sisal voltaram-se para o conhecimento das características e variáveis que afetam as propriedades da fibra de sisal. MUKHERJEE e SATYANARAYANA em 1987, estudaram várias propriedades mecânicas do sisal em função do diâmetro, comprimento da fibra e velocidade do teste e verificaram que o material comporta-se de forma viscoelástica e que as propriedades não variam significativamente com o diâmetro das fibras, e sim com o comprimento e a velocidade do teste.

CHAND e col., em 1987, estudaram propriedades estruturais e térmicas da fibra de sisal. Os resultados mostraram que a fibra tem módulo de Young de 10,00 GPa, resistência a tração de 445,0 MPa e deformação de 9%. A análise térmica mostrou que a fibra libera água a 107°C e que lignina e celulose degradaram numa faixa de temperatura de 250 a 300°C.

CHAND e HASHMI em 1993, estudaram as propriedades mecânicas da fibra de sisal extraída da planta de diferentes idades, e submetidas à altas temperaturas e verificaram que as propriedades melhoram com a idade e diminuem com o aumento da temperatura, devido a extração das microfibrilas da fibra.

Num segundo momento, a pesquisa em fibras vegetais intensificou-se na área de compósitos, onde vários autores pesquisaram as propriedades mecânicas; utilizando os mais variados tipos de resinas poliméricas como matriz aglomerante para os compósitos de sisal.

PAVITHRAN e colaboradores em 1987, investigaram compósitos de matriz poliéster com fibras de sisal, abacaxi, banana e coco. Dentre estes, o compósito com sisal foi o que apresentou maior resistência à fratura devido a sua alta tenacidade determinada experimentalmente.

Continuando o trabalho, estudaram propriedades de impacto do compósito sisal/poliéster (sistema unidirecional de alinhamento) e compararam com os compósitos de fibras sintéticas (vidro E, polietileno de ultra alto módulo/UHMPE). Os autores observaram que a resistência à fratura aumenta com a fração volumétrica de fibra de sisal no compósito e que, apesar das propriedades intrínsecas da fibra de sisal serem

inferiores em comparação com fibras sintéticas, o compósito sisal/poliéster tem propriedades idênticas compósito UHMPE/poliéster, comprovando que o sisal pode ser utilizado no lugar de fibras sintéticas (PAVITHRAN e col., 1988). Em 1991, PAVITHRAN e colaboradores estudaram laminados híbridos de sisal e fibra de vidro com muitas formulações.

BISANDA e ANSELL em 1992, confeccionaram compósitos de sisal com um monômero, facilmente polimerizável, extraído da noz da castanha de caju.

Em 1993 PAVITHRAN e colaboradores, testaram compósitos de sisal, na forma de fibras curtas, e polietileno como aglomerante, em função da fração volumétrica, orientação e comprimento das fibras.

Recentemente, estudaram-se as propriedades de compósitos de sisal na forma de fibras curtas com borracha sintética (KUMAR e col., 1995) e vegetal (VARGHESE e col., 1994).

No Brasil, estudou-se a importância das fibras vegetais. Entre elas se encontrava o sisal, pelo seu aspecto social no Nordeste e sua larga utilização pela indústria automobilística em substituição às fibras sintéticas, como por exemplo: espuma de poliuretano dos estofamentos (MORRASSI, 1994).

Devido ao avanço nas pesquisas em compósitos, constatou-se que um parâmetro que afeta amplamente as propriedades mecânicas do compósito é a interface entre a fibra e a matriz. No Brasil, desenvolveu-se compósitos sisal/poliéster bidirecionais enfocando o estudo da interface fibra/matriz como fator dominante para o entendimento da tenacidade em compósitos (D'ALMEIDA, 1991).

Então, as pesquisas foram direcionadas para o tratamento superficial das fibras, com a finalidade de melhorar a interação fibra/matriz e em consequência as propriedades mecânicas do compósito.

CHAND e colaboradores em 1989, estudaram a acetilação dos grupos hidroxila presentes na estrutura molecular da fibra de sisal, a fim de melhorar a resistência a umidade. Foi alcançado um grau de acetilação de 47,7% e uma redução de 11% para 5,4% na umidade mas, a resistência a tração da fibra caiu de 445 para 320 MPa.

2.2) A Fibra de Sisal:

Descrição Botânica: Agave sisalana Perrine. É uma espécie nativa da península de Yucatan, no México, onde é conhecida pelo nome Maia de “Yaxci”. Mundialmente tanto a fibra como a planta são conhecidas pelo nome de sisal (Figura 1). As primeiras mudas foram levadas para o sul da Flórida (EUA), em 1834 pelo Dr. Henry Perrine; de onde a cultura foi introduzida na África Oriental (Tanganica). Supõe-se que todo o sisal existente em outros países tenha direta ou indiretamente a mesma origem (MEDINA, 1954).

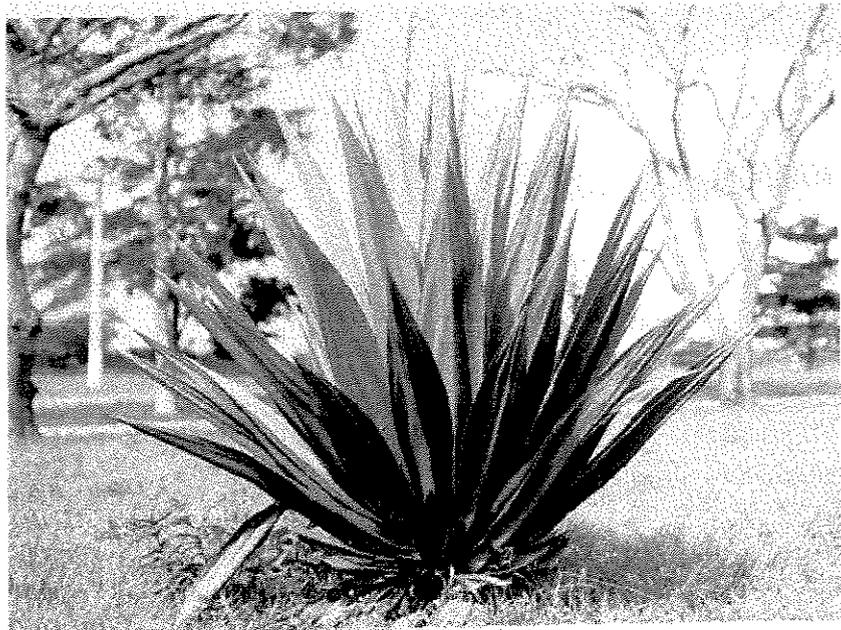


Figura 1: A planta de sisal.

No Brasil as primeiras mudas foram introduzidas na Bahia em 1903, difundindo-se muito bem pela região Nordeste, devido às condições climáticas; sendo cultivada também na Paraíba, Pernambuco e Rio Grande do Norte. O grande volume de produção atualmente está nos estados da Bahia e Paraíba, que detém cerca de 80% da produção regional (AGUIAR, 1985). A produção brasileira de sisal 1994/95 foi de 136 mil toneladas e alcançou preço de R\$ 0,25/Kg (TSUNECHIRO, 1995). A utilização das fibras vegetais possui um enorme potencial de aplicação na indústria automobilística para o revestimento interno de automóveis, ônibus e caminhões em partes como portas laterais e do bagageiro, teto, painéis, encosto e outros; pois diminui o custo e a massa

específica da peça produzida em comparação com as sintéticas (MATTOSO e FRAGALLE, 1996), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação entre algumas fibras sintéticas e celulósicas ¹:

| FIBRA | DENSIDADE (g.cm ⁻³) | CUSTO (\$US.g ⁻¹) |
|---------|------------------------------------|----------------------------------|
| Carbono | 1,88 | 200 |
| Aço S | 7,85 | 30 |
| Vidro | 2,54 | 3,25 |
| Sisal | 1,45 | 0,36 |
| Juta | 1,45 | 0,30 |
| Coco | 1,15 | 0,25 |

¹ (BISANDA e ANSELL, 1992).

De acordo com MEDINA, em 1954, as fibras de sisal classificam-se no grupo de fibras chamadas “estruturais”, cuja função é dar sustentação e rigidez às folhas. As fibras são extraídas das folhas através de um processo que utiliza uma desfibradeira, que separa a massa das folhas e as fibras da planta. Quando se extrai das folhas, as fibras surgem na forma de feixes. Cada folha de sisal contém cerca de 3 a 5% em peso de fibras e os 95 a 97% restantes são chamados resíduos de desfibragem e podem ser utilizados como adubo orgânico e ração para animais.

As fibras de sisal são constituídas de fibrilas ou fibras elementares de 4 a 12 μm de diâmetro. Estas fibrilas são agregados de numerosas e pequenas células individuais de 1 a 2 μm de espessura, ligadas entre si por uma substância de natureza pécica, formando os chamados feixes, que são conhecidos comercialmente como as fibras de sisal. Estes feixes, dispõem-se longitudinalmente ao longo do comprimento da folha e de forma praticamente regular, com comprimento que varia entre 45 a 160 cm (MEDINA, 1954).

A planta de sisal produz aproximadamente 200 a 250 folhas antes de florescer e cada folha contém entre 1000 a 1200 feixes. A fibra é um composto estrutural de material lignocelulósico reforçado por microfibrilas helicoidais de celulose. Geralmente a resistência e a rigidez da planta dependem da quantidade de celulose e do ângulo espiral que as microfibrilas do interior da parede celular secundária fazem com eixo das fibras (PAVITHRAN e col., 1993).

A fibra possui um alto teor de celulose e uma proporção relativamente alta de lignina, e exibe excelentes características de resistência a ruptura e de alongação, e uma boa resistência à ação da água salgada. O crescimento da planta depende também da disponibilidade de água, sendo que estoca água na estação chuvosa e consome durante a estação seca (MEDINA, 1954).

A composição química do sisal varia ligeiramente de acordo com a região de cultivo, tipo de solo e condições climáticas, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química provável da fibra de sisal:

| COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FIBRA | CONSTITUINTES DA FIBRA (%) ¹ | CONSTITUINTES DA FIBRA (%) ² |
|-----------------------------|---|---|
| celulose | 73,1 | 65,8 |
| hemiceluloses | 13,3 | 12,0 |
| pectina | 0,9 | 0,8 |
| lignina | 11,0 | 9,9 |
| solúveis em água | — | 16,2 |
| graxas e ceras | — | 0,3 |
| umidade | — | 10,0 |

1 (McGOVERN, 1985)

2 (MEDINA, 1954)

As propriedades mecânicas da fibra (Tabela 3) dependem da relação celulose/lignina, como um material conjugado por si só, onde as fibras são as cadeias de celulose e a resina, a lignina (DOTAN e col., 1989). Porém, a hemicelulose

encontrada no sisal em quantidades razoáveis, diferentemente da celulose que é um polissacarídeo de D - glucose de cadeias longas, é composta de diferentes unidades de açúcares e as cadeias são muito mais curtas, não oferecendo acréscimo à resistência das fibras de sisal e sim o inverso (DANIEL, 1985).

A lignina difere da celulose e da hemicelulose por ser um material amorfo, polifenólico, e tem como função servir de sustentação entre as fibras polissacarídicas, proporcionando resistência mecânica e diminuindo a permeabilidade das fibras a água, entre outras funções biológicas (SANTOS, 1994).

Tabela 3: Comparação das propriedades físicas da fibra de sisal encontradas na literatura:

| FIBRA | DIÂMETRO (µm) | RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (MPa) | MÓDULO DE YOUNG (GPa) | DEFORMAÇÃO (%) | TENACIDADE (MPa) |
|--------------------|---------------|----------------------------|-----------------------|----------------|------------------|
| sisal ¹ | — | 507 - 835 | 16 - 37 | 2,8 | — |
| sisal ² | 100 - 300 | 450 - 700 | 7 - 13 | 4 - 9 | — |
| sisal ³ | — | 580 | — | 4,3 | 1250 |

1(MORRASSI, 1994)

2 (KUMAR, 1995)

3 (PAVITHRAN, 1988).

2.2.1) Tratamento Químico da Fibra de Sisal:

Como visto anteriormente, a fibra de sisal é constituída basicamente de celulose e de uma quantidade de lignina relativamente alta, que influi diretamente em suas propriedades adesivas. Em geral, nos compósitos reforçados com fibra vegetal, a celulose é responsável pela ligação ao polímero, enquanto a lignina atua impedindo a difusão da celulose na matriz, dificultando a aderência da fibra ao polímero e, por outro lado, impedindo que a fibra se difunda extensivamente na matriz (DOTAN e col., 1989).

O tratamento alcalino visa limpar a superfície da fibra de ceras e graxas, provenientes possivelmente do manuseio e manufatura das fibras, além de remover parcialmente hemicelulose e lignina, presentes também na superfície. A hemicelulose é

solúvel em baixíssimas concentrações de álcali (DANIEL, 1985) e a lignina sofre hidrólise básica resultando em fenol, guaiacol e siringol (SANTOS, 1994). Com o tratamento alcalino, aumenta-se a rugosidade da superfície da fibra e melhora-se a aderência mecânica. Segundo AZZINI e colaboradores, em 1989, a retirada total de lignina das fibras (fios) de sisal leva à obtenção das fibras têxteis que são constituídas basicamente de celulose pura, sendo necessário a utilização de tratamento oxidativos e alcalinos drásticos.

2.3)Matriz Polimérica:

Dentre os materiais mais utilizados como matrizes, tais como, cerâmicos, metálicos e poliméricos; estes últimos destacam-se pela sua baixa densidade, fácil conformação e elevada resistividade elétrica. Assim, o uso de materiais poliméricos em compósitos é devido ao baixo peso e facilidade de moldagem.

A relação densidade do material/propriedades mecânicas é levada em consideração desde o início da fabricação de compósitos avançados, principalmente pelo setor aeronáutico e aeroespacial, onde são necessários materiais leves e resistentes (HAGE, 1989).

As matrizes poliméricas podem ser termofixas, termoplásticas e elastoméricas. Os termoplásticos são polímeros de cadeias lineares, sem ligações químicas entre as mesmas. Entre as cadeias atuam apenas forças fracas, como ligações secundárias do tipo Van der Waals e ponte de hidrogênio. Com o aquecimento e a aplicação de pressão as ligações intermoleculares do termoplástico podem ser temporariamente quebradas, e as cadeias podem escoar, umas em relação as outras, para novas posições. Sob resfriamento, as cadeias param em suas novas posições e as ligações intermoleculares são restabelecidas, resultando no polímero novamente sólido. Assim, um polímero termoplástico pode ser fundido e moldado várias vezes.

Já, num polímero termofixo as cadeias são fortemente ligadas entre si através de "cross-links" ligações cruzadas, formadas durante a reação de cura, resultando numa "network" rede rígida e tridimensional, não podendo ser fundido ou moldado pela aplicação de calor ou pressão, após a polimerização (MALLICK, 1988).

A maioria dos compósitos avançados fabricados atualmente utiliza matrizes termofixas como: epóxi, fenólica, poliéster, poliamida e polioli poliéter. Dentre estas a

que mais se destaca é a resina EPÓXI, devido a inúmeras propriedades que a tornam única e que são descritas abaixo.

2.3.1) Resina EPÓXI:

As resinas epóxi se tornaram comercialmente significantes por volta de 1946, e atualmente são utilizadas por uma enorme gama de indústrias. O interesse maior surgiu pelo uso destas resinas como matriz aglomerante para fibras de reforço ou indústria de compósitos. Estas resinas são caracterizadas por um anel de três membros conhecido como grupo epóxi, oxirano ou etoxileno, representado na Figura 2.

A capacidade do anel de reagir com vários tipos de substratos confere uma grande versatilidade as resinas epóxi.

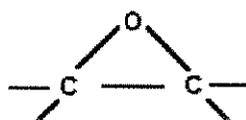


Figura 2: Representação do grupo epóxi que caracteriza a resina utilizada (MAY, 1988).

A maioria das resinas epóxi comerciais são preparadas a partir da reação entre bisfenol A (2,2-bis 4-hidroxifenil propano) e epícloridrina (1 cloro 2,3 epóxi propano). Essa reação produz a resina diglicil éter do bisfenol A, que é o intermediário mais importante na tecnologia destas resinas, tendo sua estrutura química mostrada na Figura 3.

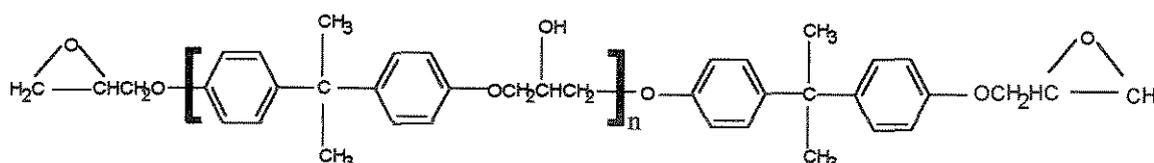


Figura 3: Molécula de Diglicil Éter do Bisfenol A (DGEBA), resina epóxi (MAY, 1988).

A reação de cura, que transforma a resina líquida para o estado sólido, é iniciada pela adição de pequenas quantidades do agente de cura, somente para incorporação

das fibras na mistura líquida. Um dos agentes de cura é o trietileno tetramina (TETA, Figura 4). Os átomos de hidrogênio dos grupos amina (NH_2) das moléculas de TETA reagem com os grupos epóxi das moléculas do DGEBA como mostra a Figura 4. Continuando a reação, as moléculas do DGEBA formam ligações cruzadas “cross-links” entre si e lentamente uma rede tridimensional é formada; e o resultado é a resina epóxi sólida. O valor do grau de polimerização, “n” é determinado pela taxa molar dos reagentes. Quanto mais próximo de 1, maior é o peso molecular do produto, e maior sua viscosidade.

O tempo de cura e a temperatura para completar a reação de polimerização dependem do tipo e quantidade do agente de cura; com alguns agentes de cura a reação dá-se a temperatura ambiente, porém com outros, altas temperaturas são necessárias. Algumas vezes aceleradores são adicionados a mistura líquida para acelerar a reação e diminuir o tempo de cura.

As propriedades da resina epóxi curada dependem principalmente da densidade de ligações cruzadas (espaço entre as sucessivas ligações cruzadas). Em geral, o módulo de tração, a estabilidade térmica e a resistência química são melhoradas com o aumento da densidade de “cross-links”, mas a deformação e a tenacidade são reduzidas (MALLICK,1988).

Os fatores que controlam a densidade de “cross-links” são estrutura química da resina de partida (ex.: número de grupos epóxi por molécula e distância entre eles), funcionalidade do agente de cura (ex.: número de hidrogênios ativos no TETA), e condições da reação, tais como temperatura e tempo. A temperatura geralmente usada para epóxi de DGEBA é de 150°C ou menor.

Resistência à altas temperaturas pode ser obtida com epóxi a base de novolacas e cicloalifáticos, as quais suportam uma temperatura de utilização contínua próxima a 250°C .

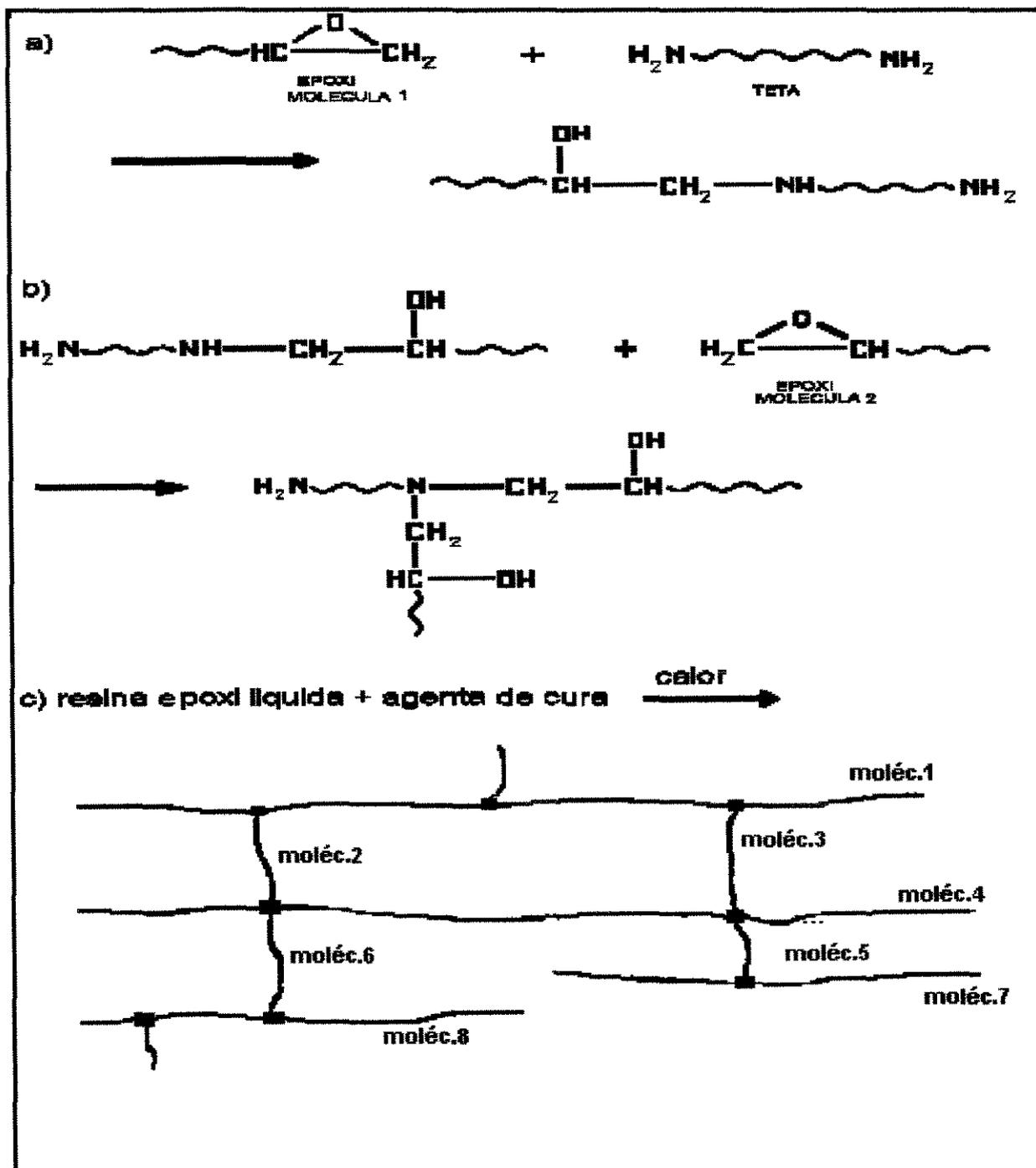


Figura 4: Representação da resina EPÓXI reticulada: (a) reação do grupo epóxi com agente de cura; (b) formação de ligações cruzadas; (c) estrutura em rede tridimensional da epóxi sólida (MALLICK, 1988).

Em geral, a resistência a temperatura de uma epóxi é aumentada com a quantidade de anéis aromáticos na cadeia principal.

As resinas epóxi são muito bem aceitas como material reforçado por fibras devido as suas ótimas propriedades, principalmente excelente adesão e resistência à umidade, e já fazem parte integrante na confecção de compósitos reforçados por fibras (MAY, 1988).

A Tabela 4 mostra algumas propriedades do DGEBA curado com catalisador a base de aminas alifáticas.

Tabela 4: Propriedades do DGEBA curado com aminas alifáticas ¹:

| PROPRIEDADES | RESULTADOS |
|--|--|
| Tempo de gel, 100g à 25°C | < 30 minutos |
| Viscosidade à 25°C: a) endurecedor b) endurecedor + resina | 5 - 50 mPa.s (cP) > 3000 mPa.s (cP) |
| Tempo de cura total à 25°C | 10 - 15 horas |
| Adesão | excelente |
| Temperatura de aquecimento de deflexão | 80 - 120°C |
| Resistência à tração | 40 - 90 MPa |
| Resistência à flexão | 104 - 124 MPa |
| Compressão | 138 - 227 MPa |

¹ (MAY, 1988).

As matrizes epóxi possuem as seguintes vantagens sobre outras matrizes termofixas:

- 1) grande número de materiais que podem ser utilizados como monômeros, agentes de cura e modificadores que proporcionam uma larga variedade de propriedades,
- 2) ausência de materiais voláteis durante a cura,
- 3) baixo encolhimento durante a cura,
- 4) excelente resistência química,
- 5) excelente adesão com vários tipos de substratos como cargas, fibras e outros.

2.4) Compósitos:

O termo compósito é usado para definir um sistema de dois ou mais materiais macroconstituintes, combinados para formação de um novo material com propriedades distintas de seus componentes individuais; e que são combinados a fim de melhorar características específicas do composto final.

Os materiais compósitos geralmente têm em sua composição materiais: cerâmicos, metálicos e poliméricos ou uma combinação destes, a fim de se obter propriedades finais desejadas.

O uso de materiais poliméricos em compósitos é função de seu baixo peso e fácil conformação. Assim, resinas poliméricas são usadas para aglomerar e estruturar compósitos constituídos de fibras e filamentos de alta resistência. O componente que promove reforço no compósito pode estar na forma de partículas, lâminas ou fibras. O maior volume de aplicação de reforços envolve fibras, filamentos ou monofilamentos.

O aspecto unidirecional da fibra permite a fabricação da estrutura do compósito através de facilidades têxteis, a que as fibras podem ser submetidas, como: tecidos; não tecidos "nonwoven"; mechas "roving"; fios curtos ou contínuos. A maior parte dos compósitos apresenta matriz polimérica que aglomera o reforço fibroso (HAGE,1989; MALLICK,1988).

Muitos compósitos reforçados por fibras oferecem uma combinação de resistência e módulo comparáveis àqueles de muitos materiais metálicos tradicionais. Devido a sua baixa densidade e as relações entre resistência/peso, módulo/peso estes materiais são considerados superiores aos metálicos. Devido a estas razões, compósitos reforçados por fibras tornaram-se substituintes dos metais em muitos

componentes estruturais da indústria automobilística, aeroespacial e outras (MALLICK, 1988).

Considerando-se apenas compósitos reforçados por fibras vegetais, os estudos têm sido direcionados para aplicações não estruturais. Sua aplicação em partes estruturais é uma nova frente de pesquisa que está apenas no início, mas da qual se espera um futuro promissor, visto que as propriedades encontradas em alguns compósitos são comparáveis com àquelas de fibras sintéticas, com a vantagem da redução de custos.

2.4.1) Interações Fibra - Matriz em um Compósito Unidirecional:

Para descrever as interações fibra - matriz num compósito unidirecional devido a aplicação de tensões deve-se considerar as seguintes condições:

- 1) as fibras estão uniformemente distribuídas na matriz,
- 2) existem ligações entre as fibras e a matriz,
- 3) a matriz está livre de vazios,
- 4) as tensões aplicadas são paralelas ou normais a direção da fibra,
- 5) inicialmente o compósito está livre de tensões residuais,
- 6) tanto a fibra como a matriz se comportam como materiais linearmente elásticos.

Assim assumido uma perfeita ligação entre a fibra e a matriz, pode-se escrever que:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon_c \quad (1)$$

onde: ε_f , ε_m e ε_c são as deformações longitudinais da fibra, matriz e compósito, respectivamente.

Desde que, tanto a fibra como a matriz são elásticas, as respectivas tensões podem ser calculadas como mostra as equações (2) e (3):

$$\sigma_f = E_f \cdot \varepsilon_f = E_f \cdot \varepsilon_c \quad (2)$$

$$\sigma_m = E_m \cdot \varepsilon_m = E_m \cdot \varepsilon_c \quad (3)$$

A tensão total P aplicada no compósito é parte das tensões da fibra e da matriz, então:

$$P = P_f + P_m \quad (4)$$

Considerando-se que a tensão = força x área, a equação (4) pode ser escrita como:

$$\sigma_c \cdot A_c = \sigma_f \cdot A_f + \sigma_m \cdot A_m \quad \text{ou}$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \frac{A_f}{A_c} + \sigma_m \cdot \frac{A_m}{A_c} \quad (5)$$

onde: σ_c é a tensão média no compósito, A_f é a área da seção das fibras e A_m é a área da seção da matriz, sendo que:

$$A_c = A_f + A_m \quad (6)$$

Desde que: $v_f = A_f/A_c$ e $v_m = A_m/A_c$, a equação (5) pode ser dada como:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot v_f + \sigma_m \cdot v_m = \sigma_f \cdot v_f + \sigma_m \cdot (1 - v_f) \quad (7)$$

Dividindo ambos os lados da equação (7) por ε_c e usando as equações (2) e (3), pode-se escrever que o módulo longitudinal para um compósito é dado pela equação (8), que é chamada Lei das Misturas (MALLICK, 1988):

$$E_L = E_f \cdot v_f + E_m \cdot (1 - v_f) \quad (8)$$

A equação (8) mostra que o módulo longitudinal de um compósito é intermediário entre os módulos da fibra e da matriz, como mostra a Figura 5.

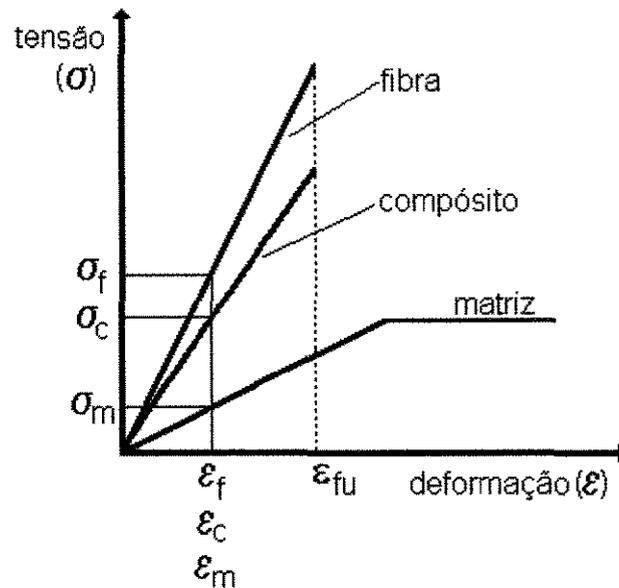


Figura 5: Representação gráfica da tensão longitudinal aplicada num compósito unidirecional (MALLICK,1988).

2.4.2) Incorporação das Fibras na Matriz:

Os processos para incorporação das fibras na matriz polimérica podem ser divididos em duas categorias: na primeira, as fibras e a matriz são convertidas na peça final num único e contínuo processo, como por ex.: “pultrusion” pultrusão e “filament winding” enrolamento de fios. As vantagens desse tipo de processo estão na simplicidade e baixo custo e a desvantagem é a restrição na geometria das peças. Na segunda categoria, a combinação das fibras e da matriz se dá numa operação preliminar formando lâminas prontas para moldagem e a conversão dessas lâminas no produto final ocorre em um procedimento subsequente, como ex.: moldagem em autoclave e por compressão (MALLICK,1988).

2.4.2.1) Moldagem em Autoclave:

Esta técnica é usada predominantemente pela indústria aeroespacial, e por apresentar maior capacidade de produção tem se tornado um equipamento padrão para moldagem de componentes estruturais. A autoclave é basicamente um forno pressurizado. O espaço contendo o laminado é separado do interior da autoclave por uma membrana, conhecida como bolsa de vácuo, a qual é fechada em sua periferia por um selante.

Este espaço fechado é conectado ao exterior por uma linha de vácuo (PARDINI,1990). O vácuo e a pressão são ajustados para permitir a máxima remoção de bolhas sem promover um excessivo escoamento da resina. Com a aplicação de pressão, um excesso de resina escoa do laminado removendo o ar ocluído e os solventes residuais, reduzindo a quantidade de vazios contidos no laminado. A Figura 6 mostra o esquema de moldagem em autoclave. A superfície do molde é coberta com um tecido separador de teflon (que previne a aderência do laminado ao molde), sobre o qual o laminado é colocado. Após esta operação o laminado é coberto com um tecido de teflon poroso e algumas camadas de papel, que tem a função de absorver o excesso de resina que será exudado durante o processo de moldagem; ainda são utilizados outro tecido separador de teflon não poroso e outra placa de metal. Assim, terminada a etapa de preparação todo este aparato é colocado na autoclave, onde uma combinação de pressão externa e vácuo é aplicada para consolidar o laminado num compósito sólido (MALLICK,1988).

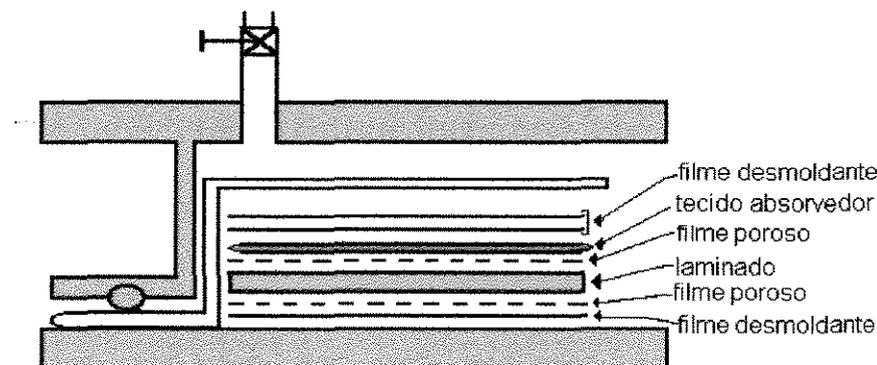


Figura 6: Representação do esquema de moldagem em autoclave (MALLICK,1988; PARDINI,1990).

2.5) Mecanismos de Falha em Compósitos:

Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos é a interface entre o reforço e a matriz. A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito, sendo a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do compósito. Portanto, além das propriedades individuais de cada componente, a interface deve ser a mais adequada possível para otimizar a combinação das propriedades envolvidas (HAGE,1989).

As falhas que ocorrem no compósito durante a solicitação mecânica, podem ser de dois tipos: a) falha coesiva: ruptura das ligações entre os átomos da matriz ou da fibra, e b) falha adesiva: ruptura das ligações interfaciais da fibra e da matriz.

Se um compósito apresenta uma boa adesão entre a fibra e a matriz, a falha ocorre na matriz e o dano é localizado; apresentando um alta resistência ao cisalhamento interlaminar, que evita a delaminação nas regiões de concentração de tensões. Já num compósito que apresenta uma adesão pobre na interface a falha ocorre entre a fibra e a matriz, indicando uma extensa delaminação. Além disto, as características de transferência de tensão na região interfacial indicam a separação desta e, portanto demonstram a relação entre as falhas da interface e os mecanismos de descolamento “debonding” e extração de fibra da matriz “pull out”. A extração de fibra da matriz, só ocorre quando se romperem as ligações químicas na interface e quando ocorre a falha na adesão mecânica. Já o descolamento ocorre juntamente com a falha da ligação química e adesão mecânica. Os compósitos reforçados por fibras apresentam mecanismo de falha que dependem das propriedades mecânicas e químicas dos seus constituintes: fibra, matriz e interface (COSTA e ELIAS, 1994). A relação entre eles está mostrada na Figura 7.

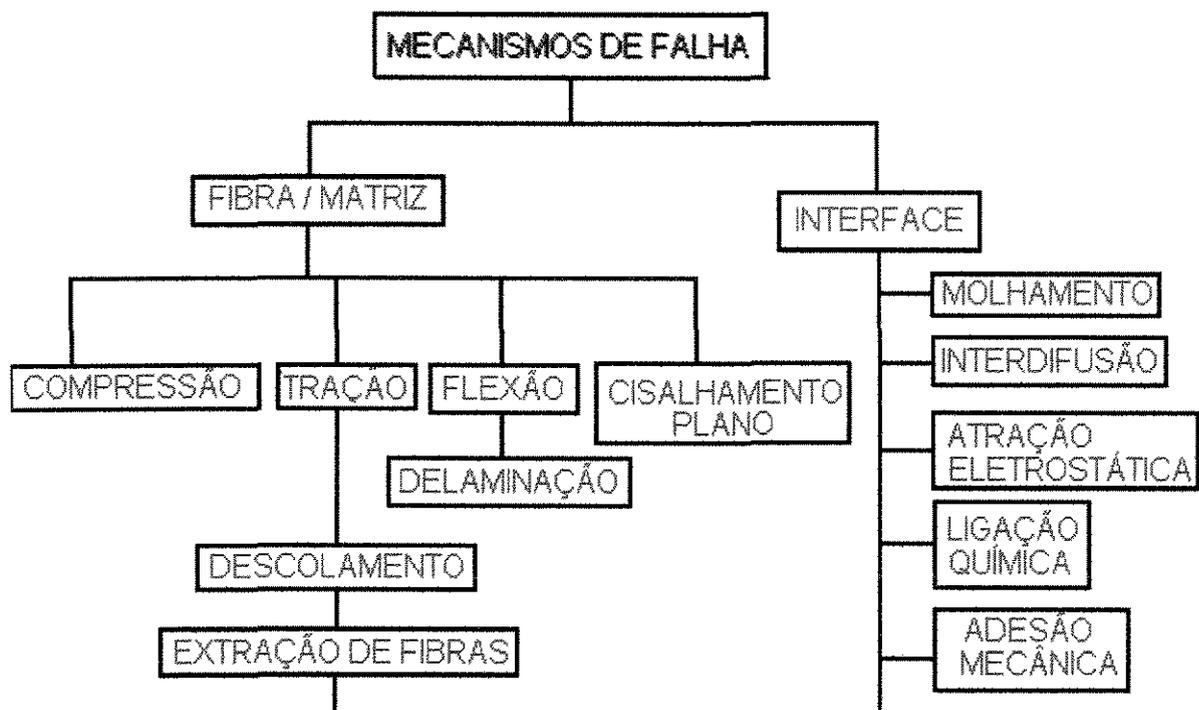


Figura 7: Fluxograma dos mecanismos de falha para compósitos (COSTA e ELIAS, 1994).

Dentre as várias possibilidades de adesão na interface foram estudadas neste trabalho, apenas adesão mecânica e a molhabilidade da superfície da fibra. Para a fibra e a matriz foram estudadas as falhas do compósito em tração e flexão.

2.5.1) Fibra e Matriz:

Teoricamente assumi-se para um compósito reforçado por fibras unidirecionais que todas as fibras têm igual resistência e que o compósito falha imediatamente após a falha da fibra. Na prática nem todas as fibras apresentam a mesma resistência, mas geralmente seguem uma distribuição estatística. Desta forma é esperado que algumas poucas fibras quebrem com a aplicação de uma tensão baixa, e outras fibras suportem altas tensões sem falhar simultaneamente. Assim, existem várias possibilidades de microfratura que podem ocorrer num compósito reforçado por fibras alinhadas unidirecionalmente:

- 1) descolamento total ou parcial da matriz em volta da fibra quebrada, devido a alta tensão de cisalhamento interfacial no final quebrado da fibra. Resultando na redução da eficiência da fibra como reforço [Figura 8 (a)],
- 2) início de uma microfratura na matriz devido a alta concentração de tensões no final da fibra fraturada formando um vazio [Figura 8 (b)],
- 3) deformação plástica na matriz, particularmente se a matriz é dúctil,
- 4) falha das fibras vizinhas à primeira fibra quebrada, devido a alta concentração de tensões no local da falha [Figura 8 (c)].

Cada fibra que se quebra cria uma concentração de tensões adicional na matriz e nas fibras vizinhas. Eventualmente, muitas das fibras fraturadas e as microfalhas na matriz ao redor das fraturas, possibilitam a formação de uma longa microfalha no compósito. Dependendo da resistência interfacial fibra\matriz, as tensões geradas pela ruptura de uma fibra são capazes de descolar as fibras vizinhas antes mesmo que elas se rompam [Figura 9 (a)]. A alta resistência das fibras e baixa resistência interfacial promovem o descolamento da fibra antes da falha. Com o aumento da tensão, as fibras continuam falhando em vários locais do compósito. Assim, com o aumento das fraturas

na matriz ocorre a extração das fibras da matriz “pull out” [Figura 9 (b)], o qual é a resistência da interface fibra/matriz contra a fricção durante a extração. Se a resistência interfacial é alta ou o comprimento das fibras é menor que o comprimento crítico, o “pull out” da fibra é precedido pelo descolamento ou pela falha na fibra (MALLICK,1988).

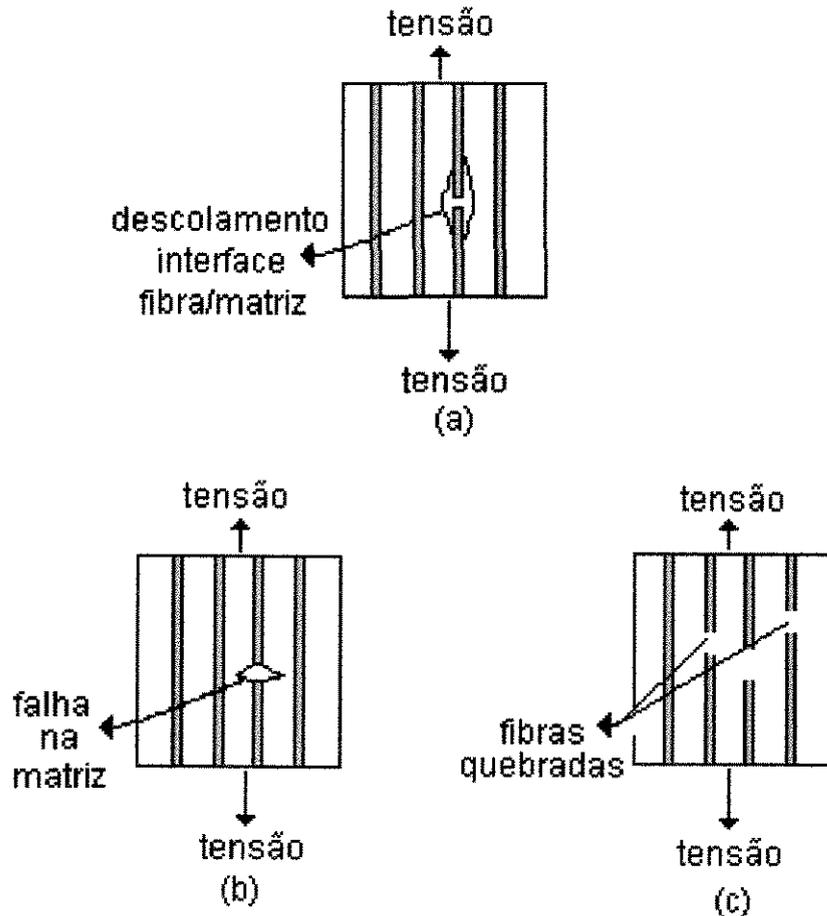


Figura 8: Possíveis modos de microfatura num compósito reforçado por fibras unidirecionais (MALLICK,1988).

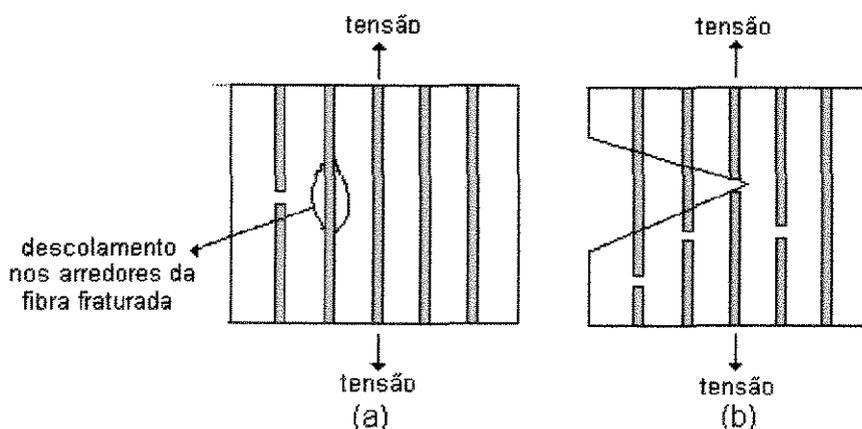


Figura 9: Representação esquemática do descolamento e “pull out” iniciados pela falha em uma das fibras (MALLICK,1988).

2.5.2) Interface: Molhabilidade de Superfícies e o Ângulo de Contato:

A natureza da interação fibra/matriz depende basicamente do grau de contato das superfícies na interface ou seja, da molhabilidade, e das forças coesivas na região, adesividade. Estes fatores são interdependentes pois, se não houver área de contato suficiente entre os componentes será difícil assegurar boa adesividade entre as fases. A molhabilidade de uma superfície depende por sua vez da energia superficial destas e da área superficial de contato (HAGE, 1989).

De acordo com Zisman, em 1964, compostos orgânicos de baixa energia de superfície espalham-se livremente em sólidos de alta energia de superfície, devido à diminuição da energia livre superficial total do sistema. Isto realmente acontece desde que não haja adsorção durante o contato do líquido com o sólido (ZISMAN, 1964).

A energia livre de superfície de polímeros é geralmente medida por uma grandeza chamada tensão superficial crítica do sólido (γ_c). Esta grandeza está diretamente ligada à presença de grupos polares na superfície e à simetria de distribuição de cargas, ou seja, os momentos de dipolo da superfície. Geralmente a molhabilidade em sólidos é estudada através do ângulo de contato (θ) de uma fase líquida num substrato sólido no equilíbrio.

O ângulo de contato (θ) de um líquido é considerado como o resultado do equilíbrio mecânico de uma gota deste líquido sobre uma superfície sólida, como demonstrado na Figura 5, que sofre a ação de três tensões superficiais na interface das fases líquido/vapor γ_{LV} , sólido/líquido γ_{SL} , e sólido/vapor γ_{SV} (ZISMAN, 1964) representado pela equação (9) de Young:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (9)$$

Observando-se a representação de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida, descrito na Figura 5, tem-se que:

- a) $\theta = 0^\circ \rightarrow$ há uma tendência espontânea de espalhamento do líquido sobre a superfície em que é exposto.
- b) $\theta = 90^\circ \rightarrow$ é considerado ângulo de contato limite para espalhamento do líquido sobre a superfície em que é exposto.
- c) $\theta = 180^\circ \rightarrow$ não há tendência ao contato entre as superfícies de ambos.

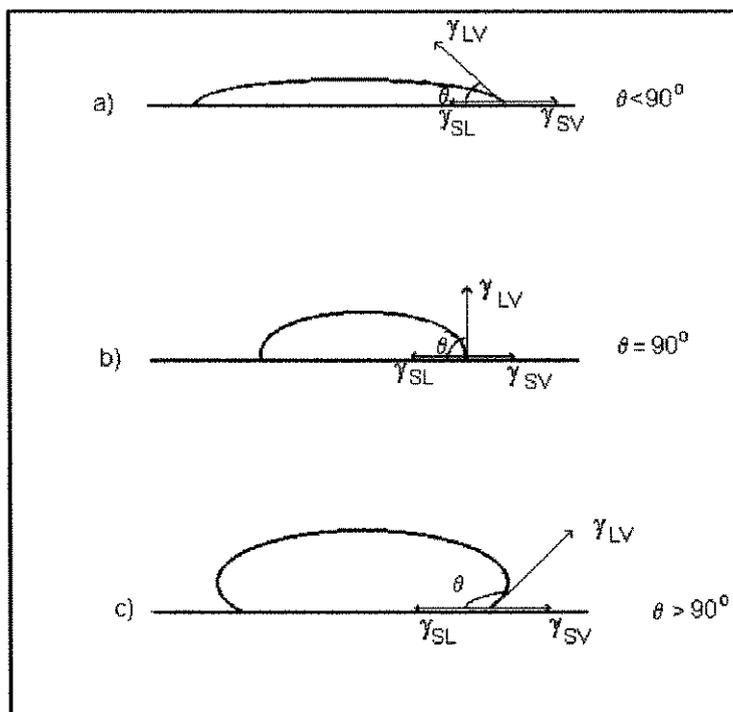


Figura 10: Representação de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida e das tensões que atuam no ponto de contato das três fases (ZISMAN, 1964).

O ângulo de contato dá uma noção da molhabilidade entre uma superfície sólida e um líquido, indicando os parâmetros superficiais para a medida; visto que a tendência do líquido de espalhar-se sobre uma superfície sólida é inversamente proporcional à θ , o ângulo de contato é uma medida inversa de molhabilidade.

Os parâmetros de molhabilidade, por sua vez, podem ser correlacionados com a energia de adesão através do trabalho de adesão (W_A); através da equação (10) de Young-Dupré :

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (10)$$

Da equação (10) pode-se afirmar que o trabalho de adesão sólido/líquido, ou seja, entre as fibras e a matriz, iguala ou supera as forças de coesão do líquido quando o ângulo de contato θ for igual a zero. Um líquido molha uma superfície sólida somente quando as forças de atração sólido/líquido igualam ou superam as forças de atração líquido/líquido.

A influência da fase sólida sobre o ângulo de contato pode ser representada por três fatores: a tensão superficial γ_{sv} , a rugosidade da superfície e a temperatura de molhabilidade.

A rugosidade macroscópica de uma superfície sólida é dada por um fator de rugosidade r , definido entre a razão da área real (que considera os poros da superfície) e a área geométrica (que considera a projeção planar da superfície) de acordo com equação (11):

$$r = \frac{\cos \theta^*}{\cos \theta} \quad (11)$$

onde: $\theta^* \rightarrow$ ângulo de contato aparente e $\theta \rightarrow$ ângulo de contato intrínseco da superfície real, (ZISMAN, 1964).

2.5.2.1) Determinação do Ângulo de Contato (θ):

O método utilizado para medida do ângulo de contato foi obtido através do conhecimento da geometria da gota sobre uma fibra. Este método foi inicialmente proposto por YAMAKI e KATAYAMA, em 1975, os quais utilizando a Teoria do Campo de Força Central de Laplace, calcularam a relação entre o ângulo de contato e as dimensões da gota para fibras sintéticas, que apresentam forma bem definida e circular. Os autores trabalharam com fibras de carbono, polietileno, PVC, policarbonato entre outras, com resina epóxi; calcularam o ângulo de contato pela teoria desenvolvida e obtiveram bons resultados.

TORRES e DA SILVA, em 1995, utilizaram a teoria proposta por YAMAKI e KATAYAMA para estudar a geometria de monofilamentos cuja seção é aproximadamente elíptica, que é o caso das fibras de sisal, mas que pode ser generalizada para fibras de seção qualquer. Assim, tomando um monofilamento de seção elíptica constante, negligenciando o efeito da gravidade e considerando que a forma da gota é simétrica ao eixo x ; tem-se que a diferença de pressão entre a fase líquida e gasosa (ΔP) é dada pela equação (12) de Laplace:

$$\Delta P = \gamma l v \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (12)$$

onde: γ_{lv} é tensão superficial líquido/gás; $1/R_1$ e $1/R_2$ são as curvaturas normais da superfície cujas curvas são perpendiculares umas as outras.

No entanto, para o cálculo dos raios de curvatura R_1 e R_2 para uma seção elíptica, TORRES e Da SILVA, em 1995, propuseram as seguintes considerações no desenvolvimento matemático [equação(13)] que estão representadas na Figura 11:

$$a/b = A(x)/B(x) = \alpha \text{ (constante)} \quad (13)$$

onde: a é o menor parâmetro da fibra de seção elíptica,

b é o maior parâmetro da fibra de seção elíptica,

$A(x)$ é o menor parâmetro da gota de seção elíptica,

$B(x)$ é o maior parâmetro da gota de seção elíptica .

α é a excentricidade da gota

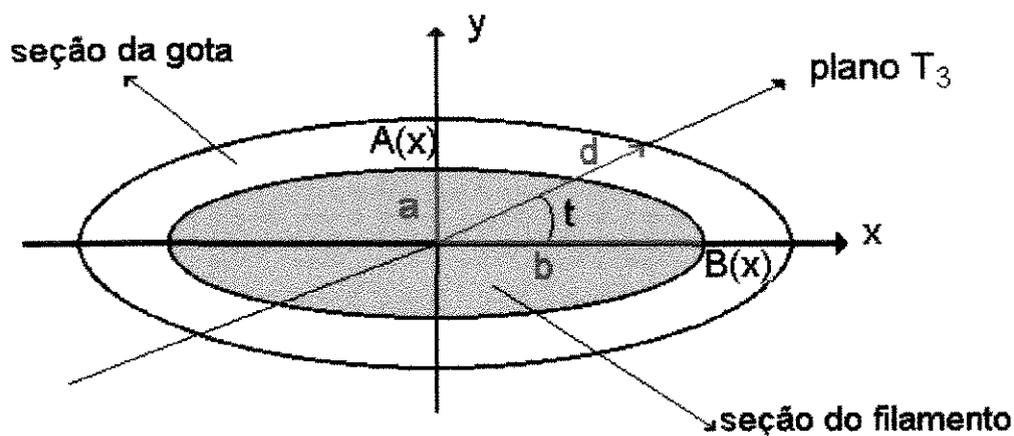


Figura 11: Representação da seção transversal da gota no filamento (fibra) em coordenadas cartesianas interceptadas pelo plano T_3 (TORRES e Da SILVA, 1995).

O desenvolvimento matemático para o cálculo dos raios de curvatura R_1 e R_2 no caso de geometria aproximadamente elíptica (TORRES e DA SILVA, 1995) se encontra no Anexo 1.

Assim, o desenvolvimento teórico resultou na equação (14) geral para determinação do ângulo de contato :

$$\frac{d^2 g}{dx^2} = -K \left[1 + \left(\frac{dg}{dx} \right)^2 \right]^{3/2} + \alpha^2 \left[1 + \left(\frac{dg}{dx} \right)^2 \right] / g \quad (14)$$

onde: g = distância entre superfície da gota e o eixo x , k = raio de curvatura e α = número que se atribui para o cálculo da curvatura (excentricidade).

A equação (14) não possui solução analítica, mas utiliza-se uma solução numérica feita por programa de computador. As condições de contorno deste problema são:

a) para $x = x_0$, então $y = g_0$ (distância entre a superfície da fibra e o eixo x),

b) para $x = x_i$ (i representa metade do comprimento da gota) então $y = g_1$ (distância entre a superfície da gota e o eixo x)

$$c) \left[\frac{dy}{dx} \right]_{x=x_i} = 0$$

Desta forma o eixo x é dividido em pequenos intervalos Δx . Os pontos divididos são $x_0, x_1, x_2, x_3, \dots, x_j$, e os correspondentes em y são $g_0, g_1, g_2, g_3, \dots, g_i$.

Assim tem-se:

$$d_i = d_{i-1} + \left(\frac{dg}{dx} \right)_{x=x_{i-1}} \Delta x \quad (15)$$

$$\left(\frac{dg}{dx} \right)_{x=x_i} = \left(\frac{dg}{dx} \right)_{x=x_{i-1}} + \left(\frac{d^2 g}{dx^2} \right)_{x=x_{i-1}} \Delta x \quad (16)$$

$$\left(\frac{d^2 g}{dx^2} \right)_{x=x_i} = -K \left\{ 1 + \left[\left(\frac{dg}{dx} \right)_{x=x_i} \right]^2 \right\}^{3/2} + \alpha^2 \left\{ 1 + \left[\left(\frac{dg}{dx} \right)_{x=x_i} \right]^2 \right\} / g \quad (17)$$

Das condições de contorno e das equações (15), (16) e (17) pode-se utilizar um programa em linguagem FORTRAN para determinar o ângulo de contato (θ) (TORRES e DA SILVA, 1995). O programa linguagem FORTRAN se encontra detalhado no Anexo 2.

2.5.3) Adesão Mecânica:

Este mecanismo consiste no entrelaçamento mecânico entre a superfície da fibra e a matriz. É necessário que estas se encaixem o melhor possível para que haja uma boa adesão. A resistência ao cisalhamento da interface e o mecanismo de extração de fibras da matriz "pull out", são influenciados pela adesão mecânica. Esta, é dependente da rugosidade superficial, pois quanto maior a rugosidade de uma superfície melhor será a adesão. Assim, tratamentos químicos de fibras que diminuem a rugosidade da superfície, favorecem a falha da interface por deficiência de adesão mecânica; além da influência das tensões geradas pela cura ou diferentes coeficientes de expansão térmica entre fibra e matriz, que propiciam este tipo de falha (COSTA e ELIAS, 1994).

3) PARTE EXPERIMENTAL:

3.1) Materiais Utilizados:

3.1.1) Fibra de Sisal

A fibra de sisal sem qualquer tratamento químico foi fornecida pela "INCOMAR Indústria e Comércio Marques Ltda", e utilizada como reforço na fabricação de compósitos poliméricos.

3.1.2) Resina Epóxi

A resina epóxi DER 332 com endurecedor DEH-24, que foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho como matriz para fabricação de compósitos, é fabricada pela Dow Química Cia., e foi fornecida pela "Divisão de Materiais do IAE/CTA. Algumas propriedades da resina epóxi, fornecidas pelo fabricante, são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Principais propriedades da resina epóxi:

| PROPRIEDADES | RESULTADOS |
|-----------------------|-----------------------|
| Resistência à tração | 82,0 MPa |
| Módulo em tração | 3,1 GPa |
| Deformação | 2,7% |
| Resistência em flexão | 108,0 MPa |
| Módulo em flexão | 2,8 GPa |
| Deformação | 3,5% |
| Massa específica | 1,4 g/cm ³ |

3.1.3) Outros Reagentes:

Soluções de NaOH 1%, 3% e 5%, foram preparadas utilizando-se hidróxido de sódio (em lentilhas) industrializado pela MERK S.A Indústrias Químicas.

Soluções de CH₃COOH 5% foram preparadas utilizando-se ácido acético glacial 100% da MERK S.A Indústrias Químicas.

Papel indicador Universal de pH 0-14 da COPAR Indústria e Comércio Ltda, foi utilizado para medir o pH.

3.2) Métodos:

3.2.1) Tratamento Químico Alcalino das Fibras de Sisal:

Inicialmente as fibras de sisal foram lavadas com água destilada a quente (100°C) por 1 hora. Após esta etapa, as fibras foram tratadas em soluções de NaOH 1%, 3% ou 5% em balão sob refluxo à temperatura de 100°C por 1 hora.

Após o término do tratamento alcalino, as fibras foram lavadas novamente com água destilada à temperatura ambiente e submetidas a solução de ácido acético 5% à frio por 15 minutos, para neutralização do pH.

Quando retiradas do ácido acético, as fibras foram extensivamente lavadas com água destilada até alcançar um pH entre 6 e 7, e secas em estufa à aproximadamente 100°C até total remoção da água e umidade aparente.

3.2.2) Determinação da Perda de Massa das Fibras de Sisal:

Na determinação de perda de massa das fibras de sisal causada pelo tratamento químico realizado, dividiu-se o experimento em três etapas descritas a seguir:

Etapa 1) lavagem com água destilada a 100°C por 1h, tratamento com hidróxido de sódio a 1, 3 ou 5% e posterior secagem em estufa a 100°C por 3 horas.

Etapa 2) inicialmente as fibras foram submetidas a parte inicial do tratamento: lavagem a 100°C por 1h com água destilada e secagem em estufa por 3 horas a 100°C.

Etapa 3) secagem em estufa a 100°C por 3 horas.

Os experimentos foram realizados em triplicata, utilizando-se cerca de 10,0g de fibras de sisal para 1,5L de hidróxido de sódio; as fibras secas foram pesadas antes e depois de cada etapa.

3.2.3) Espectroscopia na Região do Infravermelho de Múltipla Refletância Interna “MIR”:

Esta técnica baseia-se na análise da radiação infravermelha refletida na interface entre o prisma e a amostra. A radiação incidente propaga-se através do prisma sofrendo muitas reflexões consecutivas, por isso a técnica é chamada de reflexão interna múltipla (MIR: Multiple Internal Reflexion), representada na Figura 12:



Figura 12: Representação de Múltipla Reflexão Interna (COSTA, 1987).

A Espectroscopia na Região do Infravermelho “MIR” é usada para identificar amostras opacas e espessas que não podem ser caracterizadas pelo Infravermelho de Transmissão; também é utilizada para acompanhar mudanças relativas à superfície e caracterização de polímeros (COSTA, 1987).

Neste trabalho a técnica foi usada para identificar os grupos químicos superficiais da fibra e verificar as mudanças causadas pelo tratamento alcalino realizado. Os Espectros na Região do Infravermelho foram realizados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento “CPqD” da Telebrás num Nicolet Magna FTIR 550 com Transformada de Fourier, acoplando-se o dispositivo de Múltipla Refletância Interna (MIR) com cristal de KR5.

3.2.4) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é o método mais utilizado para estudar a morfologia de superfícies fraturadas, os motivos são:

a) fácil preparação da amostra,

- b) partes grossas da amostra podem ser utilizadas fornecendo boa resolução,
- c) alta intensidade de campo,
- d) fácil interpretação dos resultados.

O microscópio eletrônico é constituído de um canhão eletrônico, que é geralmente termoiônico, e algumas lentes condensadoras que tem a função de projetar em um feixe uma imagem reduzida da fonte, em um ponto bem determinado da amostra. Em cada ponto da amostra, o impacto do feixe provoca a reflexão de uma parte dos elétrons incidentes, a emissão de elétrons secundários, a emissão de raios X e de fótons de diferentes energias.

Os elétrons secundários são coletados em uma placa, gerando um sistema que regula a intensidade do feixe de elétrons de um tubo de raios catódicos. A varredura do feixe, neste tubo, é sincronizada com a varredura do feixe eletrônico sobre a amostra. Observa-se, na tela do tubo, uma imagem da porção de amostra que é varrida pelo feixe, na qual pontos claros da imagem correspondem a pontos da amostra que emitem alta intensidade de elétrons secundários e pontos escuros representam o inverso.

A microscopia eletrônica de materiais não condutores é possível somente, se a superfície for recoberta por uma película condutora; geralmente usa-se ouro ou uma liga de ouro-paládio (POLULIN, 1989).

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada na caracterização morfológica das superfícies sem e com tratamento das fibras de sisal e fraturadas do compósito, resultado dos testes mecânicos de tração e flexão. O microscópio eletrônico utilizado foi um Zeiss modelo DMS-950.

3.2.5) Ensaio Mecânico de Tração das Fibras de Sisal:

Os ensaios de tração foram realizados com a finalidade de estudar o comportamento em resistência a tração das fibras de sisal submetidas ao tratamento químico com diferentes porcentagens de hidróxido de sódio (NaOH) e comparar os resultados entre fibras de sisal tratadas e sem tratamento químico.

Nos ensaios de tração, em monofilamentos da fibra de sisal, foi utilizada a máquina de tração Instron, modelo 1130 e célula de carga de 50g, a velocidade de ensaio utilizada foi de 2,5 mm/min, de acordo com ASTM D-3379/75.

Na preparação dos corpos de prova para ensaios de tração em monofilamentos, as fibras foram colocadas em recortes de cartolina (Figura 13), com tamanho útil do corpo de prova de 2,5 cm. As fibras foram selecionadas ao acaso e retiradas com uma pinça de uma porção de fibras de sisal.

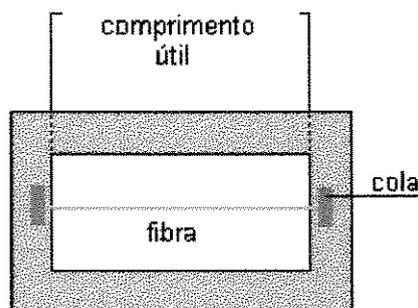


Figura 13 : Representação do corpo de prova para tração em monofilamento.

Para montagem dos corpos de prova, os monofilamentos foram fixados nos recortes de cartolina (cartão), através de cola de secagem rápida do tipo nitrocelulose da Aeobrás, com o cuidado de montar o monofilamento em perfeito alinhamento com o centro do cartão e evitar vestígios de cola ao longo do seu comprimento a fim de eliminar interferências nos resultados do ensaio. Os ensaios foram realizados somente 24h depois da montagem dos monofilamentos nos cartões, permitindo uma perfeita aderência entre a cola, o cartão e o monofilamento. Na realização dos ensaios o cartão com o monofilamento foi fixado através de garras de pressão na máquina de tração Instron. Uma vez fixado o cartão, as laterais da cartolina foram cortadas deixando somente o monofilamento como elo de ligação entre as garras, em seguida aplicou-se carga em tração da ordem de gramas até a ruptura do monofilamento, obtendo-se o gráfico característico de tensão x deformação, com o qual pode-se calcular a tensão e o módulo elástico utilizando-se as equações (18) e (19):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (18)$$

onde: σ é a tensão calculada (MPa), F é a carga de ruptura (N), A é a área (m^2).

O módulo elástico é dado pela equação (19):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (19)$$

onde: E é o módulo elástico (GPa) e ε é $(\Delta L/L_0)$, a deformação na direção do carregamento, com ΔL = deformação ocorrida no corpo de prova e L_0 = comprimento inicial do corpo de prova.

Foram ensaiados 50 corpos de prova por concentração de tratamento da fibra. Este número foi determinado em função de uma confiabilidade de resultados pré-fixada em 90% (DA SILVA,1981).

Para o cálculo da área das fibras ensaiadas foi necessário conhecer os diâmetros das mesmas; que foram rigorosamente medidos usando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do tipo Zeiss modelo DSM-950, sendo que os valores encontrados para os diâmetros, foram obtidos através de medidas na tela do microscópio e de medidas realizadas nas micrografias, como mostra a Figura 14.

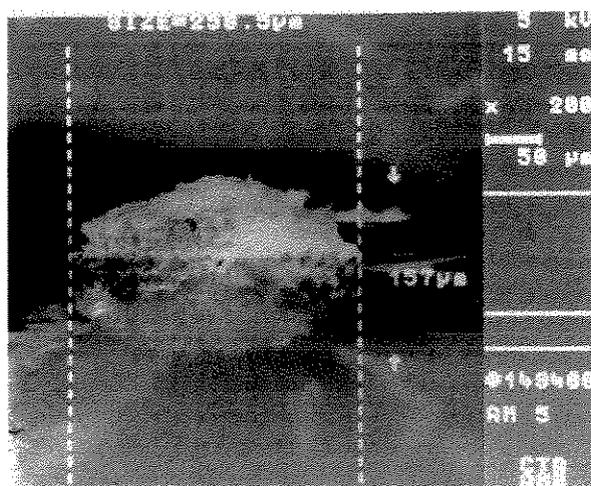


Figura 14: Micrografia da seção transversal da fibra de sisal.

3.2.6) Determinação do Ângulo de Contato: Molhabilidade

Utilizando-se a equação (14) do item 2.5.2.1, desenvolvida por TORRES e Da SILVA, em 1995, para estudar a geometria de gotas cuja seção é aproximadamente

elíptica (Figura 15) pode-se obter o ângulo de contato que a resina epóxi faz com as fibras de sisal sem e com tratamento químico, através do cálculo das condições de contorno (K e α) e do programa de computador em linguagem FORTRAN (descrito no Anexo 2), tendo em vista que a equação (14) não possui solução analítica.

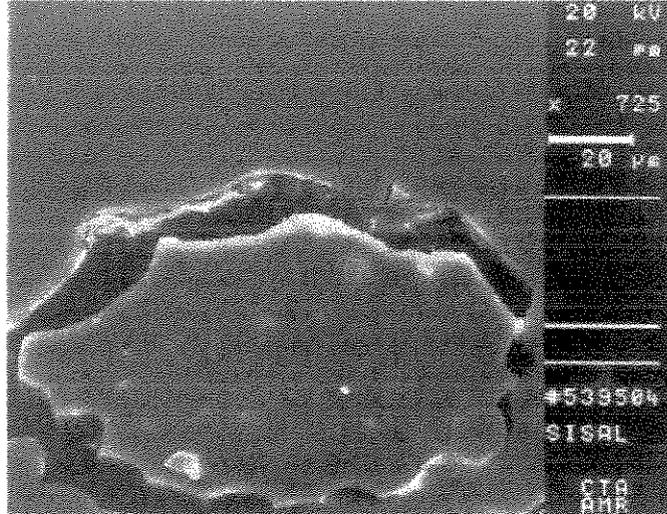


Figura 15: Micrografia da seção transversal da fibra de sisal: geometria aproximadamente elíptica.

Para o cálculo da condição de contorno K foi necessário considerar as dimensões da gota de resina epóxi sobre uma fibra de sisal com e sem tratamento químico.

Na realização da medida, foi utilizado Microscópio Ótico Zeiss Stemi SV 11 acoplado a um sistema fotográfico MC 80, uma única fibra de sisal foi posicionada no microscópio e com uma agulha espalhou-se a resina epóxi (sem endurecedor) sobre a fibra. Imediatamente, formavam-se gotas sobre a fibra e o sistema fotográfico acionado, e então as fotos foram tiradas, como mostra a Figura 16, sendo que para cada concentração de tratamento químico das fibras de sisal foi realizada uma foto e obteve-se um valor para L (comprimento da gota), g_1 (distância máxima entre o eixo x e a gota) e g_0 (distância entre o eixo x e a superfície da gota).

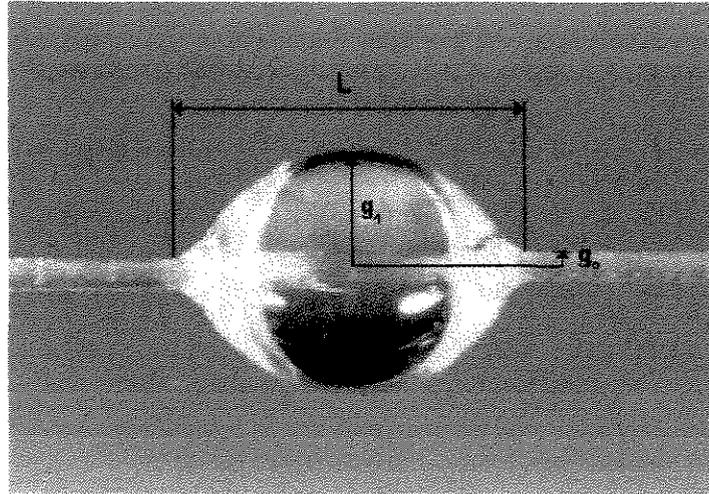


Figura 16: Micrografia de uma gota de resina epóxi sobre uma fibra de sisal sem tratamento químico (aumento de 40 x).

De acordo com ZEMANSKY e SEARS, em 1973, o cálculo de K foi feito utilizando-se a relação da equação (20).

$$K = \frac{\Delta P}{\gamma} = \frac{2}{g_1} \quad (20)$$

onde: $\Delta P = p - p_a$, ou seja, a diferença entre a pressão do líquido e pressão do ar; γ é a tensão superficial do líquido e g_1 é a distância entre o eixo x e a superfície da gota.

Já, a outra condição de contorno α , é calculada utilizando-se a equação (13) do item 2.5.2.1 (mostrada abaixo).

$$\alpha = \frac{a}{b} = \frac{A(x)}{B(x)}$$

onde: a é o menor parâmetro da fibra de seção elíptica (raio menor) e b é o maior parâmetro da fibra de seção elíptica (raio maior) (ver Figura 11, item 2.5.2.1); sendo que os raios utilizados no cálculo de α foram obtidos através dos diâmetros medidos das fibras de sisal com e sem tratamento químico, como demonstrado no item 3.2.5.

Foram calculadas as condições de contorno e os ângulos de contato para fibras sem tratamento e tratadas a 1, 3 e 5% de NaOH.

3.2.7) Moldagem do Compósito:

Para o preparo do laminado de fibra de sisal e resina epóxi são necessários os seguintes elementos :

- uma placa de metal lisa, limpa e com desmoldante,
- 100g resina epóxi preparada com 12g endurecedor (recomendação do fabricante),
- 100g de fibras secas,
- equipamento de vácuo,
- autoclave.

A quantidade de resina epóxi e fibras de sisal foi preestabelecida visando alcançar uma média de 53% de fibras no compósito.

A confecção do compósito foi feita de acordo com as seguintes etapas:

- 1) alinhou-se as fibras unidirecionalmente na placa previamente coberta com papel desmoldante,
- 2) impregnou-se as fibras com resina epóxi,
- 3) cobriu-se as fibras impregnadas com plástico perfurado, com a finalidade de escoar o excesso de resina perdido durante a cura,
- 4) tecido de nylon para absorver o excesso de resina que passa pelo plástico perfurado,
- 5) novamente tecido desmoldante e outra placa de metal para vedar o sistema.

Confeccionado o laminado, as placas foram parafusadas e levadas á autoclave, aplicou-se vácuo para evitar a formação de bolhas e retirar o excesso de resina, em seguida aplicou-se pressão de 550 KPa por 2 horas a 140°C (PARDINI,1990).

3.2.8) Determinação da Fração Volumétrica das Fibras no Compósito:

Em compósitos, as frações volumétricas podem ser calculada através de métodos experimentais ou durante o processo de obtenção. O método utilizado neste

trabalho para se determinar a fração volumétrica (CARLSSON e PIPES,1987) dos constituintes de um compósito é descrito a seguir:

- a) determinou-se os valores médios dos diâmetros dos filamentos através das medidas realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura do tipo Zeiss, modelo DSM-950 operado em 15 KV, da Divisão de Materiais do IAE/CTA.
- b) calculou-se a área, considerando cada filamento na sua forma elíptica ($A_f = \pi \cdot d_1 \cdot d_2$),
- c) distribuiu-se os filamentos, lado a lado ao longo de um dispositivo (semelhante à um pente), com a finalidade de manter sempre o mesmo espaçamento entre as fibras e favorecer a contagem do número de fibras utilizadas no compósito (n_f),
- d) mediu-se o comprimento das fibras utilizadas no compósito (L_f),
- e) determinou-se o volume do conjugado através da equação (21):

$$V_c = e_c \text{ (espessura)} \times L_c \text{ (largura)} \times C_c \text{ (comprimento)} \quad (21)$$

Após a medida de todos os parâmetros descritos acima, a fração volumétrica das fibras é dada pela equação (22) :

$$\%V_f = (n_f \cdot A_f \cdot L_f / e_c \cdot L_c \cdot C_c) \cdot 100 \quad (22)$$

onde: V_f = fração volumétrica de fibra e $L_f = C_c$

A fração volumétrica das fibras de sisal calculada para os compósitos de sisal sem e com tratamento químico com resina epóxi foi estimada em 53%.

3.2.9) Ensaio de Extração de Fibras da Matriz “Pull Out”:

A interface fibra/matriz tem um efeito pronunciado na performance mecânica e integridade estrutural do compósito durante a fratura. Estudos têm mostrado que quando uma matriz contém fibras de reforço, as energias são absorvidas pelos mecanismos de falha, tais como ruptura da matriz, descolamento da interface, fratura na fibra, extração de fibras da matriz, etc., dentre os quais o descolamento e o atrito contra o deslizamento da fibra durante a extração da matriz, promovem maior contribuição a tenacidade à fratura da maioria dos compósitos fibrosos com matrizes poliméricas ou cerâmicas. Muitas técnicas têm sido desenvolvidas para caracterizar as propriedades interfaciais e dentre essas a mais popular é o teste de “pull out” (KIM e col.,1991). O “pull out” é definido como o trabalho realizado contra atrito de deslizamento durante a extração das fibras a partir de uma matriz fraturada (KELLY,1970).

No ensaio de “pull out”, a matriz é colocada num molde com a forma de botão e a fibra é enterrada nesta matriz como mostra a Figura 17:



Figura 17: Representação do molde na forma de botão com comprimento crítico (L_c) e do “pull out” (YUSOMOYA e col,1990).

Depois da matriz curada, a fibra é tensionada até que seja extraída da matriz. A resistência interfacial fibra/matriz é medida pela força necessária para extrair a fibra da matriz. Se a fibra embebida na matriz tiver um comprimento maior que o comprimento crítico (L_c), a fibra quebrará antes de ser extraída da matriz. Quando o comprimento da fibra é (L_c), a resistência ao cisalhamento interfacial entre fibra e matriz é (τ), a resistência a tensão da fibra é (σ), o diâmetro da fibra é (d_f), e assumindo que a tensão de cisalhamento interfacial é uniforme (YUSOMUYA e col.,1990; KELLY,1970); tem-se a equação (23):

$$\frac{\pi \cdot d_f \cdot \sigma}{4} = \pi \cdot d_f \cdot L_c \cdot \tau \quad (23)$$

Simplificando, encontra-se a equação (24):

$$\tau = \frac{\sigma \cdot d_f}{4 \cdot L_c} \quad (24)$$

Sabendo que τ é constante durante o processo, o trabalho realizado durante a extração da fibra é dada pela equação (25):

$$Wp = \left(\frac{\tau \cdot \pi \cdot d_f}{2} \right) L_c \quad (25)$$

3.2.9.1) Preparação dos Corpos de Prova:

Nos ensaios de extração de fibras em monofilamentos para avaliação da interface das fibras de sisal tratadas e não tratadas e a matriz, foi utilizado um Instron modelo 1331 da Divisão de Materiais do IAE/CTA. Os ensaios foram realizados utilizando-se um suporte, mostrado na Figura 18, que foi adaptado à garra inferior da máquina de tração, com a finalidade de fixar os corpos de prova.

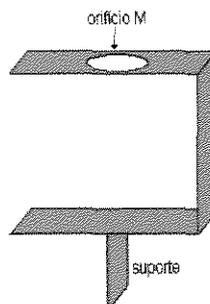


Figura 18: Desenho esquemático do suporte de ensaio de extração de fibras.

A adaptação do suporte à máquina de tração Instron, está ilustrada na Figura 19.

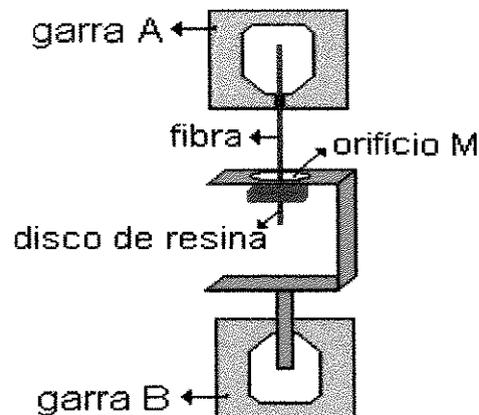


Figura 19: Representação do teste de “pull out”, mostrando o suporte preso as garras do Instron.

Na realização dos ensaios, a extremidade livre da fibra de sisal foi presa à garra superior A do Instron, e a outra extremidade do corpo de prova que continha o disco de resina com a fibra foi presa no dispositivo adaptado à garra inferior B do Instron. O corpo de prova foi preso de maneira que a fibra passou através do orifício “M” do dispositivo, procurando impedir interferências e para que a fibra estivesse em perfeito alinhamento com a garra superior A, e em seguida aplicou-se carga de tração da ordem de gramas até a extração completa da fibra do disco de resina. Os ensaios foram repetidos 5 vezes com fibras sem e com tratamento químico.

3.2.10) Ensaio Mecânico de Tração do Compósito:

Este ensaio mostra o comportamento do material quando é submetido a tensões, as quais tendem a separá-lo. Duas propriedades são medidas enquanto a amostra está sendo tracionada: tensão (σ) e módulo de elasticidade (E). A tensão é a resistência do corpo de prova em relação a sua área (MACDERMOTT, 1984), como mostra a equação (26):

$$\sigma = \frac{F}{b.d} \quad (26)$$

onde: σ é a resistência a tração (MPa), F é a carga máxima de ruptura (N), b é a largura do corpo de prova (mm) e d é a espessura do corpo de prova (mm).

No cálculo do módulo de elasticidade utilizou-se a seguinte equação (27):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (27)$$

onde: E é o módulo de elasticidade (GPa), σ é a resistência a tração (MPa), $\varepsilon = (\Delta L/L_0)$ é deformação na direção do carregamento, ΔL é a deformação ocorrida no corpo de prova e L_0 é o comprimento inicial do corpo de prova.

3.2.10.1) Preparação dos Corpos de Prova:

Os corpos de prova foram obtidos a partir dos compósitos fabricados em diferentes combinações dispostos unidirecionalmente e cortados nos tamanhos desejados, de acordo com a ASTM D 3039-76. Na preparação dos corpos de prova houve a necessidade da fixação de suportes "tabs" nas extremidades, com a finalidade de proteger a superfície do material de danos durante o ensaio. Os suportes utilizados foram de material compósito de fibra de vidro/epóxi e colados com um adesivo estrutural da Hysol. As dimensões dos suportes de 3,4 mm de espessura e 38 mm de comprimento e são mostradas na Figura 20:

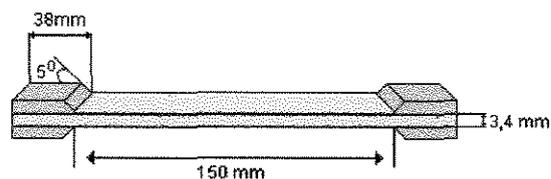


Figura 20: Representação dos corpos de prova para o teste de tração em compósitos.

Os ensaios de tração foram realizados, 5 vezes por cada tipo de compósito, no laboratório de Ensaio da Divisão de Materiais do IAE/CTA, através de uma máquina de tração Instron modelo 1331 com capacidade de 10 kN e com velocidade de ensaio de 2mm/min, de acordo com a norma ASTM D 3039-76.

3.2.11) Ensaio Mecânico de Flexão dos Compósitos:

Este teste consiste em aplicar uma carga no centro da amostra, que está suportada por dois apoios, apenas pelas pontas, na aparelho de ensaio. Módulo de flexão e resistência à flexão são parâmetros determinados por este teste. O primeiro relaciona-se com a rigidez e o segundo com a resistência a envergadura da amostra e a força necessária para quebrar a amostra (MACDERMOTT, 1984).

A tensão máxima aplicada é dada pela equação (28):

$$\sigma = \frac{3.Q.L}{2.b.d^2} \quad (28)$$

onde: σ é a tensão medida (Mpa); Q é a carga aplicada (N); b é a largura da seção do corpo de prova; d é a espessura da seção do corpo de prova; L é a distância entre os dois apoios da dispositivo de ensaio .

A deformação máxima é dada pela equação (29):

$$\varepsilon = \left(\frac{6.D.d}{L^2} \right).100 \quad (29)$$

onde: ε é a deformação (%), D é a deflexão no centro dos apoios (mm), d é a espessura do corpo de prova , L distância entre os apoios do dispositivo de ensaio (mm).

O módulo de elasticidade E (MPa) é dado pela equação (29):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (29)$$

3.2.11.1) Preparação dos Corpos de Prova:

Os corpos de prova foram obtidos a partir dos compósitos fabricados com fibra tratada e não tratada e cortados no tamanho desejado. As dimensões dos corpos de prova estão ilustradas na Figura 21.

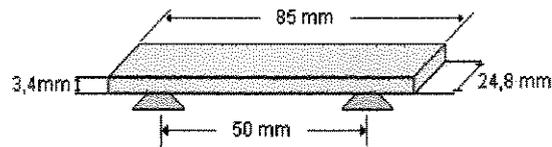


Figura 21: Representação dos corpos de prova para ensaio de flexão.

Os ensaios em flexão foram repetidos 5 vezes por tipo de compósito, sendo realizados no Laboratório de Ensaios da Divisão de Materiais do IAE/CTA, através de uma máquina Instron modelo 1331, com velocidade de ensaio de 1,5 mm/min., conforme a norma ASTM D 790-86 método I (3 pontos).

3.12) Análise de Fraturas:

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM: "Scanning Eletron Microscopy") cujos princípios foram descritos em 3.2.4 foi utilizada para analisar as fraturas dos corpos de prova nos testes de tração e flexão e verificar o efeito do tratamento químico das fibras na interface fibra/matriz.

4) RESULTADOS E DISCUSSÕES:

4.1) Tratamento Químico Alcalino das Fibras de Sisal:

O tratamento químico realizado nas fibras de sisal objetivou melhorar as características adesivas da fibra, afim de possibilitar um aumento na molhabilidade da fibra pela resina e, portanto melhorar as propriedades mecânicas do compósito. Afim de atingir estes objetivos se fazia necessário retirar da superfície da fibra alguns resíduos da folha deixados durante a desfibragem, graxas e ceras inerentes a constituição natural e ao manuseio das mesmas, além de retirar parcialmente a lignina existente na superfície da fibra, facilitando o molhamento e a aderência da resina na fibra. A Figura 22 mostra a superfície da fibra de sisal sem qualquer tratamento químico, observa-se existência de uma camada superficial que recobre e forma elevações na superfície das fibras, que é melhor observada na ampliação da foto mostrada na Figura 23.

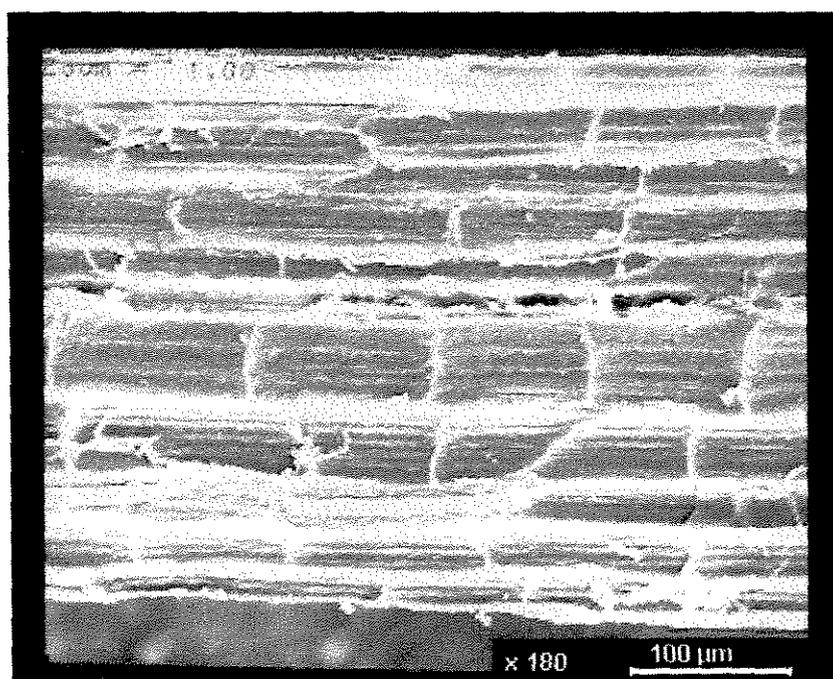


Figura 22: Micrografia da superfície da fibra de sisal sem tratamento.

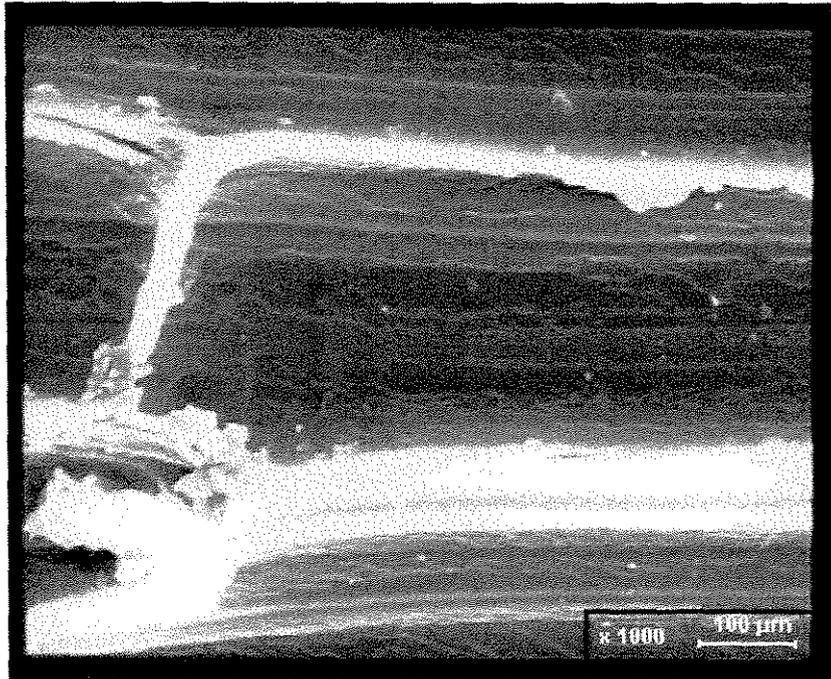


Figura 23: Micrografia da superfície de uma fibras de sisal sem tratamento químico.

A solubilidade de lignina, ceras e graxas sem causar nenhum dano a estrutura física da fibra foram fatores que influenciaram a escolha do tratamento com hidróxido de sódio. Os resultados causados pelo tratamento alcalino das fibras de sisal são mostrados nas Figuras 24 e 25 e no decorrer das discussões das análises e testes mecânicos realizados na fibra e no compósito.

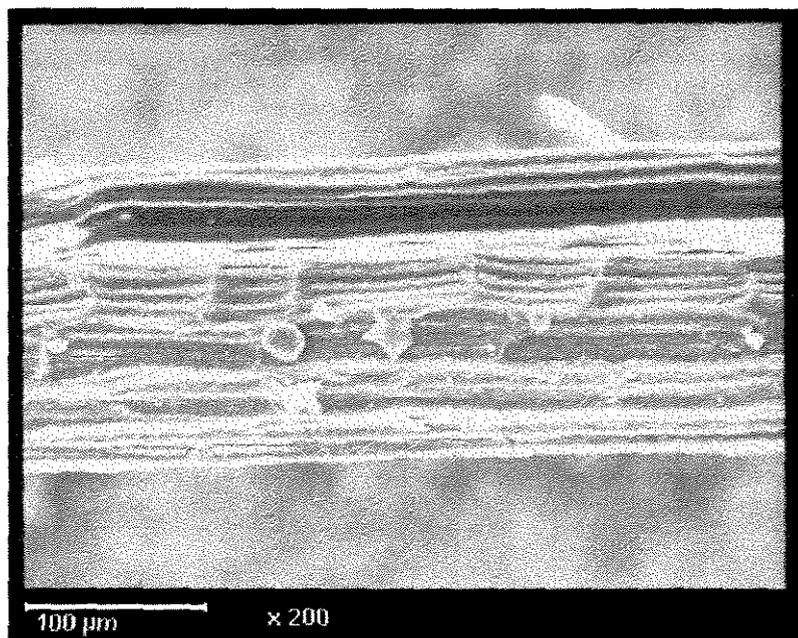


Figura 24: Micrografia da superfície da fibra de sisal tratada com NaOH 3%.

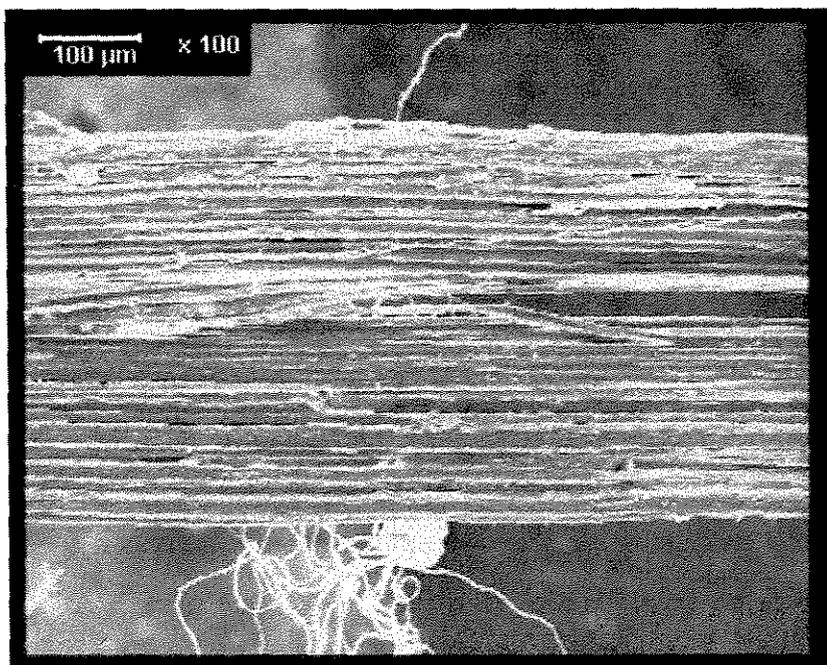


Figura 25: Micrografia da superfície da fibra de sisal tratada com NaOH 5%.

Comparando-se as micrografias das Figuras 22, 24 e 25 observa-se nitidamente as mudanças superficiais causadas pelo tratamento químico. As elevações da superfície (Figura 22) diminuíram consideravelmente pelo tratamento com NaOH 3% (Figura 24) até desaparecerem pelo tratamento com NaOH 5% como mostra a Figura 25, na qual pode-se observar com clareza as microfibrilas, que constituem as fibras de sisal.

4.2) Determinação da Perda de Massa das Fibras de Sisal:

Os resultados experimentais para determinação da perda de massa das fibras de sisal causadas pelo tratamento químico alcalino, de acordo com as etapas pré-estabelecidas no item 3.2.2, são mostrados na Tabela 6.

Durante o tratamento químico um forte indicador da retirada de substâncias da fibra foi a coloração da solução alcalina, inicialmente incolor e que após o tratamento apresenta-se de cor marrom claro. Observou-se que com o aumento da concentração da solução alcalina, mais escura apresentava-se a solução posterior ao tratamento, o que concorda com os dados de perda de massa apresentados a seguir.

Tabela 6: Valores médios e respectivos desvios padrão das porcentagens de perda de massa das fibras de sisal devido as etapas do tratamento químico:

| PERDA DE MASSA MÉDIA (%) | DESVIO PADRÃO | |
|--------------------------|---------------|-----------------------------------|
| 24,9 | 9,8 | etapa 1: 1% NaOH |
| 27,8 | 7,5 | etapa 1: 3% NaOH |
| 43,8 | 5,7 | etapa 1: 5% NaOH |
| 12,4 | 5,4 | etapa 2: água destilada e secagem |
| 8,1 | 0,8 | etapa 3: secagem |

Observou-se que com o aumento da concentração de hidróxido de sódio na etapa 1 do tratamento aumenta a porcentagem de massa perdida pela fibra de sisal, possivelmente pela perda de lignina (SANTOS,1994) e hemicelulose (DANIEL,1985). Na etapa 2, foi feito tratamento somente com água destilada a 100°C por 1h e a secagem foi feita em estufa a 100°C por 3h, observa-se uma perda de massa que em parte poderia ser atribuída a solubilização de pectina pela água (BEMILLER,1985) e em parte pela posterior perda de água (umidade) durante a secagem, que foi observada também na etapa 3. Os resultados observados neste experimento concordaram com os resultados obtidos nos testes de tração e com a espectroscopia.

4.3) Espectroscopia na Região do Infravermelho de Múltipla Refletância Interna "MIR":

Os espectros na região do Infravermelho obtidos utilizando-se Múltipla Refletância Interna "MIR" são mostrados nas Figuras 26 e 27. As curvas dos espectros do sisal com e sem tratamento foram sobrepostas e os espectros ampliados para melhor interpretação das picos de absorção.

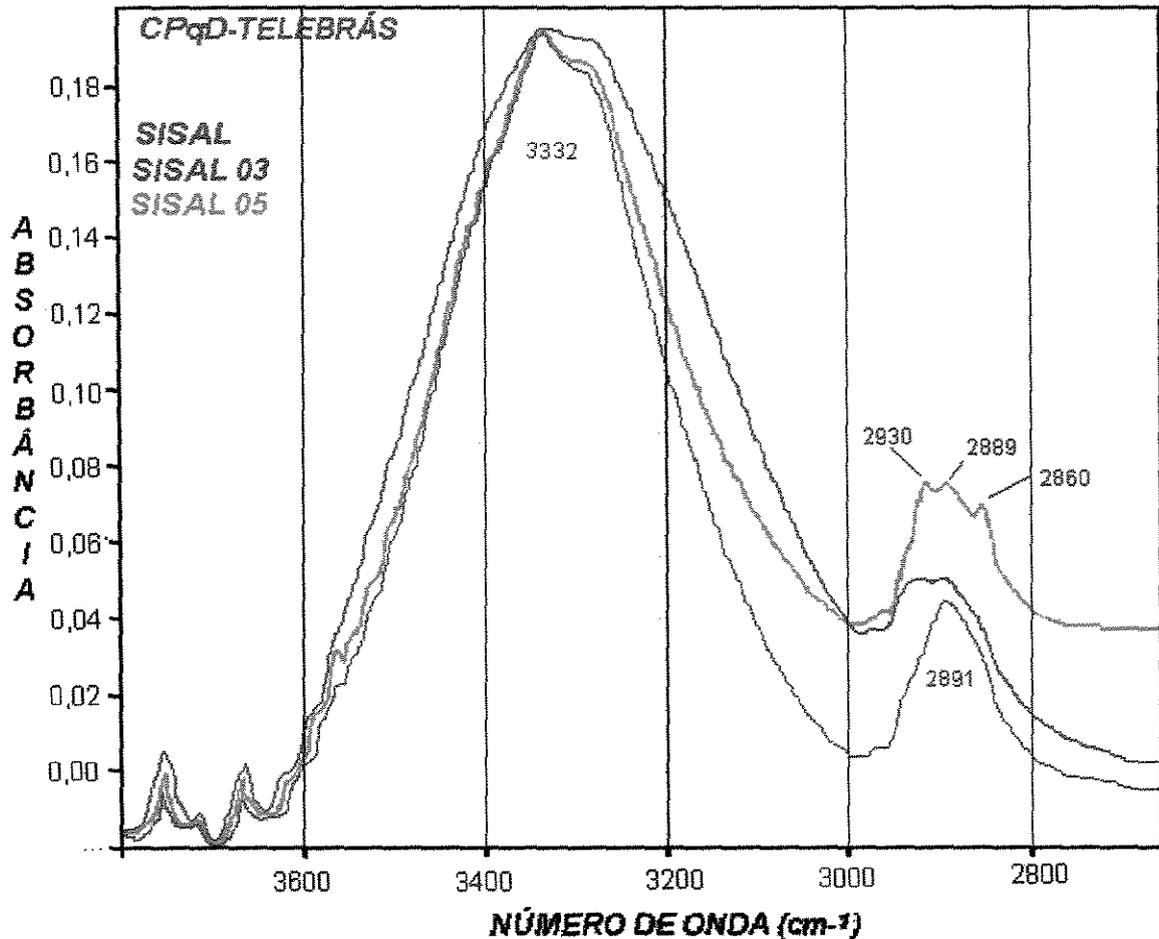


Figura 26: Espectro de absorção na região do infravermelho de 3800 a 2600 cm^{-1} das fibras de sisal sem e com tratamento químico.

As curvas da Figura 26 mostram uma forte banda de absorção na região entre 3600 e 3200 cm^{-1} que é característica ao estiramento do grupo hidroxila $\nu(\text{OH})$. Esse grupo se encontra em praticamente todas as substâncias que constituem a fibra de sisal, tais como celulose, lignina, hemicelulose, pectina e nas moléculas de água presentes na fibras. Sendo assim, esta banda pode ser interpretada como uma somatória de todas as absorções do grupo hidroxila presente nos constituintes do sisal. As fracas bandas de absorção em 2930, 2891, 2889 e 2860 são características do estiramento e deformação de grupos metila, $\nu(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{CH}_2)$ respectivamente, que também fazem parte de todos os componentes da fibra (KEIGHLEY, 1976).

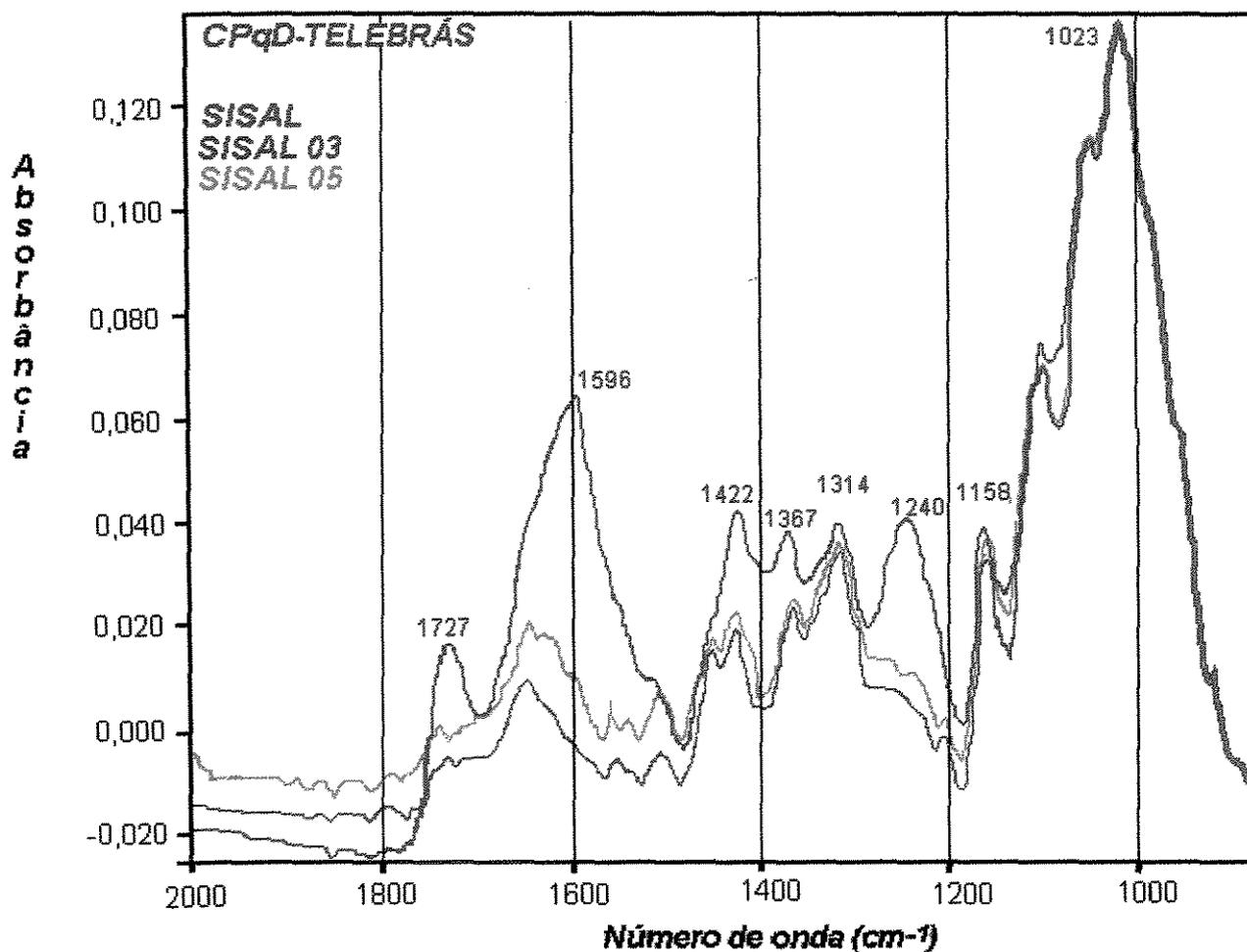


Figura 27: Espectro de absorção na região do infravermelho de 2000 a 900 cm⁻¹ do sisal sem e com tratamento químico.

Analisando-se na Figura 27, a curva referente ao sisal sem tratamento (cor vermelha), observa-se a presença de várias bandas de absorção, que foram atribuídas em grande parte à presença de lignina, que é uma substância amorfa de estrutura complexa que varia de acordo com sua origem, por exemplo: madeira ou folhas de plantas. Em geral, a lignina é considerada um composto polifenólico que ainda contém em sua estrutura os grupos éter ($R-O-R_1$) e acetato ($RCOOR_1$), sendo provavelmente R e $R_1 \equiv$ metil, aril ou fenol, isopropil e outros hidrocarbonetos (SANTOS, 1994). A análise das bandas da curva para sisal sem tratamento é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6: Análise comparativa das bandas de absorção (cm^{-1}) experimentais e encontradas na literatura na região do infravermelho para o sisal ^{1,2,3} :

| BANDAS EXPERIMENTAIS (cm^{-1}) | BANDAS ENCONTRADAS NA LITERATURA (cm^{-1}) | ATRIBUIÇÃO |
|---|---|---|
| 1727 | 1730 - 1715 | $\nu(\text{C}=\text{O})$ de acetato do tipo Ar-COO-R |
| 1596 | 1598 | $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático em fenóis |
| 1422 | 1420 | vibrações do esqueleto aromático em ligninas |
| 1367 | 1370 - 1320 | $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\delta(\text{OH})$ em fenóis |
| 1240 | 1260 - 1220 | $\delta(\text{OH})$ em fenóis |
| 1158 | 1200 - 1160 | $\nu(\text{C}-\text{O})$ em fenóis |
| 1023 | 1030 | $\delta(\text{Ar}-\text{CH})$ no plano e $\delta(\text{C}-\text{O})$ em álcoois primários |

1 (SANTOS,1994)

2 (KEIGHLEY,1976)

3 (SZYMANSKI,1976)

Portanto, pode-se caracterizar a presença de grupos fenólicos e acetatos que somente estão presentes na estrutura da lignina, confirmando que a mesma está presente na superfície da fibra. Analisando-se uma diminuição dos picos em 1727, 1596, 1422, 1367 e 1240 cm^{-1} para as curvas do sisal tratado 3 e 5%, nas quais observa-se uma diminuição da quantidade de lignina na superfície da fibra. Assim, pode-se dizer que o tratamento químico com NaOH 5% realizado nas fibras de sisal retirou graxas, ceras e principalmente lignina da superfície das fibras.

4.4) Ensaio Mecânico de Tração das Fibras de Sisal:

Os resultados de resistência a tração e módulo elástico obtidos nos ensaios de tração e os diâmetros das fibras de sisal utilizadas nos testes são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores médios experimentais de resistência a tração (σ), módulo elástico (E) e diâmetros (d) das fibras de sisal sem e com tratamento químico:

| $\bar{\sigma}$ (MPa) | \bar{E} (GPa) | \bar{d}_2 (μm) | \bar{d}_1 (μm) | TRATAMENTO (% NaOH) |
|----------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| 344,0 \pm 42,0 | 21,0 \pm 4,0 | 115,0 \pm 15,0 | 196,0 \pm 22,0 | 0 |
| 340,0 \pm 45,0 | 20,0 \pm 6,0 | 128,0 \pm 16,0 | 211,0 \pm 25,0 | 1 |
| 308,0 \pm 38,0 | 18,0 \pm 3,0 | 131,0 \pm 12,0 | 221,0 \pm 24,0 | 3 |
| 302,0 \pm 35,0 | 19,0 \pm 2,0 | 118,0 \pm 10,0 | 194,0 \pm 18,0 | 5 |

onde: d_1 é diâmetro maior e d_2 é o diâmetro menor encontrados nas fibras utilizadas no ensaio.

Analisando-se os valores experimentais constata-se uma diminuição nas propriedades de resistência a tração de 12,2% entre a fibra sem tratamento e tratada a 5%; já o módulo elástico sofreu uma diminuição de 14,2% entre a fibra sem tratamento e tratada a 3%. Observa-se também que a fibra apresenta uma variação considerável entre os diâmetros maiores e menores, isto deve-se a origem natural das mesmas. Atribuiu-se a queda nas propriedades de resistência e módulo elástico em tração, à perda de substâncias solúveis em álcali, como hemicelulose e lignina; o que foi confirmado pelas micrografias mostradas no item 3.2.1 e as análises espectroscópicas na região do infravermelho discutidas anteriormente.

4.5) Determinação do Ângulo de Contato: Molhabilidade

Os parâmetros g_0 , g_1 e α calculados, e os ângulos de contato obtidos através do programa FORTRAN são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores dos ângulos de contato entre a resina epóxi e as fibras de sisal sem e com tratamentos químicos.

| TRATAMENTO QUÍMICO (% NaOH) | LARGURA L ($m \times 10^{-2}$) | PARÂMETRO g_0 ($m \times 10^{-2}$) | PARÂMETRO g_1 ($m \times 10^{-2}$) | PARÂMETRO $(a/b) = \alpha$ ($\alpha \times 10^{-2}$) | ÂNGULO DE CONTATO (θ) |
|-----------------------------|----------------------------------|--|--|--|--------------------------------|
| 0 | 55,0 | 2,9 | 20,0 | 58,4 | 47° |
| 1 | 58,0 | 3,0 | 22,0 | 60,7 | 45° |
| 3 | 57,0 | 3,0 | 20,0 | 59,2 | 41° |
| 5 | 58,0 | 2,9 | 18,0 | 60,8 | 37° |

O tratamento químico alcalino realizado nas fibras de sisal diminuiu o ângulo de contato entre a resina e a fibra, ou seja, aumentou a molhabilidade da fibra pela resina. Com visto anteriormente nas Figuras 22, 23 e 24 do item 3.2.1, o tratamento reduz a quantidade de lignina presente na superfície das fibras, deixando as fibrilas que constituem a fibra expostas, resultando numa melhor molhabilidade na interface e, portanto melhorando adesão fibra matriz como pode ser visto nas Figuras 28, 29 e 30.

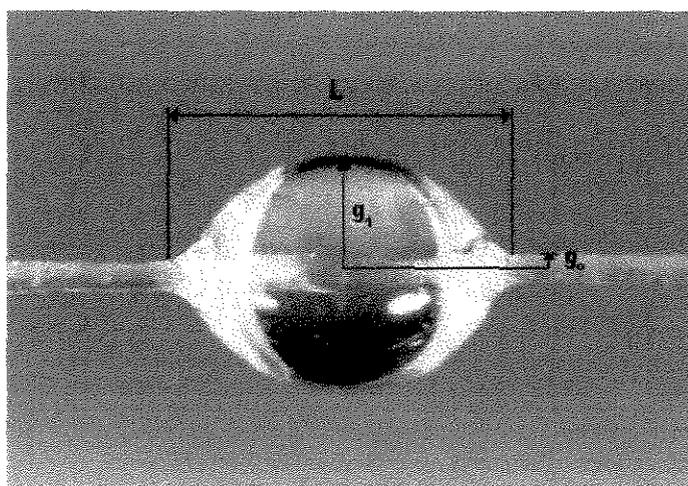


Figura 28: Micrografia de uma gota de resina epóxi sobre uma fibra de sisal sem tratamento químico (aumento: 40 x).

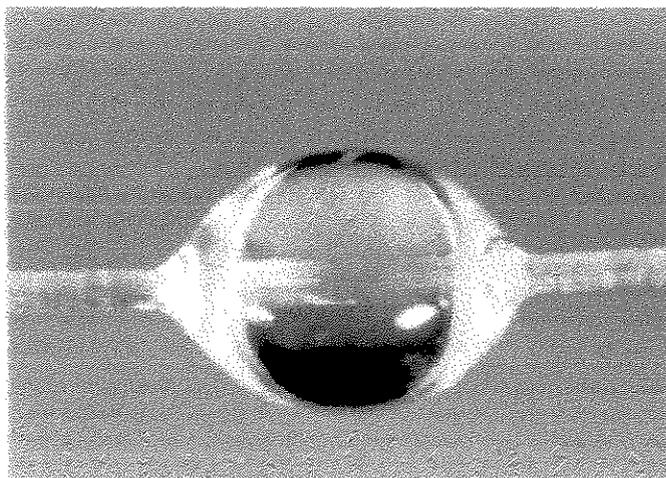


Figura 29: Micrografia de uma gota de resina epóxi sobre uma fibra de sisal tratada com NaOH 3% (aumento 40 x).

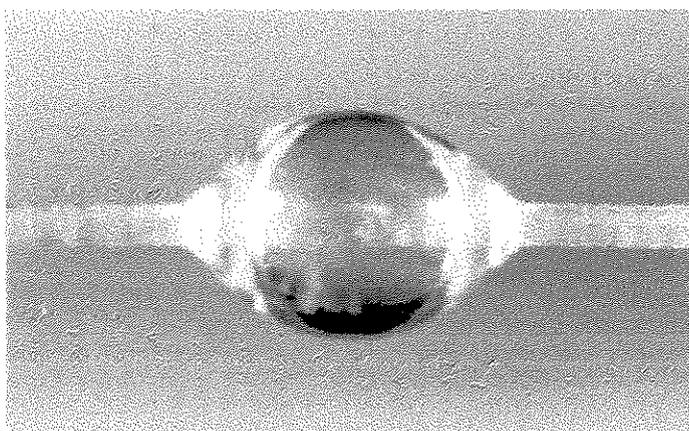


Figura 30: Micrografia de uma gota de resina epóxi sobre uma fibra de sisal tratada com NaOH 5% (aumento 40 x).

4.6) Ensaio de Extração da Fibra da Matriz "Pull Out":

Os resultados obtidos nos testes de "pull out" com as fibras sem e com tratamento a 1, 3 e 5% são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores de trabalho de “pull out” experimental (médio) e teórico para as fibras de sisal sem e com tratamento químico:

| TRATAMENTO QUÍMICO (% NaOH) | TRABALHO DE “PULL OUT” MÉDIO EXPERIMENTAL $W_e(\text{exp}) \times 10^{-4} \text{ J}$ | TRABALHO DE “PULL OUT” TEÓRICO $W_e(\text{teo}) \times 10^{-4} \text{ J}$ |
|--------------------------------|--|---|
| 0 | $73,8 \pm 8,1$ | 97,7 |
| 1 | $78,1 \pm 6,2$ | 97,7 |
| 3 | $93,6 \pm 8,2$ | 97,7 |
| 5 | $95,8 \pm 6,8$ | 97,7 |

Analisando-se os resultados, observa-se que com o aumento da concentração de NaOH no tratamento químico o trabalho de “pull out” experimental aumentou, até aproximar-se do valor teórico para a fibra tratada com NaOH 5%. Esse comportamento deve-se ao aumento da resistência interfacial fibra/matriz, ou seja, o tratamento químico provocou uma melhor adesão na interface fibra/matriz, com a interface mais forte foi necessário aplicar uma tensão mais alta para extrair as fibras da matriz e, portanto observou-se um aumento no trabalho de “pull out” experimental. Já, o trabalho de “pull out” das fibras sem tratamento químico foi 30% menor que o trabalho teórico, demonstrando uma adesão pobre na interface fibra/matriz (Figura 31).

O trabalho de “pull out” teórico é calculado utilizando-se a resistência ao cisalhamento da resina epóxi, para tanto utiliza-se o valor de resistência a tração da resina ($\sigma = 82,0 \text{ MPa}$) na equação 25, mostrada no item 3.2.9. Este valor mostra o trabalho de “pull out” para uma fibra que necessita de uma tensão alta, tanto quanto da resina, para ser extraída da matriz; demonstrando ter uma interface forte. Observa-se que o teste de “pull out” realizado com a fibra tratada com NaOH 5%, obteve o trabalho experimental mais próximo do teórico; confirmando que o tratamento químico realizado na fibra promoveu um aumento na resistência ao cisalhamento na interface fibra/matriz.

A Figura 31 mostra a pouca adesão da resina epóxi e da fibra de sisal sem tratamento químico para o compósito sisal/epóxi, evidenciando a interface fraca, com o tratamento químico observou-se um aumento na molhabilidade da fibra pela resina epóxi, que resultou numa ótima adesão interfacial observada na Figura 32.

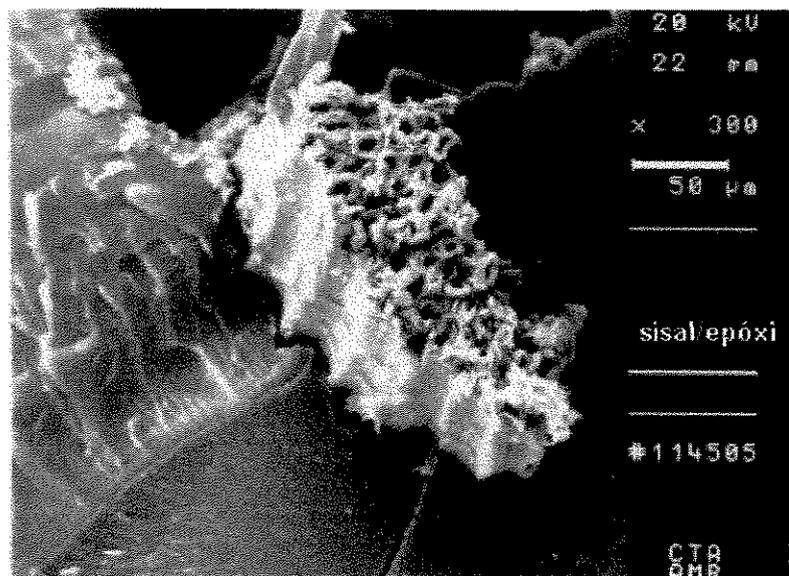


Figura 31: Micrografia do compósito sisal/epóxi com fibras de sisal sem tratamento químico.

A Figura 32 mostra a boa adesão interfacial entre a fibra e a matriz no compósito sisal/ epóxi com as fibras de sisal tratadas com NaOH 5%.

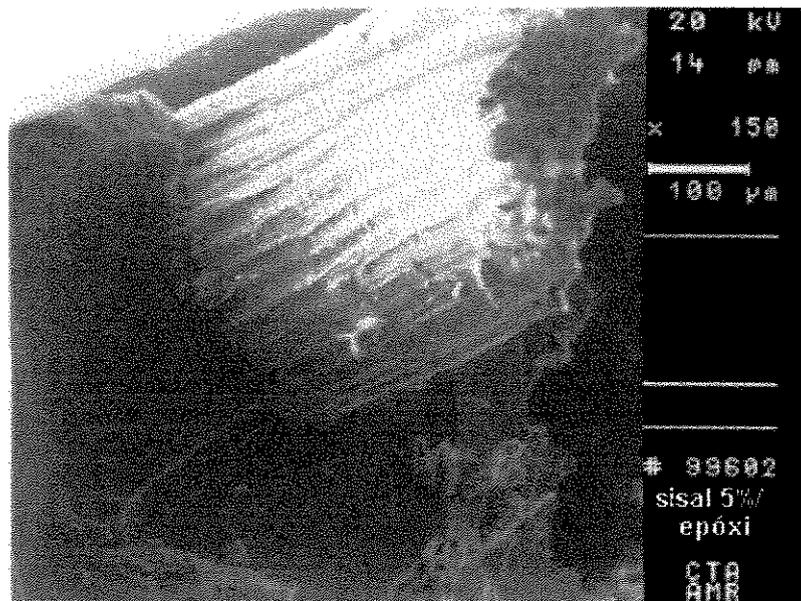


Figura 32: Micrografia do compósito sisal/epóxi com as fibras tratadas com NaOH 5%.

4.7) Ensaio Mecânico de Tração dos Compósitos:

Os resultados obtidos nos ensaios de tração de compósitos com sisal tratado e sem tratamento e resina epóxi mostraram um aumento da resistência a tração e módulo elástico com o aumento da concentração de hidróxido de sódio do tratamento utilizado (Tabela 10).

Tabela 10: Valores experimentais médios de resistência a tração e módulo elástico, e deformação dos compósitos sisal sem e com tratamento/epóxi:

| TRATAMENTO QUÍMICO (% NaOH) | COMPÓSITO $\bar{\sigma}$ (MPa) | COMPÓSITO \bar{E} (GPa) | COMPÓSITO ε (%) |
|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 0 | 103,4 ± 15,1 | 3,3 ± 0,6 | 3,1 ± 0,1 |
| 1 | 106,8 ± 18,3 | 3,5 ± 0,9 | 3,1 ± 0,3 |
| 3 | 124,5 ± 20,2 | 4,0 ± 0,7 | 3,0 ± 0,1 |
| 5 | 132,8 ± 20,1 | 4,3 ± 0,6 | 3,0 ± 0,1 |

O aumento na resistência a tração e módulo elástico foram atribuídos a uma melhora na adesão interfacial causada pelo tratamento químico realizado nas fibras de sisal, e que pode ser evidenciado analisando as Figuras 33, 34 e 35.

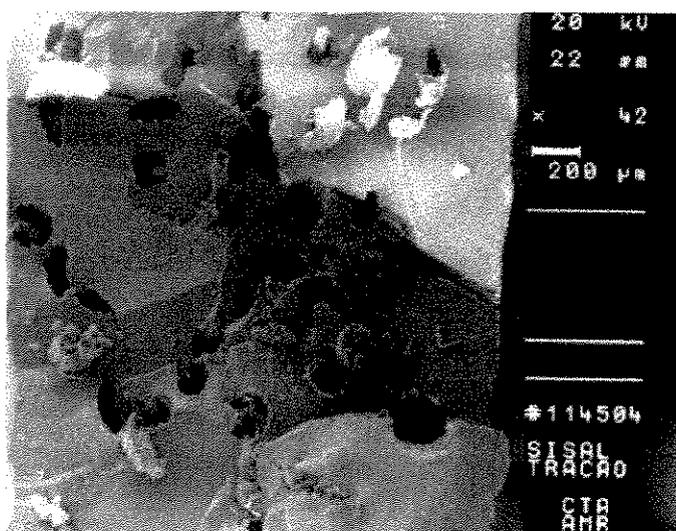


Figura 33: Micrografia da fratura do compósito sisal/epóxi com as fibras sem tratamento químico.

A Figura 33 mostra o aspecto da fratura no teste de tração do compósito sisal/epóxi com as fibras sem tratamento químico. Observa-se uma grande quantidade de “pull out”, conseqüência da pouca adesão na interface fibra/matriz (interface fraca). Com o tratamento químico, ocorreu um aumento da molhabilidade da fibra pela resina, possibilitando uma maior aderência e portanto uma diminuição da quantidade de “pull out”, como mostram as Figura 34 e 35.

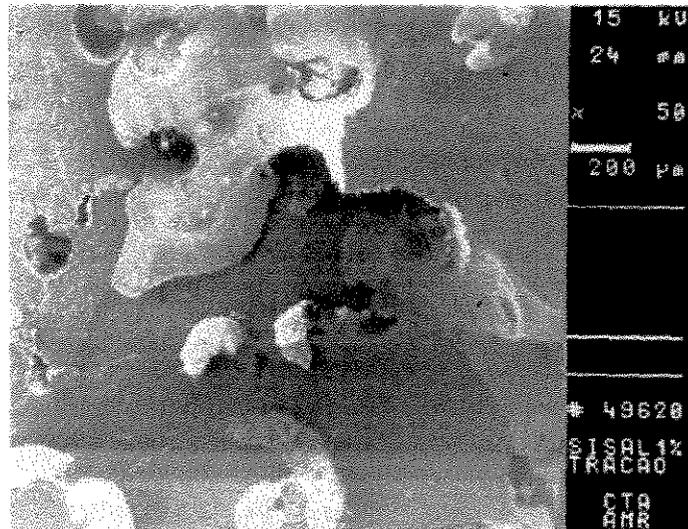


Figura 34: Micrografia da fratura do compósito sisal/epóxi com as fibras de sisal tratadas com NaOH 1%.

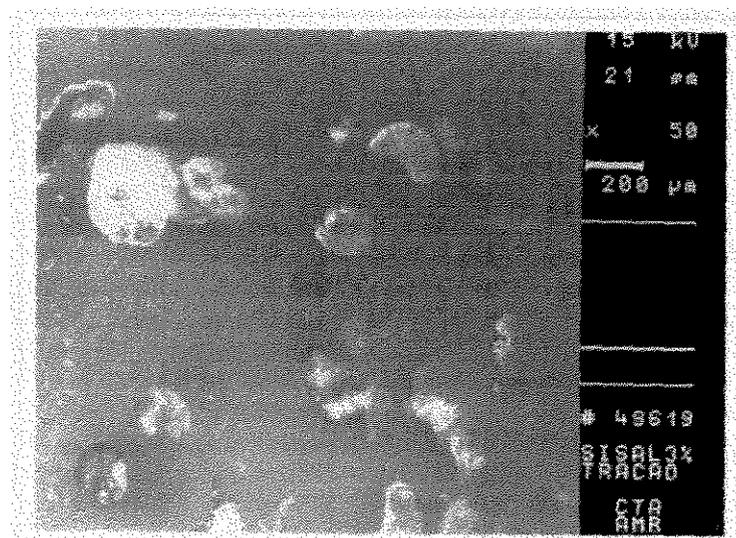


Figura 35: Micrografia da fratura do compósito sisal/epóxi com as fibras de sisal tratadas com NaOH 3%.

Apesar do aumento da resistência a tração do compósito com o aumento da concentração de hidróxido de sódio no tratamento químico, verificada nos testes de tração, estes valores apresentam-se abaixo dos valores de resistência a tração teóricos, calculados através da Lei das Misturas [equação (7) do item 2.4.1], como mostra a Tabela 11.

Tabela 11: Valores de resistência a tração experimentais e teóricos para os compósitos com fibras tratadas e sem tratamento químico:

| TRATAMENTO QUÍMICO (% NaOH) | FIBRAS DE SISAL σ (MPa) experimental. | RESINA EPÓXI σ (MPa) teórico | COMPÓSITO σ (MPa) experimental | COMPÓSITO σ (MPa) teórico |
|-----------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| 0 | 344,0 | 82,0 | 103,4 | 220,0 |
| 1 | 340,0 | 82,0 | 106,8 | 218,0 |
| 3 | 308,0 | 82,0 | 124,4 | 201,0 |
| 5 | 302,0 | 82,0 | 132,8 | 198,0 |

Analisando-se a Tabela 11, observa-se uma diferença entre a resistência a tração experimental e teórica de 53% no compósito com fibras de sisal sem tratamento químico e para o compósito com fibras de sisal tratadas com NaOH 5% a diferença é de 33%. A diminuição na diferença entre esses valores se deve ao aumento da adesão interfacial proporcionada pelo tratamento. Apesar disso, os valores experimentais ainda apresentam-se abaixo do valor teórico, devido a falhas durante a confecção dos compósitos. A Lei das Misturas prevê várias considerações, tais como: fibras uniformemente distribuídas na matriz, fibras e matriz perfeitamente ligadas entre si, matriz livres de vazios (bolhas), o compósito está livre de tensões residuais e fibras e matriz comportando-se como materiais linearmente elásticos. Na prática, para confecção do compósito, as fibras foram alinhadas sob tensão na tentativa de manter o espaçamento uniforme entre as mesmas, as fibras e a matriz não apresentavam ligações perfeitas entre si, o que foi melhorado com o tratamento químico, além de outros fatores difíceis de controlar como a presença de tensões residuais no compósito, considerar-se a fibra uniforme e homogênea e sem variação de diâmetro. Portanto, justifica-se a diferença entre os valores experimentais e teóricos.

4.8) Ensaio Mecânico de Flexão dos Compósitos:

Os resultados obtidos nos testes de flexão para os compósitos de sisal sem e com tratamento químico com resina epóxi são mostrados na Tabela 12:

Tabela 12: Valores experimentais de resistência a flexão, módulo e deformação para os compósitos de fibras de sisal sem e com tratamento químico e resina epóxi:

| TRATAMENTO QUÍMICO (% NaOH) | COMPÓSITO $\bar{\sigma}$ (MPa) | COMPÓSITO \bar{E} (GPa) | COMPÓSITO ε (%) |
|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 0 | 67,6 ± 8,4 | 5,2 ± 0,8 | 1,3 ± 0,1 |
| 1 | 69,8 ± 8,1 | 5,4 ± 0,7 | 1,3 ± 0,1 |
| 3 | 81,4 ± 8,2 | 6,3 ± 0,8 | 1,3 ± 0,1 |
| 5 | 86,8 ± 8,8 | 6,7 ± 0,7 | 1,3 ± 0,1 |

Analisando-se a tabela, observa-se um aumento de resistência a flexão e módulo entre os compósitos, com fibras de sisal sem tratamento e o compósito com as fibras de sisal tratadas com NaOH 5%, de 22%. Esse comportamento é atribuído a diminuição na delaminação no compósito com fibras tratadas com NaOH 5%, devido ao aumento da adesividade interfacial fibra/ matriz.

As Figuras 36 e 37 mostram as fraturas no compósito com fibras sem tratamento químico. Na Figura 37 observa-se apenas o formato da fibra arrancada na resina demonstrando a delaminação no compósito; o que também é observado na Figura 36, onde pode-se observar a presença de "pull out", indicando uma interface fraca nesse compósito.

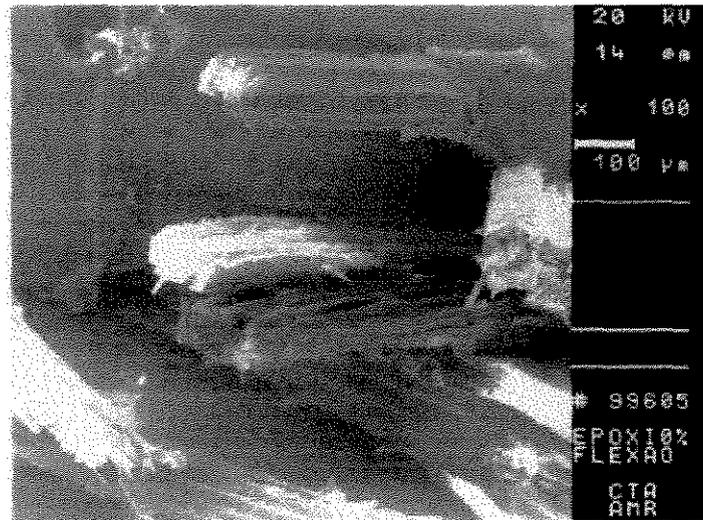


Figura 36: Micrografia da fratura no compósito com fibras sem tratamento químico.

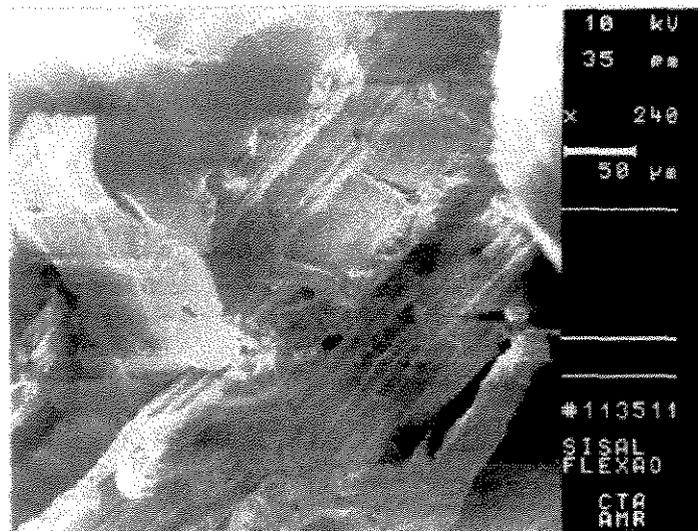


Figura 37: Micrografia da fratura no compósito com fibras sem tratamento químico.

5) CONCLUSÕES

- De acordo com os resultados nos testes de perda de massa, conclui-se que tratamento com NaOH mais concentrado (5%) levou a uma maior retirada de substâncias das fibras de sisal.
- Os infravermelhos mostraram que o tratamento químico alcalino das fibras de sisal com hidróxido de sódio, a quente, remove lignina da superfície das fibras.
- Os ensaios de tração nas fibra de sisal tratadas e não tratadas, mostraram uma diminuição da resistência e módulo das fibras com o aumento da concentração de hidróxido de sódio, sendo que os menores valores foram encontrados para as fibras tratadas com NaOH 5%, devido a uma maior dissolução de substâncias nesta concentração.
- Das análises microscópicas das fibras, observou-se que houveram alterações na superfície da fibra com o tratamento químico e, que a concentração de NaOH 5% mostrou-se mais eficaz na retirada da camada superficial que recobre as fibras de sisal.
- Dos estudos de ângulo de contato e ensaio de "pull out" conclui-se que, o tratamento químico das fibras possibilita um aumento na molhabilidade da fibra pela resina, e portanto um aumento na resistência interfacial fibra/matriz, respectivamente. O tratamento com NaOH 5% mostrou-se o mais adequado, resultando num ângulo de contato menor e numa maior resistência na interface.
- Dos estudos sobre os compósitos com fibras tratadas e sem tratamento, conclui-se que os compósitos com fibras tratadas com NaOH 5% apresentaram os melhores resultados tanto nos testes de tração quanto em flexão; com um incremento de 28% em resistência e módulo.
- Portanto, de acordo com os resultados, acredita-se que os compósitos com sisal tratado com NaOH 5% e resina epóxi podem ser utilizados com sucesso pela indústria automobilística e aeronáutica em aplicações não estruturais; possibilitando um aumento no desempenho e uma diminuição nos custos da peça produzida.

6) SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

- Otimizar o tratamento alcalino, utilizando-se a concentração de ótima de 5% de hidróxido de sódio, e variando-se a temperatura do tratamento e o tempo de exposição das fibras ao tratamento, testando-se as fibras e os compósitos.
- Estudar o comportamento mecânico de compósitos de fibras de sisal tratadas com NaOH 5% em outras resinas poliméricas.
- Otimizar a fração volumétrica de fibras do compósito, na tentativa de se obter ótimas propriedades mecânicas utilizando-se a maior quantidade de fibras possível.
- O tratamento químico alcalino com NaOH 5% mostrou-se eficaz para a fibra de sisal, portanto seria interessante utilizar-se o mesmo tratamento para outras fibras naturais disponíveis no Brasil.
- Estudar propriedades específicas do compósito, tais como resistência ao impacto, estabilidade térmica, estabilidade a radiação UV.

7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Flexural Properties of Plastics and Electrical Insulating Materials. Standard Test Methods. ASTM D 790-71, p.321-328.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Tensile Strength and Young's Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials. Standard Test Methods. ASTM D 3379-75. p.697-701.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Tensile Properties of Oriented Fiber Composites. ASTM D3039-76. p. 735- 741.

AGUIAR,G. Aspectos Gerais da Agropecuária do Nordeste; 2. ed. São Paulo: Sudene, 1984, v.23, p.39-66.

AZZINI,A.; CIARAMELLO,D.; SALGADO,A.L.B.; ZULLO,M.A.T. Caracterização Tecnológica dos Híbridos de Sisal. Bragantia. Campinas, v. 1, n. 48, p. 113-124, jan./ fev. 1989.

BISANDA,E.T.N.; ANSELL,M.P. Properties of Sisal-CNSL Composites. Journal of Material Science, n.27, p.1690-1700; 1992.

CARLSSON,L.A.; PIPES, R.B. Experimental Characterization of Advanced Composites Materials. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1987.

CHAND,N.; HASHMI,S.A.R. Mechanical Properties of Sisal Fibre at Elevated Temperatures. Journal of Material Science, n. 28, p.6724-6728, 1993.

CHAND,N.; VERMA,S.; KHAZANCHI,A.C. SEM and Strength Characteristics of Acetylated Sisal Fibre, Journal of Material Science Letters, n 8, p. 1307-1309, 1989.

CHAND,N.; SOOD,S.; SINGH,D.K.; ROHATGI,P.K. Structural and Thermal Studies on Sisal Fibre. Journal of Thermal Analysis, v.32. p.595-599. 1987.

COSTA,R.A. Polietileno Pré-Tratado para Adesão: Caracterização das Superfícies Tratadas e Obtenção de Juntas Adesivas. Campinas,1987. 102p. Dissertação (Mestre em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

COSTA, J.A.; ELIAS, C.N.; A Influência da Interface na Resistência Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. São Paulo(SP). p. 1275-1278. 1994.

D'ALMEIDA, J.R.M. Fibre - Matrix Interface and Natural Fibre - Composites. Journal of Material Science Letteres, n. 2, p.578-580, 1991.

Da SILVA, J.L.G. Estudo do Comportamento das Fibras de Carbono do Tipo I e II em Tração Simples e Tração em Nó. São José dos Campos, 1981. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais) - Instituto Tecnológica da Aeronáutica.

DANIEL, J.R. Celulose, Structure and Properties. In: MARK, F.H. Encyclopedia of Polymer. Science and Engineering. 1 ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1985. v. 3, p. 90-94.

DOTAN, A.L.; RAMOS, L.A.; GONÇALVES, J.A.N.; AL-QURESHI, H.A.; Efeito do Tratamento Química de Fibras de Juta na Interface Fibra-Matriz em Conjugados Juta-Poliéster, Analisando-se a extração das fibras da matriz("pull-out"). Anais do 8º Congresso de Engenharia Mecânica. Recife(BA). 1989.

HAGE JR., E. Compósitos e Blendas Poliméricas. São Paulo: Apostila da IBM do Brasil, 1989. 300 p.

MACDERMOTT, C.P. Selecting Termoplastics for Engeneering Applications, New York: M. Dekker, Inc., 1984. v.5. 181 p.

MATTOSO, L.H.C.; FRAGALLE, E.P. Uso de Fibras Vegetais na Indústria Automobilística: Necessidade Ecológica, Oportunidade para o Brasil. Polímeros: Ciência e Tecnologia. p. 9-13. jan/mar. 1996.

MALLICK, P.K. Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design. New York and Basel: Marcel Dekker, Inc., 1988. 469 p.

MAY, C.A. Epoxy Resins: Chemistry and Tecnology. 2 ed. New York, Basel: M. Dekker, Inc., 1988. 1224 p.

McGOVERN, J.N. Fibers, Vegetable. In: MARK, F.H. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 1.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1985. v. 7, p.16-34.

MEDINA, J.C. O Sisal. São Paulo: Secretaria da Educação do Estado de São Paulo. 1954. 250 p.

- MORRASSI, O.J. Fibras Naturais: Aspectos Gerais e Aplicação na Indústria Automobilística. Anais 11o Congresso Brasileira de Engenharia e Ciência dos Materiais. São Paulo(SP), p.1259-1262. 1994.
- MUKHERJEE, P.S.; SATAYANARAYANA, K.G. Structure and Properties of Some Vegetable Fibres: Part 1 Sisal Fibre. Journal of Material Science, n. 19; p.3925-3934, 1987.
- KIM, J-K.; BAILLIE, C.; MAI, Y-W. Interfacial Debonding and Fibre Pull-Out Stress. Journal of Materials Science. n.27, p. 3143-3154, 1991.
- KELLY, A. Interface Effects and the work of Frature of a Fibrous Composite. Proc. Roy. Soc. Lond. n. A-319. p. 95-116. 1970.
- KEIGHELEY, J.N. Introduction to the Spectroscopy of Biological Polymers. London: D.W. Jones, 1976. 328 p.
- KUMAR, R.P.; AMMA, M.L.G.; THOMAS, S.; Short Sisal Fiber Reinforced Styrene - Butadiene Rubber Composite. Journal of Applied Polymer Science, v. 58, p. 597-612; 1995.
- PARDINI, L.C. Comportamento Dinâmico-Mecânico e a Fratura de Materiais Compostos EPOXI/Elastômero/Fibra de Carbono. São Carlos, 1990. 100p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos.
- PAVITHRAN, C.; MUKHERJEE, P.S.; BRAHMAKUMAR, M.; DAMODARAN, A.D. Impact Properties of Natural Fibre Composites. Journal of Material Science, n. 6, p.882-884, 1987.
- PAVITHRAN, C. Impact Properties of Sisal - Polyester Composites. Journal of Material Science Letters, n. 7, p. 825-826, 1988.
- PAVITHRAN, C.; MUKHERJEE, P.S.; BRAHMAKUMAR, M.; DAMODARAN, A.D.; Impact Properties of Sisal - Glass Hybrid Laminates. Journal of Material Science, n. 26, p. 455-459, 1991.
- PAVITHRAN, C.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; BRAHMAKUMAR, M. Tensile Properties of Short Sisal Fiber - Reinforced Polyethylene Composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 47, p.1731-1739, 1993.

POLULIN,A.C.; Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites. London, New York: Elsevier, 1989. 540 p.

SANTOS,M.M. Degradação Oxidativa da Lignina pelo Sistema Biomimético GIF. Campinas, 1994. 101p. Dissertação(Mestre em Química Orgânica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

SHIBAYAMA,M.; YAMAMOTO,T.; XIAO,C.; SAKURAI,S.; HAYAMI,A.; NOMURA,S. Bulk and Surface Characterization of Cellulose/Poly(vinyl) Alcohol Blends by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. Polymer, v. 6, n. 6, p.1010-1015, maio/abril, 1991.

SYMANSKI,H.A. Interpreted Infrared Espectra. New York: Plenum, 1976. v.3. 432 p.

TORRES,M.F.C.; DA SILVA, J.L.G. Estudo do Comportamento Mecânico de Materias Compósitos de Fibras Naturais. São José dos Campos, 1995. 80p. Trabalho de Graduação. Instituto Tecnológico da Aeronáutica.

TSUNECHIRO,A. Receita Agrícola Brasileira: Houve Queda na Safra 1994/95? Informações Econômicas, v.25, n. 10, p.88-92, out., 1995.

VARGHESE,S.; KURIAKOSE,B.; THOMAS,S; Stress Relaxation in Short Sisal - Fiber - Reinforced Natural Rubber Composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 53, p.1051-1060, 1994.

YAMAKI,J - I; KATAYAMA,Y..New Method of Determining Contact Angle between Monofilament and Liquid. Journal of Applied Polymer Science. v. 19, p.2897-2909, 1975.

YOSOMUYA,R.; MORIMOTO,K.; NAKAJIMA,A.; IKADA,Y.; SUZUKI,T. Adhesion and Bonding in Composites. New York, Basel: M. Dekker, 1990. 357 p.

ZEMANSKY,M.W.; SEARS,F.W. Física: Mecânica e Hidrodinâmica; Trad. de José de Lima Accioli. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S.A., 1973. v. 3. 196 p.

ZISMAN,W.A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In: Meeting of the American Chemical Society. Contact Angle: Wettability and Adhesion. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1964. p.1 - 51. (Advances in Chemistry: Series 43).

BEMILLER. Pectin. In: MARK,F. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1985. v. 7. p. 602- 609.

8) ANEXOS:

8.1) Anexo 1:

• Teoria Básica da Geometria da Gota:

Considerando-se o monofilamento (fibra) com seção elíptica constante e negligenciando a gravidade, então a geometria da gota apresentará simetria com respeito ao eixo x, como mostrado na Figura 1.1.

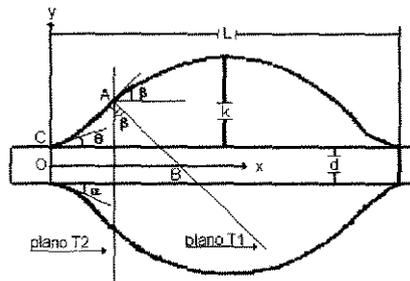


Figura 1.1: Seção transversal de uma gota e seus parâmetros (YAMAKI E KATAYAMA,1975).

Nota-se que em uma determinada posição angular da fibra, posição essa em que o menor parâmetro da elipse e o eixo y estão alinhados, a seção da gota apresenta-se com a mesma excentricidade que a da fibra para todas as posições do eixo x, porém com dimensões diferentes ao longo da mesma; como mostrado na Figura 1.2. Descritos esses fenômenos, pode-se estudar a gota em três dimensões, considerando-se o sistema de coordenadas cartesianas. Os valores correspondentes ao eixo z são provenientes de um corte efetuado por um plano T_3 com inclinação t com relação ao eixo x e a curva gerada pela interseção desse plano inclinado com a gota está representada na Figura 1.2.

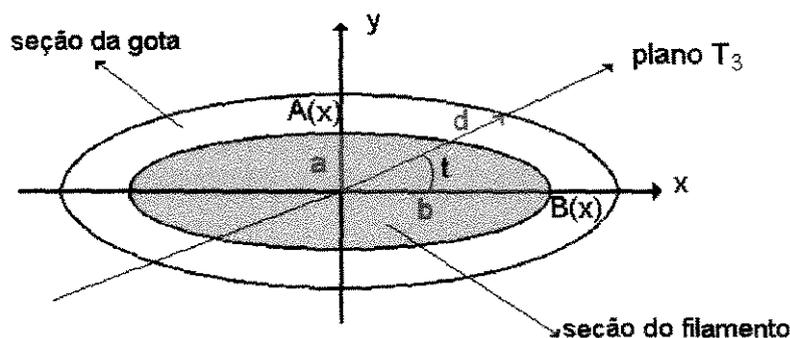


Figura 1.2: Geometria concêntrica da seção da gota e do monofilamento e a representação do plano inclinado T_3 . (TORRES e DA SILVA,1995).

De acordo com teoria do Campo de Força Central de Laplace a diferença de pressão entre a fase líquida e a fase gasosa (ΔP) é dada pela equação (1.1):

$$\Delta P = \gamma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.1)$$

onde: γ_{LV} é a tensão superficial líquido-vapor, $1/R_1$ e $1/R_2$ são as curvaturas normais da superfície cujas curvas são perpendiculares umas as outras.

O entendimento da teoria que determina a equação do raio de curvatura é importante, pois permite entender a diferença entre o caso de seção circular da fibra ou qualquer outra geometria, como no caso deste trabalho, elíptica.

Após conhecida a equação geral do raio de curvatura pode-se determinar R_1 [raio de curvatura da curva $y = f(x)$] e R_2 .

Para determinar a expressão do raio de curvatura é necessário definir o conceito de curvatura. Defini-se *curvatura de uma circunferência* de raio R , um número $1/R$, que pode ser obtido também como razão do ângulo formado pelas tangentes nos extremos de um arco de uma circunferência pelo comprimento deste arco. O ângulo formado pelas tangentes a uma circunferência nos pontos A e B é igual ao ângulo central α entre OA e OB . A longitude $|AB|$ do arco AB é igual a $R\alpha$, como mostra a Figura 1.3:

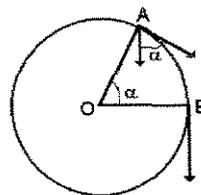


Figura 1.3: Representação do ângulo α . (Da SILVA e TORRES, 1995).

Assim tem-se que:

$$\frac{\alpha}{|AB|} = \frac{\alpha}{R \cdot \alpha} = \frac{1}{R} \quad (1.2)$$

Da definição de curvatura de uma circunferência pode-se definir a idéia de uma curvatura suave arbitrária Γ . Examinando-se esta curva suave arbitrária Γ , tem-se que o ângulo α ($0 \leq \alpha \leq \pi$), formado pelas tangentes a Γ nos pontos A e B, se denomina *ângulo de contingência do arco AB*, e seu comprimento é denominado *curvatura média do arco AB* (Figura 1.4).

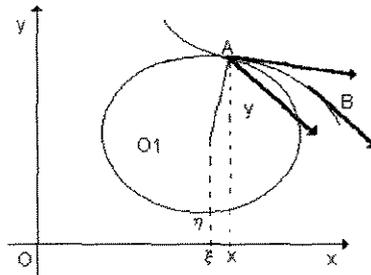


Figura 1.4: Representação da curvatura média do arco AB (Da SILVA e TORRES,1995).

Finalmente, chama-se *curvatura da curva Γ* no seu ponto A o limite da razão entre o ângulo de contingência α do arco AB da curva e seu comprimento $|AB| = |\Delta s|$, quando a última tende a zero [equação (1.3)]:

$$K = \lim_{\Delta s \rightarrow 0} \left(\frac{\alpha}{\Delta s} \right) \tag{1.3}$$

Deste modo, $0 \leq K \leq \infty$. Por definição, a magnitude $R=1/K$ (onde se considera que $0 = 1/\infty$, $\infty = 1/0$) se denomina *raio de curvatura de Γ* no ponto A (Figuras 1.5), sendo que o centro da circunferência coincide com o centro de sua curvatura.

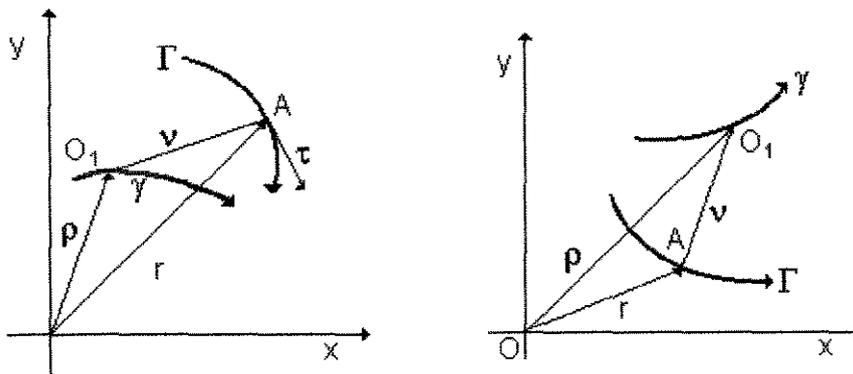


Figura 1.5: Representação da raio de curvatura Γ no ponto A.

Supondo que uma curva Γ seja dada pela função $y=f(x)$ ($c \leq x \leq d$), e que tenha a segunda derivada contínua, sua curvatura no ponto $A = [x, f(x)]$. Sejam φ_1 e φ_2 os ângulos que as tangentes a Γ nos pontos A e $B = [x + \Delta x, f(x+\Delta x)]$ formam com a direção positiva do eixo x (ver Figura 1.4).

$$\operatorname{tg}\varphi_1 = f'(x),$$

$$\operatorname{tg}\varphi_2 = f'(x + \Delta x) \quad (1.4)$$

$$\alpha = \left| \operatorname{arctg}[f'(x)] - \operatorname{arctg}[f'(x + \Delta x)] \right|$$

logo,

$$\Delta s = |AB| = \int_x^{x+\Delta x} \sqrt{1 + [f'(u)]^2} du \quad (1.5)$$

Substituindo (1.4) e (1.5) em (1.3), tem-se:

$$K = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\left| \operatorname{arctg}[f'(x)] - \operatorname{arctg}[f'(x + \Delta x)] \right|}{\int_x^{x+\Delta x} \sqrt{1 + [f'(u)]^2} du} \quad (1.6)$$

aplicando a regra de L'Hospital na equação (1.6), tem-se:

$$K = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left| \frac{\frac{f''(x + \Delta x)}{1 + [f'(x + \Delta x)]^2}}{\sqrt{1 + [f'(x + \Delta x)]^2}} \right| = \frac{|f''(x)|}{\left\{ 1 + [f'(x)]^2 \right\}^{3/2}} \quad (1.7)$$

logo o raio de curvatura é dado por:

$$K = \frac{|f''(x)|}{\left\{1 + [f'(x)]^2\right\}^{3/2}} \quad (1.8)$$

Se a curva Γ é de forma paramétrica, pode-se representá-la como:

$$x = \varphi(t) \text{ e } y = \psi(t) \text{ para } b \geq t \geq a \quad (1.9)$$

onde ψ e φ são funções que possuem segunda derivada, então usando-se a regra para diferenciar as funções paramétricas, obtém-se:

$$f'(x) = \frac{y'_t}{x'_t},$$

$$f''(x) = \frac{x'_t y''_t - y'_t x''_t}{(x'_t)^3} \quad (1.10)$$

Substituindo-se a primeira e a segunda derivada na equação (1.8), tem-se o seguinte valor para o raio de curvatura no caso de função paramétrica:

$$R = \left| \frac{(x_t'^2 + y_t'^2)^{3/2}}{y_t' x_t'' - x_t' y_t''} \right| \quad (1.11)$$

Uma vez determinada a expressão geral do raio de curvatura pode-se aplicá-la para a determinação de R_1 e R_2 conforme a equação (1.1).

• **Cálculo de raio de curvatura da gota (R_1):**

A geometria da gota não parametrizada terá a seguinte equação (1.12) para raio de curvatura:

$$R_1 = - \frac{\left[1 + \left(\frac{dg}{dx} \right)^2 \right]^{3/2}}{d^2g/dx^2} \quad (1.12)$$

• Cálculo do valor de g.

A equação da gota é dada por:

$$\frac{y^2}{A^2} + \frac{z^2}{B^2} = 1 \quad (1.13)$$

mas $\text{tg}(t) = \frac{y}{z} \rightarrow y = \text{tg}(t) \cdot z \rightarrow y^2 = z^2 \cdot \text{tg}^2(t)$ (1.14)

$$\frac{z^2 \cdot \text{tg}^2(t)}{A^2} + \frac{z^2}{B^2} = 1 \rightarrow z^2 = \frac{A^2 \cdot B^2}{B^2 \cdot \text{tg}^2(t) + A^2} \quad (1.15)$$

$$g = \sqrt{z^2 + y^2} = \sqrt{\frac{A \cdot B^2}{B^2 \cdot \text{tg}^2(t) + A^2} \cdot [\text{tg}^2(t) + 1]} = A \cdot B \cdot \left(\frac{\text{tg}^2(t) + 1}{B^2 \cdot \text{tg}^2(t) + A^2} \right) \quad (1.16)$$

então, $g(x) = A(x) \cdot \left(\frac{\text{tg}^2(t) + 1}{\text{tg}^2(t) + \alpha^2} \right)$ (1.17)

derivando a equação (1.17) com relação a x, tem-se:

$$\frac{dg}{dx} = \frac{dA}{dx} \cdot \left(\frac{\text{tg}^2(t) + 1}{\text{tg}^2(t) + \alpha^2} \right)^{1/2} \quad (1.18)$$

derivando-se pela segunda vez a equação (1.18), tem-se:

$$\frac{d^2g}{dx^2} = \frac{d^2A}{dx^2} \cdot \left(\frac{\operatorname{tg}^2(t) + 1}{\operatorname{tg}^2(t) + \alpha^2} \right)^{1/2} \quad (1.19)$$

Substituindo as equações (1.18) e (1.19) na equação (1.12), tem-se:

$$R_1 = - \frac{\left[1 + \left(\frac{dA}{dx} \right)^2 \cdot \left(\frac{\operatorname{tg}^2(t) + 1}{\operatorname{tg}^2(t) + \alpha^2} \right) \right]^{3/2}}{\frac{d^2A}{dx^2} \cdot \left(\frac{\operatorname{tg}^2(t) + 1}{\operatorname{tg}^2(t) + \alpha^2} \right)^{1/2}} \quad (1.2)$$

Uma vez determinado R_1 , pode-se calcular R_2 .

- **Cálculo de R_2 .**

R_2 é representado como função de x , y , t . Seja no plano T_1 , um ponto A e uma curva $d = f(x, t)$ perpendicular ao ponto A. Seja no plano T_2 , perpendicular ao eixo x , o ponto A. Seja a curva (a) uma interseção entre a superfície da gota e o plano T_1 , e uma curva (b) a interseção entre a superfície da gota e o plano T_2 (Figura 1.5), da relação entre R_1 e R_2 , o raio de curvatura da curva (a) é R_2 . Considerando-se que a gota apresenta a mesma excentricidade da fibra e que ambas estejam alinhadas angularmente, então o raio de curvatura da curva (b) é dado pela equação (1.11). O ângulo entre o plano T_1 e o plano T_2 é β ($\operatorname{tg}\beta = dg/dx$) então, pelo Teorema de Meusnier, R_2 é dado por $R/\cos\beta$, onde R representa o raio de curvatura da elipse, conforme Figura 1.6.

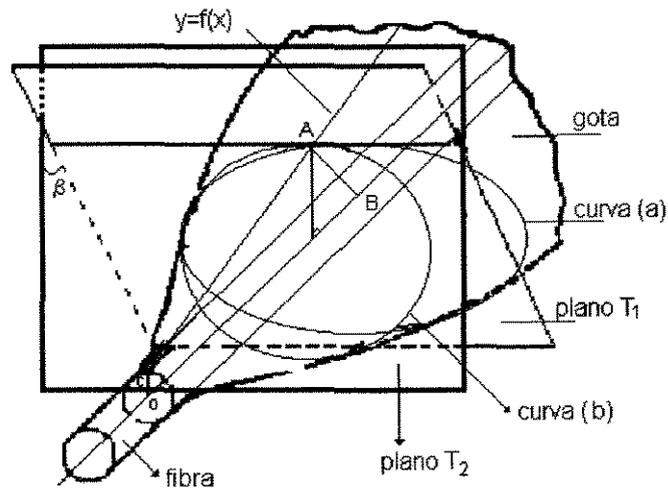


Figura 1.6: Representação da gota sobre a fibra, interceptada pelos planos T_1 e T_2 .

• Cálculo do raio de curvatura da elipse

A equação da elipse, mostrada na Figura (1.5) é dada pela equação (1.13). Outro modo de se representar-se essa elipse é através da forma paramétrica:

$$\begin{aligned} z &= B(x) \cos(t), \\ y &= A(x) \cos(t) \end{aligned} \quad (1.21)$$

e derivando a z e y com relação ao parâmetro t , tem-se:

$$\begin{aligned} z' &= -B(x) \sin(t), \\ y' &= A(x) \cos(t), \end{aligned} \quad (1.22)$$

derivando-se pela segunda vez:

$$\begin{aligned} z'' &= -B(x) \cos(t), \\ y'' &= -A(x) \sin(t), \end{aligned} \quad (1.23)$$

Substituindo-se a equação (1.21), (1.22) e (1.23) na equação (1.11), tem-se que:

$$R = \frac{A}{\alpha^2} \cdot [1 + (\alpha^2 - 1) \cdot \cos^2 t] \quad (1.27)$$

Calculado R, pode-se determinar R_2 pelo teorema de Meusnier, assim:

$$R_2 = R / \cos\beta \quad (1.28)$$

mas $\operatorname{tg}\beta = \frac{dg}{dx}$ e $\cos\beta = \left[\frac{1}{1 + \operatorname{tg}^2\beta} \right]^{1/2}$, logo $\cos\beta$ é dado por:

$$\cos\beta = \left[\frac{1}{1 + (dg/dx)^2} \right]^{1/2} \quad (1.29)$$

onde: $\frac{dg}{dx} = \frac{dA}{dx} \cdot \left[\frac{\operatorname{tg}^2(t)}{\operatorname{tg}^2 + \alpha^2} \right]^{1/2}$ é dado pela equação (1.18).

Substituindo a equação (1.18) na equação (1.16), tem-se a seguinte expressão para $\cos\beta$:

$$\cos\beta = \left\{ 1 + \left[\frac{dA}{dx} \right]^2 \cdot \left[\frac{\operatorname{tg}^2(t) + 1}{\operatorname{tg}^2(t) + \alpha^2} \right] \right\}^{-1/2} \quad (1.30)$$

Substituindo a equação (1.18) na equação (1.16), tem-se o seguinte valor para R_2 :

$$R_2 = \frac{A}{\alpha^2} \left[1 + (\alpha^2 - 1) \cos^2 t \right]^{3/2} \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{dA}{dx} \right]^2 \cdot \left[\frac{\operatorname{tg}^2(t) + 1}{\operatorname{tg}^2(t) + \alpha^2} \right] \right\}^{1/2} \quad (1.31)$$

$$R = \left| \frac{\left\{ [-B \cdot \operatorname{sen}(t)]^2 + [A \cdot \operatorname{cos}(t)]^2 \right\}^{3/2}}{[A \cdot \operatorname{cos}(t)] \cdot [-B \cdot \operatorname{cos}(t)] - [-B \cdot \operatorname{sen}(t)] \cdot [-A \cdot \operatorname{sen}(t)]} \right| \Rightarrow$$

$$R = \left| \frac{[B^2 \cdot \operatorname{sen}(t) + A^2 \cdot \operatorname{cos}^2(t)]^{3/2}}{-A \cdot B \cdot \operatorname{cos}^2(t) - A \cdot B \cdot \operatorname{sen}^2(t)} \right| = \left| \frac{[B^2 \cdot \operatorname{sen}^2(t) + A^2 \cdot \operatorname{cos}^2(t)]^{3/2}}{-AB} \right| \quad (1.24)$$

Observa-se que a seção da gota acompanha a seção da fibra, que no caso é elíptica, em qualquer posição de x ; logo as seções possuirão a mesma excentricidade. Assim, pode-se escrever a seguinte relação:

$$a/b = A(x)/B(x) = \alpha (\text{constante}) \quad (1.25)$$

onde: a é o menor parâmetro da fibra de seção elíptica,

b é o maior parâmetro da fibra de seção elíptica,

$A(x)$ é o menor parâmetro da gota de seção elíptica,

$B(x)$ é o maior parâmetro da gota de seção elíptica.

Portanto, pode-se escrever a equação (1.12):

$$R = \left| \frac{\left\{ \left[\frac{A^2}{\alpha^2} \right] \cdot [1 - \operatorname{cos}^2(t)] + A^2 \cdot \operatorname{cos}^2(t) \right\}^{3/2}}{-A \cdot \left(\frac{A}{\alpha} \right)} \right| = \frac{A}{\alpha^2} \cdot \left[1 + (\alpha^2 - 1) \operatorname{cos}^2(t) \right]^{3/2} \quad (1.26)$$

Desta forma a equação do raio de curvatura da elipse, torna-se:

Substituindo R1 e R2 na equação de Laplace (1.1). tem-se a equação (1.32);

$$K = \left\{ \frac{\left[-\left(\frac{dA}{dx^2}\right) \cdot \left(\frac{\operatorname{tg}^2 t + 1}{\operatorname{tg}^2 t + \alpha^2}\right)^{1/2} \right]}{\left[1 + \left(\frac{dA}{dx}\right)^2 \cdot \left(\frac{\operatorname{tg}^2 t + 1}{\operatorname{tg}^2 t + \alpha^2}\right) \right]^{3/2}} + \frac{\alpha^2}{A \left[1 + (\alpha^2 - 1) \cos^2 t \right]^{3/2} \cdot \left[1 + \left(\frac{dA}{dx}\right)^2 \cdot \left(\frac{\operatorname{tg}^2 t + 1}{\operatorname{tg}^2 t + \alpha^2}\right) \right]^{1/2}} \right\}$$

equação (1.32)

onde $K = \frac{\Delta P}{\gamma_{LV}}$

Para simplificar-se a equação (1.32), pode-se escrever de outra forma:

$$K = \left\{ \frac{\left(\frac{d^2 A}{dx^2}\right) \cdot M(t)}{\left[1 + \left(\frac{dA}{dx}\right)^2 \cdot [M(t)]^2 \right]^{3/2}} + \frac{\alpha^2}{A \cdot N(t) \left[1 + \left(\frac{dA}{dx}\right)^2 \cdot [M(t)]^2 \right]^{1/2}} \right\} \quad (1.33)$$

onde M(t) e N(t) são: $M(t) = \left[\frac{\operatorname{tg}^2 t + 1}{\operatorname{tg}^2 t + \alpha^2} \right]$ (1.34)

e $N(t) = \left[1 + (\alpha^2 - 1) \cos^2 t \right]^{3/2}$ (1.35)

Para t=90 tem-se os seguintes valores de M(t) e N(t): M(90) = 1 e N(90) = 1, assim a equação (1.33) é modificada para:

$$K = - \left\{ \frac{\left(\frac{d^2 A}{dx^2} \right)}{\left[1 + \left(\frac{dA}{dx} \right)^2 \right]^{3/2}} + \frac{\alpha^2}{A \left(1 + \left(\frac{dA}{dx} \right)^2 \right)^{1/2}} \right\} \quad (1.36)$$

Desenvolvendo a equação (1.36), tem-se:

$$\frac{d^2 g}{dx^2} = -K \left[1 + \left(\frac{dg}{dx} \right)^2 \right]^{3/2} + \alpha^2 \left[1 + \left(\frac{dg}{dx} \right)^2 \right] / g \quad (1.37)$$

No caso de $\alpha=1$ a expressão recai na expressão já conhecida para o caso da fibra de seção circular proposto por YAMAKI e KATAYAMA em 1975.

8) ANEXO 2:

• Programa Fortran

Conforme descrito em Revisão Bibliográfica no item 2.5.2.1; o programa utilizado para o cálculo do ângulo de contato (θ) foi o seguinte:

```
programa ângulo (Input, Output);
const n=3598;
      pi=3.1416
type altura=array[1..n+1] of real;
      priderivada=array[1..n+1] of real;
      posição=array[1..n+1] of real;
var y:altura;
      dy:priderivada;
      x:posição
      Y1,Y2,a,l,dx,k:real;
      i:integer;
      deltax:boolean;
begin
      writeln;
      writeln('cálculo do ângulo de contato e da superfície da gota para uma
seção elíptica')
      writeln;
      writeln('entre com os valores de :'); writeln;
      write('menor parâmetro da elipse :')
      readln(Y1);writeln;
      write('altura máxima da gota :')
      readln(Y2); writeln;
      write('comprimento da gota :')
      readln(1);writeln;
      write('razão entre a diferença de pressão e a tensão superficial das fases
gasosa e líquida (k) :');
      readln(k); writeln;
      write('excentricidade :');
```

```

readln(a);
x[1]:=0;
y[1]:=Y1
dy[1]:=0
dx:=1/(2*n)
deltay:=true;
repeat
    begin
        for i:=1 to n do
            begin
                x[i+1]:=x[i]+dx;
                y[i+1]:=y[i]+dy[i]*dx;
                dy[i+1]:=dy[1]+dx*(-
k*sqr(1+sqr(dy[i]))*sqrt(1+sqr(dy[i]))+(sqr(a)*(1+sqr(dy[i]))/y[i]));
            end
            dy[1]:=dy[1]+0.001;
            deltay:=abs(Y2-y[n+1])<=0.1;
        end
    until deltay;
    c:=arctan(dy[1]-0.01)*180/pi;
    write('angulo de contato:',c);
end.

```

O programa consiste em adotar-se um valor arbitrário no início para o ângulo de contato, que no caso foi $d[1]=0$, desta forma calcula-se a altura da gota e compara-se com a altura conhecida. Caso a diferença entre a altura teórica e a experimental seja menor que 0,1 então o programa escreve o valor do ângulo de contato, no caso contrário, ele soma 0,001 para o ângulo de contato e refaz o cálculo da diferença até que a diferença fique dentro do valor determinado.