



*Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica
Mestrado - Doutorado*

Compósitos de Matriz Geopolimérica Reforçados com Fibras Vegetais de Abacaxi e de Sisal

por

Edvaldo Amaro Santos Correia

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal de Paraíba para obtenção do grau de Doutor.

João Pessoa - Paraíba

Setembro, 2011

Edvaldo Amaro Santos Correia

Compósitos de Matriz Geopolimérica Reforçados com Fibras Vegetais de Abacaxi e de Sisal

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica da Universidade Federal
da Paraíba, em cumprimento às exigências para
obter o Grau de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Romero de Barros

João Pessoa - Paraíba

Setembro, 2011

Compósitos de Matriz Geopolimérica Reforçados com Fibras Vegetais de Abacaxi e de Sisal

por

Edvaldo Amaro Santos Correia

*Prof. Dr. Silvio Romero de Barros, UFPB
(Orientador)*

*Prof. PhD Sandro Marden Torres, UFPB
(Examinador Interno)*

*Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes, UFPB
(Examinador Interno)*

*Prof. Dr. Márcio Eliel de Oliveira Alexandre, IFPE
(Examinador Externo)*

*Prof. Dr. Antonio Farias Leal, UFPB
(Examinador Externo)*

Dedico este trabalho a minha esposa, a minha filha e a meus pais, pelo carinho, paciência e compreensão ao longo dessa jornada.

"A persistência é o caminho do êxito."
(Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, a razão de minha existência.

Ao professor e orientador Silvio Romero de Barros, pela paciência, dedicação e companheirismo e ao professor Márcio Eliel de Oliveira Alexandre pelos ensinamentos e colaboração.

A todos os professores da Pós-Graduação de Engenharia Mecânica e aos funcionários do LABEME, LSR e do LACOM (Laboratório de Combustíveis e Materiais)-UFPB.

Aos colegas Ulisses Targino, Sandro Marden, Tibério, Antonio Leal e Eliton pelo apoio na realização da caracterização dos materiais.

A Indústria Pernambuco Química S/A, na pessoa do Sr. Honowilson Carvalho, pelo fornecimento de Silicato de Sódio. A CAULISA Ltda, pelo fornecimento de Caulim.

Aos meus colegas de curso pelo apoio e parceria ao longo desse trabalho.

As pessoas que direta ou indiretamente transmitiram seu apoio e incentivo.

RESUMO

O uso de fibras vegetais como agente de reforço em geopolímeros, representa uma alternativa na substituição de fibras manufaturadas como agente de reforço, a folha do abacaxizeiro, uma planta abundante na região e de fácil cultivo e processamento, que produz fibras de baixo módulo de ótimo desempenho mecânico, surge como alternativa ecologicamente viável e sustentável.

Neste trabalho, fibras de *ananas comosus* e *agave sisalana* foram caracterizadas passaram por um processo de seleção, limpeza, lavagem, secagem e corte das mantas in natura para produção de compósitos a base de matriz geopolimérica.

O bom desempenho mecânico aliado a possibilidade de utilização de resíduos industriais e a abundância de materiais precursores da região favorecem a utilização do geopolímero como matriz na obtenção dos corpos-de-prova usados nesse estudo.

A utilização de fibras vegetais (*ananas comosus* e *agave sisalana*) como agente de reforço em geopolímero para obtenção de compósitos proporcionou ganho de qualidade às propriedades mecânicas da matriz. Concluímos que a razão Si/Al é uma das principais variáveis de controle do processo de geopolymerização, todavia uma melhor relação da interface fibra/matriz produz acomodação e melhor desempenho com absorção de esforço considerável por parte do compósito. Esse comportamento é influenciado por variações de temperatura, pressão e fluidez do geopolímero utilizado como matriz.

Durante esse estudo, técnicas de análise térmica (TG, DTG, DTA), microscopia (MEV) e espectroscopia (XRF, DRX), bem como ensaios mecânicos e químicos, foram utilizadas para caracterizar os materiais utilizados nesse trabalho, também são apresentados os resultados de ensaios mecânicos dos compósitos com fibras de sisal e abacaxizeiro e seu comportamento micro-estrutural, quando será possível comparar os benefícios que as fibras vegetais acrescentaram ao desempenho e resistência dos corpos-de-prova.

Palavras-Chave: compósitos, fibras vegetais, geopolímero, *ananas comosus*, *agave sisalana*.

ABSTRACT

The use of vegetable fibers as a reinforcing agent in geopolymers, represents an alternative to the replacement of manufactured fibers as a reinforcing agent. The pineapple leaf, an abundant plant in the region and with easy cultivation and processing, which produces low modulus of good mechanical performance fibers, emerges as an ecologically viable and sustainable alternative.

In this work, fiber *ananas comosus* and *agave sisalana* have been characterized by a process of selection, cleaning, washing, drying and cutting of fresh blankets for the production of composites based on geopolymer matrix.

The good mechanical performance and the possibility of using industrial waste materials and the abundance of precursors materials of the region favor the use of geopolymer matrix in obtaining the bodies of proof used in this study.

The use of vegetable fibers (*ananas comosus* and *agave sisalana*) as a reinforcing agent in geopolymer to obtain composites provided gain in quality to the mechanical properties of the matrix. We conclude that the ratio Si / Al is one of the main variables controlling the process of geopolymerization. However, a better relationship of the interface fiber / matrix produces accommodation and better performance with and absorption of considerable effort on the part of the composite. This behavior is influenced by variations in temperature, pressure and flow of geopolymer used as a matrix.

During this study, thermal analysis techniques (TG, DTG, DTA), microscopy (MEV) and spectroscopy (XRF, DRX) as well as mechanical and chemical tests were used to characterize the materials used in this work. Also presented are the results of mechanical tests of composites with sisal and pineapple tree fibers, and micro-structural behavior, when it will be possible to compare the benefits of vegetable fiber added to the performance and resistance of bodies of proof.

Keywords: composites, vegetable fibres, geopolymer, *ananas comosus*, *agave sisalana*.

SUMÁRIO

RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS E QUADROS	xii
LISTA DE DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	xiii
CAPITULO I	1
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	2
1.1.1 Geral.....	2
1.1.2 Específicos	2
1.2 ESTRUTURA DA TESE	3
CAPITULO II	4
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 INTRODUÇÃO	4
2.2 FIBRAS VEGETAIS	5
2.2.1 Agave Sisalana (Fibra de Sisal)	5
2.2.2 Produtos Derivados	6
2.2.3 Regiões de Plantio e Comércio	6
2.2.4 Ananas Comosus (Fibra da Folha do Abacaxizeiro)	7
2.2.5 Produtos Derivados	8
2.2.6 Regiões de Plantio e Comércio	10
2.3 COMPORTAMENTO DAS FIBRAS VEGETAIS COMO AGENTE DE REFORÇO.....	11
2.3.1 Fibras Lignocelulósicas como Agente de Reforço em Compósitos.....	12
2.3.2 Comprimento Crítico da Fibra Utilizada	14
2.3.3 Composição Química e Morfológica de Estruturas Lignocelulósicas.....	15
2.3.4 Propriedades Mecânicas das Fibras Vegetais	19

2.3.5 Tratamentos Superficiais de Fibras Naturais	20
2.4 SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS UTILIZADOS COMO MATRIZ	22
2.4.1 Origem dos Geopolímeros	24
2.4.2 Estrutura e Propriedades dos Geopolímeros	28
2.4.3 Ativação Alcalina	31
2.4.4 Ativação Alcalina dos Metacaulinos	31
2.4.5 Ativadores, Ordem de Mistura, Cura e Retração	34
2.4.6 Possibilidades e Campos de Aplicação	35
2.5 MATERIAIS COMPÓSITOS.....	37
2.5.1 Mecanismos de Falhas.....	39
2.5.2 Compósitos Reforçados com Fibras Naturais	42
 CAPITULO III.....	 43
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 INTRODUÇÃO	43
3.2 MATERIAIS.....	43
3.2.1 Matriz Geopolimérica.....	43
3.2.2 Ativador	44
3.2.3 Agente de Reforço.....	45
3.3 CARACTERIZAÇÕES DAS FIBRAS VEGETAIS	47
3.3.1 Geometria das Fibras	47
3.3.2 Determinação do Teor de Umidade	48
3.3.3 Absorção de Água	48
3.3.4 Determinação da Massa Específica.....	49
3.3.5 Determinação do Teor de Grupos Ácidos	49
3.3.6 Determinação do Teor de Extrativos Solúveis em Água.....	50
3.3.7 Determinação do Teor de α -celulose.....	51
3.3.8 Determinação do Teor de Hemicelulose	51
3.3.9 Determinação do Teor de Lignina Klason Insolúvel	52
3.3.10 Determinação do Teor de Lignina Klason Solúvel	53
3.3.11 Análise Térmica (TG, DTA, DTG).....	53
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO GEOPOLÍMERO	54

3.4.1 Análise por Difração de Raio X-XRD.	54
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
3.5 PREPARAÇÃO DA PASTA GEOPOLIMÉRICA	54
3.6 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	56
3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	59
3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV.....	59
3.8 ENSAIOS MECÂNICOS	59
3.8.1 Resistência a Compressão Simples	59
3.8.2 Resistência a Tração na Flexão Três Pontos.....	60
3.8.3 Resistência a Compressão Diametral	61
3.8.4 Ensaio de Absorção de Impacto.....	62
 CAPITULO IV	 64
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 CARACTERIZAÇÕES DAS FIBRAS.....	64
4.1.1 Caracterizações Termogravimétricas	64
4.1.2 Caracterizações Fisico-Químicas	67
4.1.3 Caracterizações por Microscopia Eletrônica de Varredura	68
4.1.4 A Fluorescência de Raio X da Pasta Geopolimérica	70
4.2 ENSAIOS MECÂNICOS	71
4.2.1 Resistência à Tração na Flexão Três Pontos.....	72
4.2.2 Resistência à Compressão Simples	74
4.2.3 Resistência à Compressão Diametral	77
4.2.4 Ensaio de Absorção de Impacto.....	79
 CAPITULO V	 81
5.0 CONCLUSÕES	81
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
 REFERÊNCIAS	 83

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: <i>Agave Sisalana</i> , (http://pt.wikipedia.org/wiki/Sisal).....	5
Figura 2.2: <i>Ananas Comosus</i> (http://pt.wikipedia.org/wiki/Abacaxi).	7
Figura 2.3: Produtos têxteis a partir da fibra de <i>ananas comosus</i>	8
Figura 2.4: Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular: a) vista de um corte transversal; b) vista de um corte tangencial, L-P indica ligações lignina-poliose, (FENGEL; WEGENER, 1989).....	11
Figura 2.5: Classificação das fibras vegetais, (TOLEDO, 2000).....	12
Figura 2.6: Tipos de distribuição de fibras em compósitos (a) fibras contínuas unidirecionais, (b) fibras descontínuas e aleatórias, (c) fibras descontínuas unidirecionais, (MATTHEUS; RAWLINGS, 1994).....	13
Figura 2.7: Materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal e flax, utilizados em componentes no setor automotivo: A) Mercedes-Benz Classe E e B e Mercedes-Benz Classe A, (Siqueira, 2006).....	13
Figura 2.8: Esquema de ensaio de “pullout”, (KELLY, A. e TYSON, W. R., 1965).....	14
Figura 2.9: Estrutura da celulose formada a partir da β -D-glucopirronose, destacando a unidade repetitiva básica (celobiose) e os terminais redutores e não redutores, (GURGEL, 2007).....	16
Figura 2.10: Esquema de uma fibro-célula de uma fibra vegetal com dimensões aproximadas; (GRAM, 1983).	17
Figura 2.11: Curvas de difração de raios-X de modificações de celulose formadas durante a alcalinização e regeneração (I = intensidade relativa, 2θ = ângulo de difração); (KLEMM ;et al., 2005, p. 33-63).	17
Figura 2.12: Estrutura geral da lignina (Reproduzida com permissão de “ <i>Real-World Cases in Green Chemistry</i> ”, direitos de reprodução em 2000 da American Chemical Society).....	18
Figura 2.13: Microfibrilas celulósicas unidas por meio de uma matriz formada por glicoproteínas (proteínas ligadas a açúcares), hemicelulose e pectina (polissacarídeos).....	19

Figura 2.14: Esquema da reação de esterificação entre o anidrido succínico e os grupos hidroxílicos presentes na estrutura das fibras lignocelulósicas (suporte sólido) (HILL et al., 2002).....	22
Figura 2.15: Geopolímero a direita, ainda resiste ao fogo a 1200°C, ,(DAVIDOVITS)..	23
Figura 2.16: Esquema de matrizes para compósitos.....	23
Figura 2.17: Aspectos estruturais e nomenclatura, (PINTO, A.T. 2004).....	26
Figura 2.18: Esquema das estruturas moleculares de polisialatos, (DAVIDOVITS, J., 1994 apud, SILVA, F.J.,.....	27
Figura 2.19: Ativação da caulinita(Davidovits,J.,1999).....	28
Figura 2.20: Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela. (WYPYCH e SATYANARAYANA,2004.....	29
Figura 2.21: Visualização de cristais de caulinita (a, b), em microscópio eletrônico de varredura (WYPYCH e SATYANARAYANA.....	30
Figura 2.22: Uma visão da ordenação do geopolímero, (BARBOSA et al. ,2000.....	30
Figura 2.23: DRX do precursor geopolimérico: (a) metacaulinita e (b) caulinita, (SILVA, A.D. 2009).....	32
Figura 2.24: Esboço do processo geopolimerização, incluindo a desconstrução da MK através da ativação de solução alcalina, a polimerização de espécies de alumina/sílica-hidroxi gerados e a estabilização das estruturas formadas frescas. (P. DUXSON, A., et al).....	33
Figura 2.25: Quadro geral das aplicações, (Davidovits, J., 1999).....	36
Figura 2.26: Classificação quanto as matrizes utilizadas.....	37
Figura 2.27: Esquema de classificação para vários tipos de compósitos (CALLISTER JR, W. D., 2008).....	38
Figura 2.28: Aeronave Tucano produzida pela EMBRAER.....	39
Figura 2.29: Fluxograma da relação entre os mecanismos de falhas (DA SILVA, J. L. G., 1996).....	40
Figura 2.30: a) Quebra da fibra, b) Iniciação de trinca na matriz, c) falhas de fibras vizinhas, d) Descolamento na interface fibra-matriz (SOBRINHO, L. L., 2009)).....	41
Figura 3.1: Metacaulinita..	44
Figura 3.2: Silicato de sódio, PERNAMBUCO QUÍMICA-PE.....	44

Figura 3.3: Folha do abacaxizeiro desfibrada.	45
Figura 3.4: Esquema da máquina desfibriladeira, (ALEXANDRE, 2008).....	46
Figura 3.5: Fibras de Ananas Comosus sêcas e desfibradas.	46
Figura 3.6: Fibras secas de agave sisalana.	47
Figura 3.7: Homogeinização da pasta geopolimérica.....	56
Figura 3.8: Preenchimento dos moldes prismáticos (a) e corpos de prova cilíndricos (b) .	57
Figura 3.9: Corpos de prova para ensaio de absorção de impacto (a) e corpos de prova para flexão três pontos(b).	57
Figura 3.10: Fluxograma do processo utilizado na obtenção do compósito.....	58
Figura 3.11: Compressão uniaxial.	60
Figura 3.12: Curva tensão-deformação.....	60
Figura 3.13: Representação esquemática e cotas importantes para o cálculo de tensão de flexão.....	61
Figura 3.14: Esquema que ilustra o teste de compressão diametral.	62
Figura 3.15: Máquina para ensaio de impacto	63
Figura 3.16: Corpo de prova sem entalhe para ensaio de impacto.....	63
Figura 4.1: Curvas de TG e DTG para fibras de <i>agave sisalana</i> in natura.....	65
Figura 4.2: Curvas de DTA para fibras de <i>agave sisalana</i> in natura.....	65
Figura 4.3: Curvas de TG e DTG para fibras de <i>ananas comosus</i> in natura.	66
Figura 4.4: Curvas de DTA para fibras de <i>agave sisalana</i> in natura.....	66
Figura 4.5: Microestrutura superficial da fibra de <i>agave sisalana</i> in natura	68
Figura 4.6: Microestrutura do compósito com fibras de agave em geopolímero	69
Figura 4.7: Microestrutura superficial da fibra de <i>ananas comosus</i> in natura	69
Figura 4.8: Microestrutura do compósito com fibras de ananas em geopolímero.....	70
Figura 4.9: Ensaio de resistência a flexão três pontos; durante (a) e após o ensaio(b).	72
Figura 4.10: Comportamento da Matriz para ensaios de flexão três pontos.....	72
Figura 4.11: Comportamento de compósitos com <i>agave sisalana</i> (a) e com <i>ananas comosus</i> (b) para ensaio de flexão três pontos.....	73
Figura 4.12: Análise da tração na flexão	73
Figura 4.13: Comportamento (carga x deformação) aplicado no ensaio de flexão.....	74
Figura 4.14: Ensaio de resistência a compressão simples	74
Figura 4.15: Curva média para teste de compressão simples com a matriz	75

Figura 4.16: Curvas de médias para testes de compressão simples com compósitos de <i>agave sisalana</i> (a) e <i>ananas comosus</i> (b)	75
Figura 4.17: Análise da resistência na compressão simples.....	76
Figura 4.18: Comportamento (carga x deformação) aplicado no ensaio de compressão simples.....	76
Figura 4.19: Comportamento dos corpos de prova durante ensaio de compressão diametral.	77
Figura 4.20: Curva média para teste de compressão diametral com a matriz geopolimérica	77
Figura 4.21: Curvas médias para ensaios de compressão diametral com compósitos de <i>agave sisalana</i> e <i>ananas comosus</i> (b).	78
Figura 4.22: Representação dos resultados para o ensaio de compressão diametral.....	78
Figura 4.23: Comportamento (carga x deformação) aplicado no ensaio de compressão diametral	79
Figura 4.24: Comportamento do ensaio de absorção de impacto.....	79
Figura 4.25: Corpo-de-prova com fibra de sisal	80
Figura 4.26: Corpo-de-prova com fibra de abacaxizeiro	80
Figura 4.27: Corpo-de-prova sem agente de reforço.....	80

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 2.1: Propriedades da estrutura da fibra da folha do abacaxizeiro, (SATYANARAYANA, 1986).....	9
Tabela 2.2: Características e propriedades da fibra da folha do abacaxizeiro, (SATYANARAYANA,1986).....	10
Tabela 2.3: Valores médios de algumas propriedades mecânicas de fibras oriundas de cultivo principal e subprodutos da agricultura, (GASSAN, J. e BLEDZKI, A. K., 1999; REDDY et al., 2005; REDDY, N. e YANG, Y., 2009)..	20
Quadro 2.1: Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por ativação alcalina e cimentos alcalinos. (TORGAL, F. P., 2005)	24
Tabela 2.4: Valores médios constituintes de diversas fibras vegetais.	42
Tabela 3.1: Composição química do silicato de sódio.....	55
Tabela 3.2: Fluorescência de raios X da metacaulinita.....	55
Tabela 3.3: Razões molares do geopolímero.....	56
Tabela 4.1: Propriedades físico-químicas das fibras de agave sisalana e ananas comosus.	67
Tabela 4.2: Composição química da pasta geopolimérica.	70
Tabela 4.3: Propriedades mecânicas dos ensaios de flexão e compressão	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM- American Society for Testing and Materials
CAULISA- Caulim SA
CP- Corpo de prova
CPMG- Corpo de prova matriz geopolimérica
CPMS- Corpo de prova matriz e sisal
CPMA- Corpo de prova matriz e abacaxizeiro
DTG- termogavimetria diferencial
DTA- Análise térmica diferencial
FAO - Food and Agriculture Organization
FFA – Fibra da Folha do Abacaxizeiro
FLA- Fibra lignocelulósica de abacaxizeiro in natura
FLAM- Fibra lignocelulósica de abacaxizeiro mercerizada
FLS- Fibra lignocelulósica de sisal in natura
FLSM- Fibra lignocelulósica de sisal mercerizada
IFPB- Instituto Federal de Ciência Educação e Tecnologia da Paraíba
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LSR- Laboratório de solidificação rápida
LABEME- Laboratório de ensaios dos materiais
LACOM- Laboratório de combustíveis
LaCRA- Laboratório de Construções Agrárias
MK- Metacaulim
MEV- Microscopia eletrônica de varredura
NBR - Denominação de Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)
RTF- Resistência à tração na flexão
RCS- Resistência à compressão simples
RCD- Resistência à compressão diametral
SEM - Scanning Electron Microscope
TAPPI- Technical Association of the Pulp and Paper Industry

TG- Termogravimetria

UR – Umidade Relativa

Ut – Módulo de tenacidade

Ur – Módulo de resiliência

XRD- Difração de raios X

XRF- fluorescência de raio X

CAPÍTULO I

1.0 INTRODUÇÃO

A idéia de materiais compósitos não é recente. A natureza apresenta inúmeros exemplos onde os compósitos se fazem presentes. A madeira é um compósito fibroso constituído de uma matriz de lignina e pectina reforçada com fibras de celulose. Além dos compósitos naturais, o homem, desde a antiguidade, utiliza intuitivamente o conceito de materiais compósitos ao combinar palha e barro. Os avanços dos materiais tradicionais e o surgimento de novos materiais, como os compósitos bioinorgânicos, por exemplo, ampliaram notadamente as possibilidades de desenvolvimento de materiais dessa natureza. Assim surgiram os compósitos com matriz metálica ou matriz polimérica reforçados com fibras de vidro, carbono ou de aço, compósitos de matriz plástica reforçado com fibras naturais e os argilocompósitos naturais. Atualmente, os materiais compósitos possuem inúmeras aplicações, nos mais diversos campos da engenharia, na indústria naval, de aviação e automobilística e vem ocupando considerável espaço nas áreas de conforto, segurança, utensílios médicos hospitalares e ornamentais.

Os materiais compósitos obtidos neste trabalho foram produzidos com as seguintes configurações: reforços de fibra vegetal in natura da folha do abacaxizeiro (*ananas comosus*) e da folha do sisal (*agave sisalana*) em matriz geopolimérica. A proposta é entender o comportamento dos compósitos sob esforços mecânicos e ações físico-químicas, e aperfeiçoar suas propriedades reológicas, através de uma melhor adesão da interface fibra-matriz. O entendimento teórico foi complementado através de estudos experimentais, observando o comportamento dos compósitos com matriz geopolimérica reforçados com fibras vegetais, através da análise do comportamento de algumas propriedades específicas e utilizando técnicas de caracterizações.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

O objetivo geral consiste na preparação e desenvolvimento de material compósito utilizando matérias-primas regionais em matriz geopolimérica reforçada com fibra de sisal e da folha do abacaxizeiro com características naturais e renováveis.

1.1.2 Específicos

- i) Utilização de 3% de fibras vegetais com 25mm de comprimento para obtenção dos compósitos;
- ii) Análise da interface fibra/matriz, através de MEV com o objetivo de observar as modificações microestruturais;
- iii) Determinação da resistência dos corpos de prova através de ensaios mecânicos de flexão três pontos, compressão diametral, compressão simples e ensaio de absorção de impacto.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

O trabalho está dividido em 05 (cinco) capítulos.

Inicialmente, no Capítulo I introduz o tema acerca de fibras vegetais utilizadas como agente de reforço, aborda a utilização de novos materiais e a síntese de compósitos a base de geopolímeros, explicitando os objetivos do trabalho e a metodologia a ser utilizadas na pesquisa.

No Capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o desenvolvimento de vários estudos científicos a cerca do tema, desde a origem dos geopolímeros, a utilização de fibras vegetais como agente de reforço, o desenvolvimento e a aplicação de materiais compósitos na indústria.

No Capítulo III é abordada a parte experimental desenvolvida nesta pesquisa desde os materiais utilizados e os métodos disponíveis para caracterização físico-química das fibras vegetais e dos compósitos, bem como das propriedades mecânicas.

No Capítulo IV são apresentados os resultados quantitativos e qualitativos. É realizado um estudo da evolução térmica do agente de reforço, bem como de suas características físico-químicas. Foi estudado o comportamento dos compósitos sob ação de esforços mecânicos e analisado as modificações microestruturais da interface matriz/agente de reforço, através de MEV.

No Capítulo V são apresentados às conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

CAPITULO II

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

A aplicação industrial de compósitos nas diversas áreas vem crescendo consideravelmente em virtude do aperfeiçoamento nos processos de produção, bem como da concepção de novos agentes de reforço e estruturas compostas, (MANDER, 1981; 1988; MARON, *et al.*, 1989). Destaca-se, também a evolução do uso de compósitos à base de fibras “naturais”, também em elementos estruturais submetidos a pequenos esforços. Isso porque as fibras naturais, em geral, apresentam valores inferiores nas propriedades mecânicas do que as fibras manufaturadas, restringindo o seu uso em elementos estruturais de médio desempenho.

A utilização de reforços naturais em compósitos à base de geopolímero continua sendo um desafio inovador a essa classe de materiais. A procura de melhores propriedades físicas, mecânicas e químicas para os novos compósitos, o uso de fibras naturais conduzem os pesquisadores ao estudo de novos materiais que possam atender às exigências do mercado, (MOE *et al.*, 2002; AQUINO *et al.*, 2007).

O estudo de novos reforços de origem vegetal visa a associação e compatibilidade às pastas geopoliméricas na formação de novos materiais compósitos. Como a fibra ananas comosus, abundante no estado da Paraíba, constitui um desafio para geração de emprego e renda para o mercado local.

Durante esse trabalho, foram analisados os resultados da caracterização microestrutural, das propriedades de resistência e rigidez, das propriedades físicas e químicas dos agentes de reforço. Durante a confecção dos compósitos foi analisado o comportamento interfacial entre as fibras vegetais e a matriz, possuindo importância fundamental na resposta mecânica do produto final. O desempenho mecânico do

compósito (resistência final, módulo de elasticidade, etc.) é determinado a partir dos ensaios mecânicos de resistência a compressão simples, a compressão diametral, tração na flexão em três pontos e absorção de impacto.

2.2 FIBRAS VEGETAIS

2.2.1 “*Agave Sisalana*” (Fibra de Sisal)



Classificação científica

Reino: Plantae
Divisão: Magnoliophyta
Classe: Liliopsida
Ordem: Asparagales
Família: Agavaceae
Gênero: Agave
Espécie: *A. sisalana*

Nome binomial

Agave sisalana
Perrine

Figura 2.1: *Agave Sisalana*, (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Sisal>).

O sisal (*Agave sisalana*), família Agavaceae é uma planta utilizada para fins comerciais. O *Agave sisalana* é cultivado em regiões semi-áridas. No Brasil, os principais produtores são os estados da Bahia e Paraíba, especialmente na Bahia, onde está localizado o maior pólo produtor e industrial do sisal no mundo, que são as cidades de Valente e Conceição do Coité. Do sisal, utiliza-se principalmente a fibra das folhas que, após o beneficiamento, é destinada principalmente à indústria de cordoaria (cordas, cordéis, fios, tapetes, etc). O sisal é uma planta originária do México. Os primeiros bulbilhos da agave sisalana foram introduzidos na Bahia, em 1903, pelo Comendador Horácio Uripia Júnior nos municípios de Madre de Deus e Maragogipe. Foram trazidos provavelmente da Flórida, através de uma firma americana, sendo difundido inicialmente no estado da

Paraíba e somente no final da década de 30 na Bahia. Atualmente o Brasil é o maior produtor de sisal do mundo e a Bahia é responsável por 80% da produção da fibra nacional. O sisal teve seu apogeu econômico durante a Crise do Petróleo nas décadas de 60 e 70. A utilização das fibras manufaturadas, porém a necessidade de preservação da natureza e a forte pressão dos grupos ambientalistas vem contribuindo para o incremento da utilização de fios naturais.

O ciclo de transformação do sisal em fios naturais tem início aos 3 anos de vida da planta, ou quando suas folhas atingem até cerca de 140 cm de comprimento que podem resultar em fibras de 90 a 120 cm. As fibras representam apenas 4 a 5% da massa bruta da folha do sisal. As folhas são cortadas a cada 6 meses durante toda vida útil da planta que é de 6 a 7 anos. Ao final do período é gerada uma haste (inflorescência), a flecha, onde surgem as sementes de uma nova planta. Uma característica da família é que a planta morre após gerar as sementes. O sisal pode ser colhido durante todo o ano: para isto ser possível, não são destacadas do caule as folhas mais novas. É uma planta resistente á aridez e ao sol intenso do sertão nordestino.

2.2.2 Produtos derivados

Os principais produtos são os fios biodegradáveis utilizados em artesanato; no enfardamento de forragens; cordas de várias utilidades, inclusive navais; torcidos, terminais e cordéis. O sisal também é utilizado na produção de estofos; pasta para indústria de celulose; produção de tequila; tapetes decorativos; remédios; biofertilizantes; ração animal; adubo orgânico e sacarias. As fibras podem ser utilizadas também na indústria automobilística, substituindo a fibra de vidro. Uma fibra sintética demora até 150 anos para se decompor no solo, enquanto a fibra do sisal, em meses, torna-se um fertilizante natural.

2.2.3 Regiões de plantio e comércio

Atualmente a Tanzânia, Quênia, Uganda (África Oriental) e Brasil, fazem parte do maiores cultivadores de sisal do mundo. Também são de destaque os países: Angola, México e Moçambique.

2.2.4 “*Ananas Comosus*” (Fibra da Folha do Abacaxizeiro - FFA)



Classificação científica

<u>Reino:</u>	<u>Plantae</u>
<u>Divisão:</u>	<u>Magnoliophyta</u>
<u>Classe:</u>	<u>Liliopsida</u>
<u>Subclasse:</u>	<u>Commelinidae</u>
<u>Ordem:</u>	<u>Poales</u>
<u>Família:</u>	<u>Bromeliaceae</u>
<u>Subfamília:</u>	<u>Bromelioideae</u>

Nome binomial

Ananas comosus
Pineapple

Figura 2.2: *Ananas Comosus*, (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Abacaxi>).

Ananas Comosus ou Abacaxizeiro é uma planta monocotiledônea da família das bromeliáceas, subfamília Bromelioideae. Os abacaxizeiros cultivados pertencem à espécie *Ananas Comosus*, que compreende muitas variedades frutíferas. Há também várias espécies selvagens, pertencentes ao mesmo gênero e grupo; o termo abacaxi (em português) é, com forte probabilidade, oriundo do tupi *ibacati*, ‘bodum ou fedor de fruto’, ‘fruto fedorento’ (*ibá*, ‘fruto’, *cati*, ‘recender ou cheirar fortemente’), documentado já no início do séc. XIX. O termo ananas (em português e espanhol) é do guarani *naná*, e documentado em português na primeira metade do séc. XVI e em espanhol por volta de 1578, em que é emprestado do português do Brasil ou da sua língua geral. O termo abacaxi também é um termo ameríndio, o fruto, quando maduro, tem o sabor bastante ácido e muitas vezes adocicado. Em culinária pode ser utilizado como um poderoso amaciante de carnes. Habitualmente usa-se a polpa da fruta, mas seu miolo e as cascas podem ser aferventadas para produção de sucos. Este fato provavelmente se deve a seu visual espinhoso e ressequido, bem como a dificuldade para descascá-lo sem se ferir com suas farpas, presentes tanto na "coroa" quanto na própria casca. *Descascar o abacaxi*, uma

extensão da mesma gíria, significa resolver um problema difícil. Na linguagem corrente do Brasil tal como em Angola, costuma-se designar por *ananas* os frutos de plantas não cultivadas ou de variedades menos conhecidas ou de qualidade inferior. Por sua vez, a palavra *abacaxi* costuma ser empregada não apenas para designar o fruto de melhor qualidade, mas a própria planta que o produz. O abacaxi é um fruto-símbolo de regiões tropicais e subtropicais, de grande aceitação em todo o mundo, quer ao natural, quer industrializado: agrada aos olhos, ao paladar e ao olfato. Por essas razões e por ter uma "coroa", cabe-lhe por vezes o cognome de "rei dos frutos", que lhe foi dado, logo após seu descobrimento, pelos portugueses.

2.2.5 Produtos derivados

Fibras naturais vêm sendo utilizadas como reforços em matrizes cimentícias e poliméricas como uma alternativa sustentável às fibras sintéticas, as fibras naturais tem sido utilizadas para reforçar materiais inorgânicos por milhares de anos, porém apenas durante a segunda guerra mundial, a devida atenção foi dada para o uso de fibras celulósicas como reforço em materiais a base de cimento. Quando a reserva da fibra de asbesto começou a diminuir, a fibra de celulose começou a ser empregada como substituto parcial ou total do asbesto. No começo dos anos 70, quando foi descoberto que o asbesto é prejudicial à saúde humana, outra vez, foi dada atenção às fibras naturais.



Figura 2.3: Produtos têxteis a partir da fibra de ananas comosus,(www.tribo.org/textures/pinya.html).

As fibras da folha do abacaxizeiro são usadas na Índia para a fabricação de fios e de tecidos para a aplicação têxtil em produtos de artesanato. Nas Filipinas essas fibras têm sido usadas em forros para bermudas, camisas, figura 2.3, esteiras, capachos, bolsas, cobertor, material isolante térmico e acústico, (MUKHERJEE & SATYANAYRANA, 1986). As propriedades da estrutura das células, das fibras unitárias e das mechas da fibra da folha do abacaxizeiro são mostradas na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Propriedades da estrutura da fibra da folha do abacaxizeiro, (SATYANARAYANA, 1986).

Célula	Comprimento L (μm)	3-9
	Largura B (μm)	4-8
	Razão de aspecto L/D	450
Fibra Vegetal	Densidade linear (Denier)	14
	Tenacidade (MN/m^2)	710
	Alongamento na ruptura (%)	2-6
	Rigidez torcional (MN/m^2)	360
	Rigidez na flexão (MN/m^2)	3-8
	Expansão transversal na água (%)	18-20
	Tenacidade (MN/m^2)	370
	Densidade Verdadeira (Kg/m^3)	1480
	Densidade Aparente (Kg/m^3)	1350
	Porosidade (%)	9,0
	Retenção de umidade à (65% UR)	11,8
	Retenção de umidade à (100% UR)	41,0

Entre os vários tipos de fibras vegetais, a fibra da folha do abacaxizeiro (FFA), exibe excelentes propriedades mecânicas. As propriedades superiores da fibra do abacaxizeiro são associadas com o alto teor de celulose e baixo ângulo micro-fibrilar. As propriedades da fibra variam de acordo com o aspecto dimensional, comprimento e espessura ou diâmetro, com as condições de plantio, idade e tipo das folhas, algumas características e propriedades da fibra in natura da folha do abacaxizeiro são mostradas na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Características e propriedades da fibra da folha do abacaxizeiro, (SATYANAYRANA, 1986).

Características	Propriedades
Comprimento	Fibra técnica: de 50 a 120 cm Fibra individual: 2,5 a 4,5mm
Diâmetro	105µm
Pureza	Ótima
Cor	Branca-creme
Brilho	Superfície lustosa
Superfície da fibra	Lisa
Toque	Macio
Teste de combustão	Chama amarela rápida, semelhante a combustão do papel
Comportamento ácido	Muito sensível
Densidade	1,44g/cm ³
Higroscopicidade	11%
Tingibilidade	Ótima: cores claras e luminosas

2.2.6 Regiões de Plantio e Comércio

Segundo dados da FAO (Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação), o Brasil é o maior produtor mundial de abacaxi, respondendo por 13,4% do total anual no período de 2001 a 2006. No mercado nacional, o abacaxi responde por 5,2% do valor da produção de frutíferas. Entre os estados, o Pará foi o primeiro colocado, com 354.244 milheiros de frutos, 32,1% a mais que em 2005, o que correspondeu a 20,8% da produção nacional da fruta.

Os municípios paraenses de Floresta do Araguaia e Conceição do Araguaia produziram 162.000 e 145.000 milheiros de abacaxi, o que correspondeu a 9,5% e 8,5% da produção brasileira de 2006. Os municípios paraibanos de Santa Rita, Itapororoca, Araçagi e Pedras de Fogo somaram cerca de 15% do que foi produzido. Em Minas Gerais, os maiores produtores foram Canápolis, Monte Alegre de Minas, Frutal e Fronteira, somando 11,8% da colheita de abacaxi no país.

2.3 COMPORTAMENTOS DE FIBRAS VEGETAIS COMO AGENTE DE REFORÇO.

As fibras vegetais podem ser extraídas de diferentes partes da planta: do caule (juta, malva, bagaço de cana-de-açúcar, bambu); folhas (sisal, bananeira, abacaxi, curauá), do fruto (algodão, coco verde e maduro); do tronco (madeira) e outros. Devido a isto, elas diferem consideravelmente uma das outras, mas possui em comum o fato de serem constituídas basicamente por três componentes: celulose(C), lignina (L) e polioses (P), também conhecidas como hemiceluloses (ROWELL, 1996); (FENGEL, 1989) como mostrado de forma esquemática na figura 2.4.

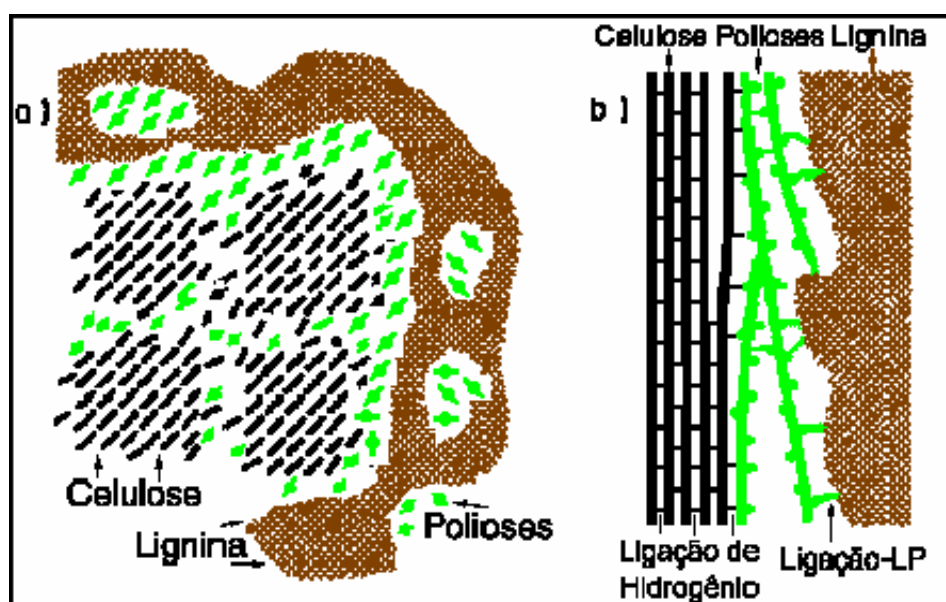


Figura 2.4: Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular: a) vista de um corte transversal; b) vista de um corte tangencial, L-P indica ligações ligninas-polioses, (FENGEL; WEGENER, 1989).

As fibras vegetais provêm de fontes renováveis e abundantes, principalmente nos trópicos. A sua considerável biodegradabilidade pode contribuir para um saudável ecossistema e seu baixo custo e razoável desempenho atendem aos interesses econômicos de muitas indústrias. A Figura 2.5 mostra, esquematicamente, as principais fontes das fibras por classe.

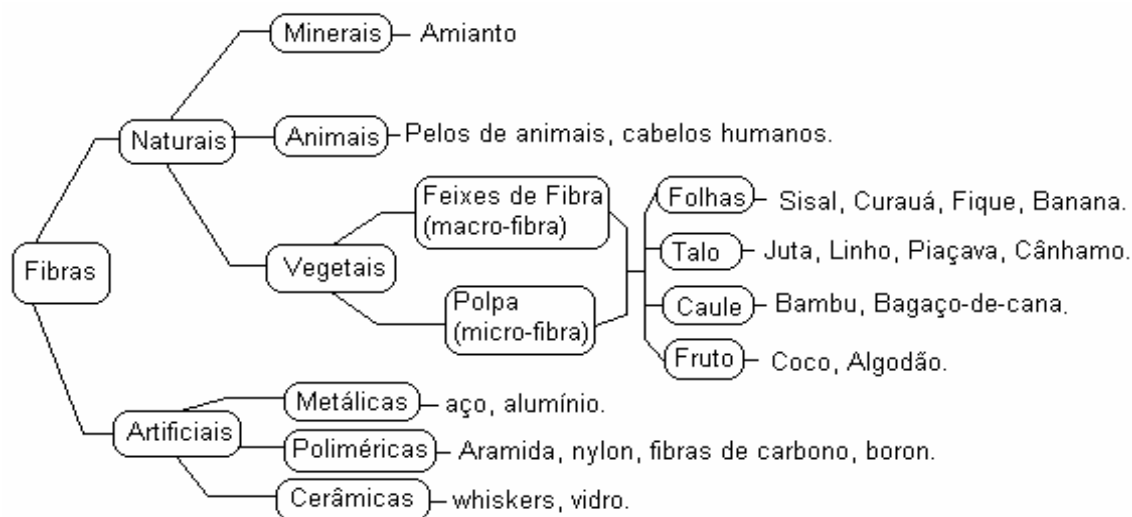


Figura 2.5: Classificação das fibras vegetais, (TOLEDO, 2000).

Fibras naturais a partir de folhas, sementes ou de partes fibrosas do tecido da planta incluem: coco, sisal, juta, *Luffa cylindrica* (sponge gourds), flax, ramie, palmeira, cânhamo, algodão, cana de açúcar, bambu, piaçava, banana, abacaxi, curauá, dentre outras. Estes materiais são todos compostos de fibrilas de celulose unidas com material resinoso e lignina do tecido da própria planta (TANOBE *et al.*, 2005).

2.3.1 Fibras Lignocelulósicas como Agente de Reforço em Compósitos

Os compósitos podem ser reforçados por fibras de tal forma que ambas, fibras e matriz, conservem suas identidades químicas e físicas e, ainda, produzam uma combinação de propriedades que não podem ser conseguidas com um dos constituintes individualmente. Em geral, as fibras são os principais membros de transporte de cargas, enquanto a matriz as mantém na localização e direção desejada, agindo como um transportador médio de carga e protegendo as fibras de danos ambientais, (MALLICK, 2006). As propriedades mecânicas do reforço fibroso em compósitos poliméricos dependem, principalmente, de três fatores: módulo de resistência da fibra, estabilidade química da matriz polimérica e ligação efetiva entre matriz e reforço na transferência de forças através da interface. Muitas propriedades de materiais compósitos fibrosos são fortemente dependentes de parâmetros microestruturais como o diâmetro, comprimento, fração volumétrica, orientação e modo de dispersão da fibra, (KURUVILA, 1999).

Quanto à orientação das fibras em compósitos pode ser: unidirecionadas com fibras contínuas (a); aleatória com fibras descontínuas multidirecionais (b) e orientadas de fibras descontínuas(c), conforme esquema mostrado na figura 2.6.

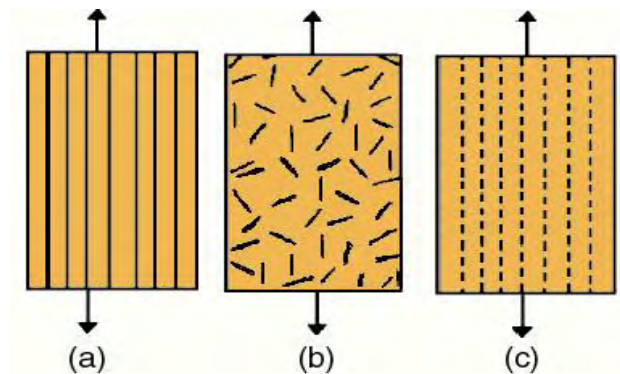


Figura 2.6: Tipos de distribuição de fibras em compósitos (a) fibras contínuas unidirecionais, (b) fibras descontínuas e aleatórias, (c) fibras descontínuas unidirecionais, (MATTHEUS; RAWLINGS, 1994).

Compósitos com fibras lignocelulósicas são utilizados em produtos estruturais como coberturas, muros, construções e decoração. Outras aplicações incluem ainda infraestrutura como marinas, cercas de segurança, pisos de caminhão, painéis automotivos, proa de navios e em aplicações industriais e de consumo como equipamentos de play ground, bancos, etc, (DEMIR *et al.*, 2006). A Figura 2.7, apresenta um exemplo recente de aplicação de material compósito de matriz polimérica reforçado com fibra natural no setor automotivo.



Figura 2.7: Materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal e flax utilizados em componentes no setor automotivo: A) Mercedes-Benz Classe E e B) Mercedes-Benz Classe A, (SIQUEIRA, 2006).

2.3.2 Comprimento Crítico da Fibra Utilizada

A influência do comprimento da fibra e a eficiência de sua ligação com a matriz são fatores essenciais para garantir uma melhor transferência de carga da matriz para as fibras e com isso melhorar as propriedades do compósito. Fibras muito curtas resultam em uma transmissão pouco eficiente da carga externa aplicada sobre a matriz polimérica, (MONTEIRO, S. N. *et al.*, 2006). Kelly e Tyson, (KELLY, A. e TYSON, W. R., 1965) propuseram um comprimento denominado de crítico, L_c , de modo que abaixo deste comprimento não haverá transmissão de carga da matriz para fibra sem o seu rompimento. O valor do comprimento crítico é dado pela equação 2.1:

$$L_c = \frac{d\sigma_f}{2\tau} \quad 2.1$$

Onde d o diâmetro da fibra, σ_f limite de resistência a tração e τ força de ligação entre fibra e a matriz. O diâmetro da equação 2.1 foi reduzido pela metade, por uma dedução mais recente (HULL, D. e T.W., C., 1981), conforme expõe a equação 2.2, onde r é o raio da fibra.

$$L_c = \frac{r\sigma_f}{2\tau} \quad 2.2$$

Fibras contínuas, ou fibras longas possuem normalmente comprimento superior a 15 vezes L_c (CALLISTER JR, W. D., 1999). Kelly e Tyson (KELLY, A., 1966) propuseram um ensaio denominado de “pullout”, para a determinação do comprimento crítico e cuja descrição gráfica está mostrada na Figura 2.8.

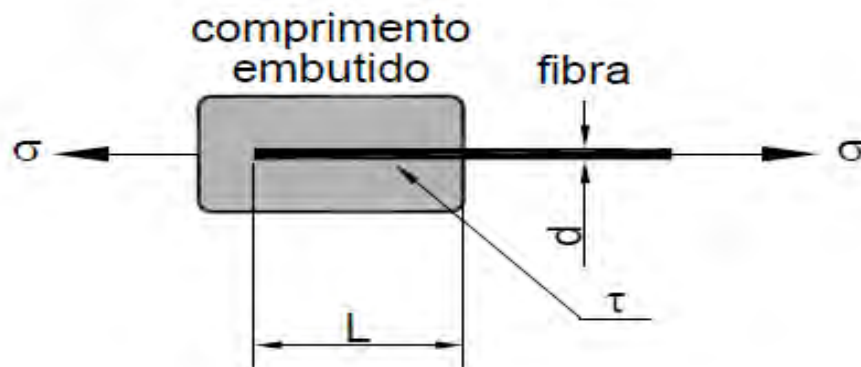


Figura 2.8: Esquema de ensaio de “pullout” por Kelly e Tyson, (KELLY, A. e TYSON, W. R., 1965).

Este ensaio consistiu em embutir a fibra, até um comprimento L , em uma cápsula do material que simulava a matriz do compósito. O conjunto foi submetido à tração, com as garras da máquina prendendo tanto a ponta livre da fibra quanto a outra extremidade da cápsula. Para valores baixos de L , a fibra escorregou dentro da cápsula, estes valores estariam abaixo do comprimento crítico, (MONTEIRO, S. N. e D'ALMEIDA, J. R. M., 2006). Segundo Monteiro *et al.* (MONTEIRO, S. N. e D'ALMEIDA, J. R. M., 2006), o conceito de comprimento crítico de uma fibra é aparentemente mais complexo do que foi originalmente proposto por Kelly e Tyson. Existe uma gama de comprimentos que vai desde o limite, L_c , para o livre desacoplamento através do total desprendimento da fibra em relação à matriz polimérica, até o comprimento mínimo, para não desacoplar a fibra da matriz.

2.3.3 Composição Química e Morfológica de Estruturas Lignocelulósicas

A biomassa vegetal, que inclui todos os materiais lignocelulósicos, é constituída por substâncias que contêm principalmente celulose, lignina e hemiceluloses. Em menores quantidades são encontradas as pectinas, pigmentos e extrativos. As principais fontes destas substâncias incluem madeiras, insumos agrícolas, plantas aquáticas, fibras naturais, gramíneas e outros, (CARASCHI, 1997). Vários estudos e pesquisas são realizados visando o reaproveitamento de culturas e resíduos vegetais para obtenção de combustíveis, fertilizantes ou matérias-primas para diversificadas indústrias.

Celulose

A celulose, figura 2.9, é o principal constituinte dos organismos vegetais, embora seja encontrada também em alguns organismos do reino animal, sendo o composto orgânico mais abundante e disponível na biosfera e o principal componente da parede celular dos vegetais. Representando aproximadamente $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da produção anual da biomassa a celulose é considerada uma fonte quase inesgotável para o aumento da demanda por produtos ambientalmente corretos e biocompatíveis, (KLEMM *et al.*, 2005).

Numerosas aplicações da celulose usam benefícios de sua biocompatibilidade e quiralidade para imobilização de proteínas, anticorpos, heparina e na separação de moléculas enantioméricas assim como também na formação de compósitos de celulose com polímeros sintéticos e biopolímeros, (KLEMM *et al.*, 2005).

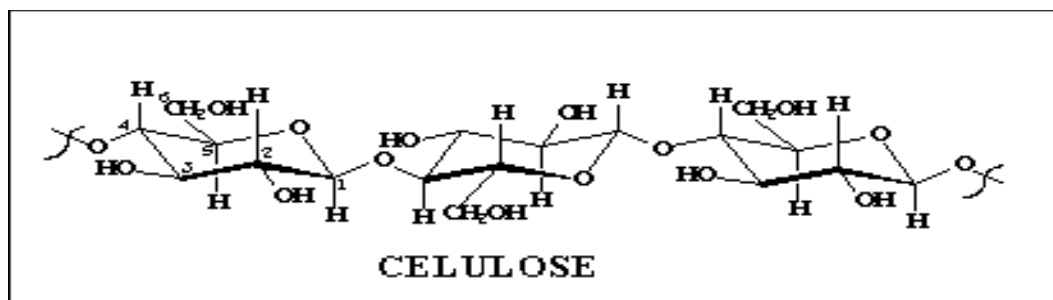


Figura 2.9: Estrutura da celulose formada a partir da β -D-glucopirranose, destacando a unidade repetitiva básica (celobiose) e os terminais redutores e não redutores, (GURGEL, 2007).

As fibras vegetais são constituídas por células individuais (microfibras) unidas umas às outras por meio da lamela intermediária, que é constituída de hemicelulose e lignina. Cada microfibrila é formada por um número de camadas, contendo fibrilas que são compostas por cadeias moleculares de celulose. Essas fibrilas se apresentam, em cada camada sob a forma de espiral com ângulos de inclinação variáveis, que têm influência sobre o desempenho mecânico da fibra. A Figura 2.10 apresenta um esquema de uma microfibrila, onde podem ser vistas as camadas primárias e secundárias. A camada secundária é dividida em três subcamadas (S1, S2 e S3). A região central da fibra apresenta uma cavidade denominada lúmen, que é o grande responsável pela elevada absorção de água e baixa massa específica aparente, características comuns às fibras vegetais. Além disso, substâncias agressivas costumam penetrar no lúmen, a exemplo dos compostos hidratados do cimento, em compósitos com matriz cimentícia causando reações degradantes nos componentes da fibra. Esses compostos podem, ainda, sofrer cristalização nessa cavidade central vazia das fibras, causando enrijecimento desse reforço e sua conseqüente fragilização.

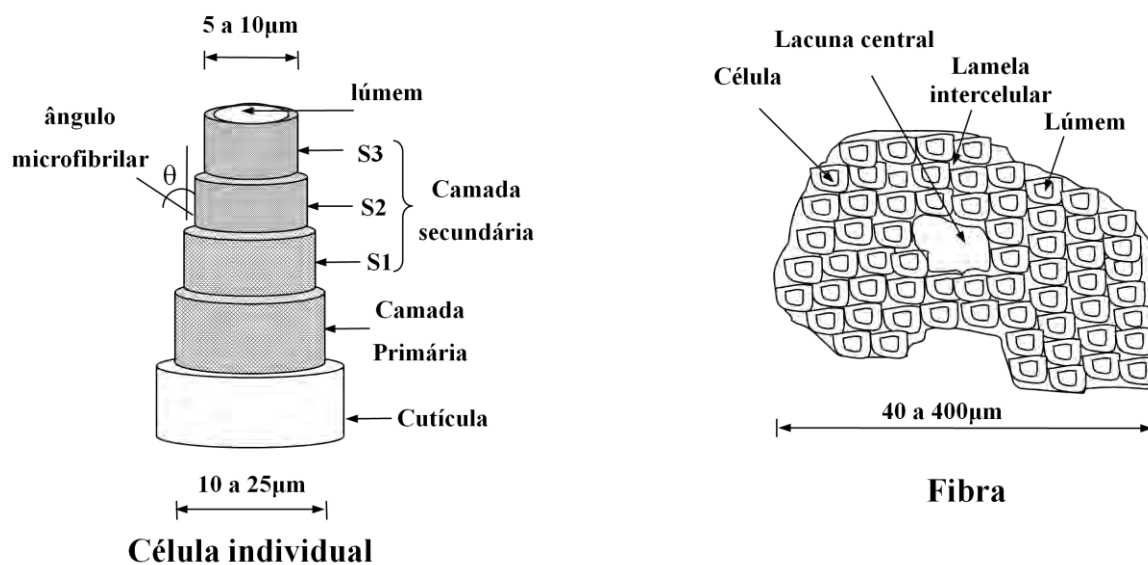


Figura 2.10: Esquema de uma fibro-célula de uma fibra vegetal com dimensões aproximadas, (COUTTS, 1995).

O tratamento de materiais que contém celulose nativa (celulose I) para formar fibras bem orientadas, invariavelmente, conduz à outra forma polimórfica da celulose, a celulose II.

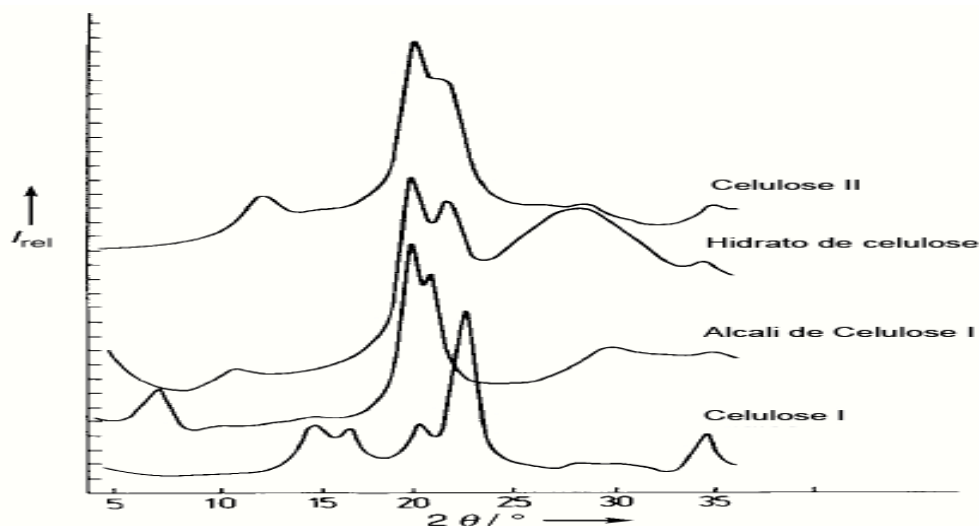


Figura 2.11: Curvas de difração de raios-X de modificações de celulose formadas durante a alcalinização e regeneração (I = intensidade relativa, 2θ = ângulo de difração), (KLEMM; *et al.*, 2005, p. 33-63).

A celulose II, do tipo mercerizadas, é considerada por cristalizar numa célula unitária monoclinica de grupo espacial P21 que requer cada unidade de anidroglicose para satisfazer o empacotamento antiparalelo das cadeias quando comparada ao empacotamento paralelo apresentado pela célula unitária da celulose I.

Por meio de ensaios químicos de acessibilidade pode-se chegar a uma nova classificação para a celulose em função do grau de solubilidade em solução de hidróxido de sódio (NaOH). A alíquota insolúvel em NaOH 17,5% é chamada de α -celulose. A porção que se solubiliza, mas precipita quando a solução é neutralizada, é chamada de β -celulose. A porção que não se precipita, mesmo quando a solução é neutralizada, é denominada de γ -celulose podendo ser novamente precipitada com adição de álcoois alifáticos de cadeia curta (FENGEL, *et al.*, 1984).

Lignina

A lignina, figura 2.12, é a segunda substância mais abundante no reino vegetal (BOTARO, 1996); pode ser definida como um biopolímero tridimensional, aromático, hidrofóbico, altamente ramificado e amorfo, possuindo um variado número de grupamentos funcionais de estrutura complexa (grupos éteres alifáticos e aromáticos, álcoois benzílicos, álcoois primários e secundários, grupos carbonila de aldeídos, cetonas e ésteres, e fenóis), baseada na unidade fenilpropânica, (BUDZIAK *et al.*, 2004).

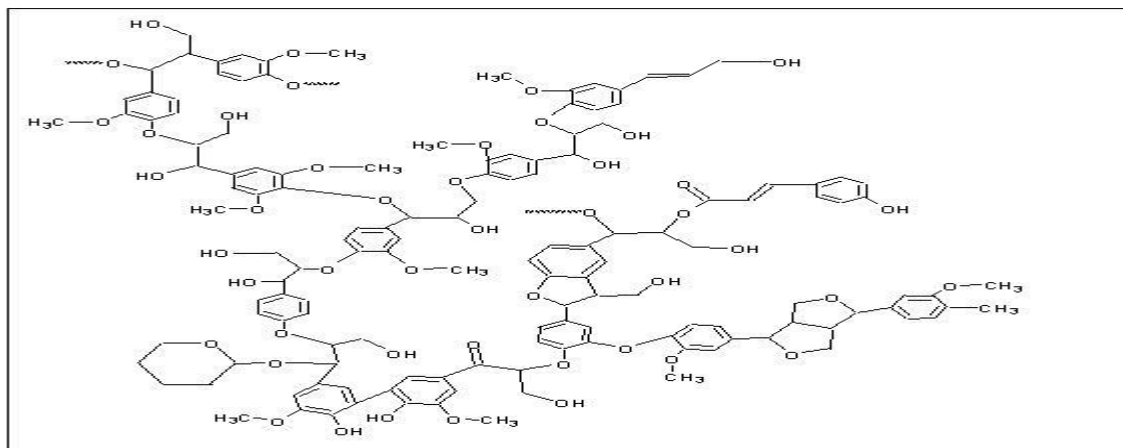


Figura 2.12: Estrutura Geral da Lignina (Reproduzida com permissão de “*Real-World Cases in Green Chemistry*”, direitos de reprodução em 2000 da American Chemical Society).

A biossíntese da lignina ocorre a partir de precursores derivados do álcoolcinâmico: o álcool trans-p-cumarílico, álcool trans-coniferílico e o álcool trans-sinapílico. Estes precursores são obtidos a partir da glicose (gerada pela fotossíntese) através de rotas enzimáticas que geram unidades siringílicas, guaiacílicas e p-hidroxibenzílicas, (FENGEL *et al.*, 1984).

Hemicelulose

Exemplos típicos de hemicelulose são as polioses que representam polissacarídeos formados principalmente por pentoses e hexoses. As polioses se encontram depositadas nas paredes das células em um estágio anterior à lignina nos tecidos vegetais conforme mostra a figura 2.13.

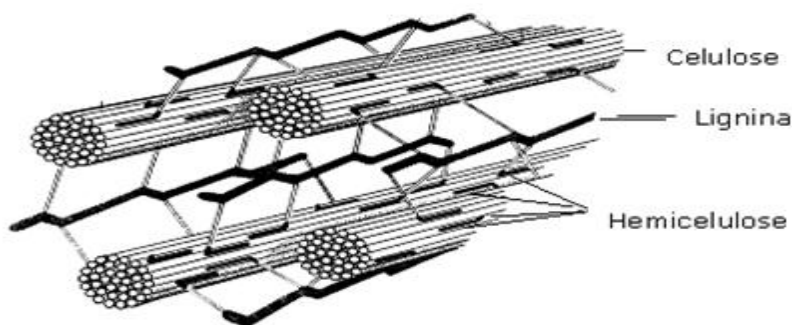


Figura 2.13: Microfibrilas celulósicas unidas por meio de uma matriz formada por glicoproteínas (proteínas ligadas a açúcares), hemicelulose e pectina (polissacarídeos).

2.3.4 Propriedades Mecânicas das Fibras Vegetais

Na Tabela 2.3 apresentam-se as propriedades mecânicas e físicas, de algumas fibras vegetais comumente utilizadas em compósitos encontrados na literatura técnica. Esses dados foram tomados como elementos de comparação com valores obtidos para as fibras estudadas no presente trabalho. Pode ser observada uma grande variabilidade entre os valores apresentados, que pode ser creditada às condições ainda não padronizadas dos testes aplicados. Além disso, essas propriedades dependem da idade da planta, do local do cultivo, das condições climáticas e da microestrutura das fibras.

Tabela 2.3: Valores médios de algumas propriedades mecânicas de fibras oriundas de cultivo principal e subprodutos da agricultura, (GASSAN, J. e BLEDZKI, A. K., 1999; REDDY *et al.*, 2005; REDDY, N. e YANG, Y., 2009).

Fibra Vegetal	E (GPa) Módulo de Elasticidade	σ_T(MPa) Resistência a Tração	ϵ_R(%) Alongamento na Ruptura	ρ(g/cm³) Massa Específica
Sisal	19,5	570	4	1,45
Abacaxi	58,5	1627	2,3	1,44
Coco	22,5	200	17,5	1,37
Bagaço da cana	17	250	5,11	1,25
Bambu	36,5	450	3,22	1,5
Juta	29	300	1,7	1,03
Algodão	9,05	442	7,5	1,55
Ramie	94,7	669	3,7	1,5
Curauá	28	600	3,02	1,347
Licuri	23,87	500	2	0,54
Folha da bananeira	20	550	5,5	1,35
Piaçava	5,6	140	5	1,05
Linho	27,6	690	2,95	1,5
Bambu	25	289	3,2	1,5
Canhâmo	34	900	3,5	1,5
Piaçava	5,6	143	6	1,05

2.3.5 Tratamentos Superficiais de Fibras Naturais

A preparação de Compósitos de Matriz Polimérica, reforçados com fibras naturais, permite em muitos casos encontrar uma combinação entre um baixo custo, devido à utilização de materiais naturais como agentes de reforço e elevada resistência e baixa densidade. No entanto, um dos maiores empecilhos para o uso em potencial destes materiais tem sido a baixa compatibilidade entre o agente de reforço natural e as matrizes poliméricas (GARDEA-HERNANDÉZ *et al.*, 2008; ACHA *et al.*, 2007; HONG *et al.*, 2007; TSERKI *et al.*, 2005).

Esta falta de compatibilidade se deve, em geral, ao considerável caráter hidrofóbico das matrizes poliméricas em oposição ao elevado caráter hidrofílico das fibras naturais (BESSADOK *et al.*, 2007; CORRALES *et al.*, 2007; GOMES *et al.*, 2007).

Os métodos de tratamentos superficiais das fibras naturais que se dividem em dois grupos: métodos físicos que não mudam a composição química das fibras e os métodos químicos que envolvem mudanças nas estruturas lignocelulósicas, podem ser usados com o objetivo de melhorar a adesão na interface.

Mercerização

Mercerização é um tratamento químico no qual se submete a fibra natural a uma interação com solução aquosa concentrada de base forte. Este tratamento produz notável inchamento, com mudança na estrutura da fibra, dimensão, morfologia e propriedades mecânicas das fibras, (QIN *et al.*, 2008; EDEEROZEY *et al.*, 2007).

Durante a mercerização a celulose I é transformada em celulose II produzindo mudanças na resistência e no brilho da fibra e em suas propriedades de adsorção. Durante o processo o material se expande e as cadeias de polissacarídeos são rearranjadas. Desta forma a quantidade de material menos ordenado aumenta nas fibras enquanto a parte cristalina diminui. A mercerização também aumenta a área superficial específica das fibras tornando os grupos hidroxila das macromoléculas de celulose mais facilmente acessíveis, (QIN *et al.*, 2008; GURGEL, 2007).

Um dos efeitos mais prejudiciais causados pelo tratamento alcalino às estruturas lignocelulósicas é a redução da estabilidade mecânica com diminuição na resistência à tração e no módulo de Young das fibras.

Esterificação

A esterificação é um processo de modificação química realizado nas fibras naturais para aumentar a compatibilidade entre as fibras fortemente polares e as matrizes de considerável caráter hidrofóbico, (GARDEA-HERNANDEZ *et al.*, 2008; TSERKI *et al.*, 2005; GASSAN, *et al.*, 2002). Com a reação de esterificação, os grupos hidroxílicos superficiais das fibras naturais são substituídos por grupos provenientes dos agentes de acoplamento, (PANAYIOTOU *et al.*, 2005)

A modificação também resulta na liberação de uma ou mais funções ácidos carboxílicos encontrados na lignina ou celulose, via formação de uma ligação éster covalente, provendo sítios reativos adicionais aos quais mais reações químicas se tornam possíveis (XIAO *et al.*, 2001). A Figura 2.14 apresenta o esquema da reação de esterificação entre o anidrido succínico e os grupos hidroxílicos disponíveis presentes na estrutura das fibras naturais.

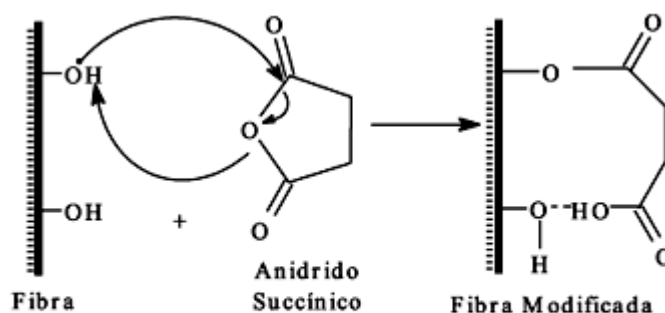


Figura 2.14: Esquema da reação de esterificação entre o anidrido succínico e os grupos hidroxílicos presentes na estrutura das fibras lignocelulósicas (suporte sólido), (HILL *et al.*, 1986).

2.4 SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS UTILIZADOS COMO MATRIZ

O geopolímero pertence a uma classe de materiais de aluminossilicatos com potenciais e aplicações como um substituto de cimento, para minimização de emissões de gases de efeito e também como um material avançado para uso em compósitos de prova de fogo e refratários com elevado ponto de fulgor, agindo como matriz. A figura 2.15, mostra o carbono-epoxy aeroespacial composto (à esquerda) em chamas, enquanto um composto de carbono geopolimérico (direita) ainda resiste a 1200 ° C de temperatura.



Figura 2.15: Geopolímero a direita, ainda resiste a 1200 ° C, (DAVIDOVITS, 2005-
www.geopolymer.org).

Estudos realizados na Universidade de Melbourne centram-se no desenvolvimento de uma compreensão mais completa da química de geopolimerização, com uma vista ao desempenho em aplicações em compósitos, conforme figura 2.16.

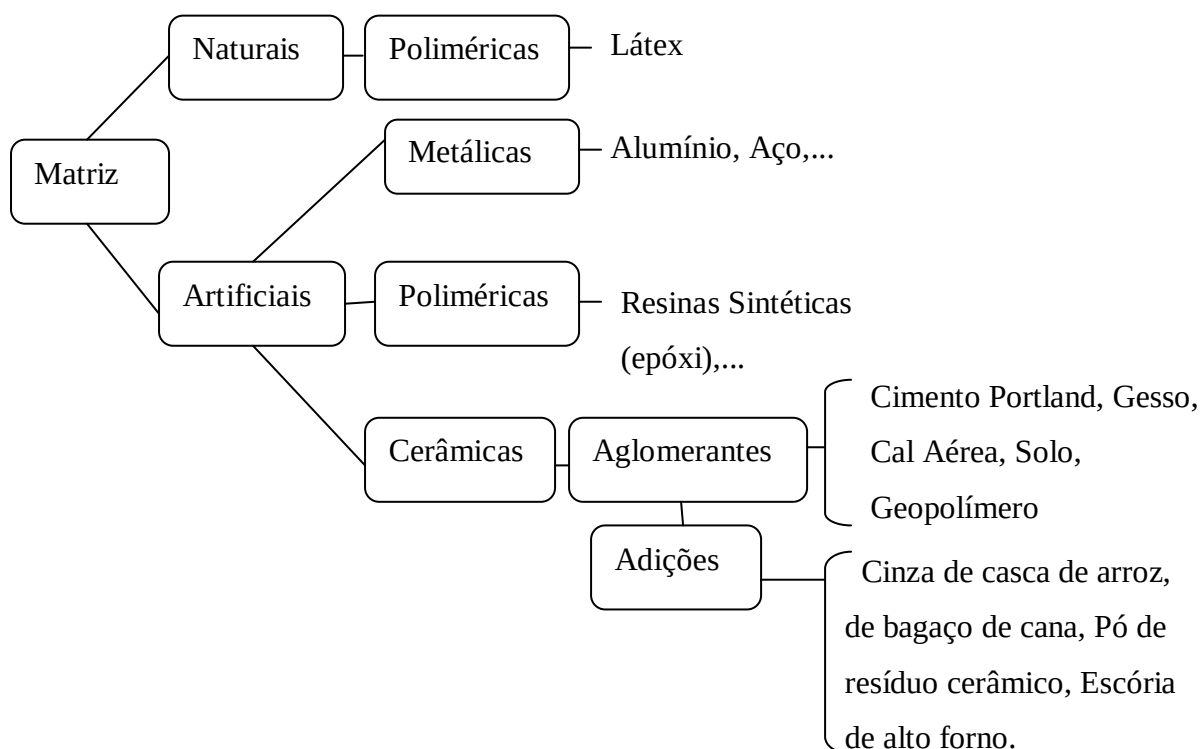


Figura 2.16: Esquema de matrizes para compósitos. (TOLEDO, 2000).

2.4.1 Origem dos Geopolímeros

Embora usualmente designados como ligantes geopoliméricos, são também designados como ligantes obtidos por álcali-ativação, ou cimentos alcalinos. Em termos históricos este tipo de ligante, foi objeto de intensas análises por parte de investigadores do leste da Europa, vide quadro 2.1. Em 1978 Joseph Davidovits introduziu o termo “geopolímero”, tendo patenteado o produto das suas investigações sobre a polimerização do metacaulim, é a temática dos ligantes alcalinos, que sofreu uma popularização, quer em termos da qualidade da investigação produzida, quer em termos de divulgação mediática, o que justifica a vulgarização do termo “geopolímero”, à semelhança do que aconteceu com o termo “cimento Portland” nos cimentos tradicionais.

Quadro 2.1: Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por ativação alcalina e cimentos alcalinos, (TORGAL, F.P, 2009. *et al.*).

Autor	Ano	Descrição
Feret	1939	Cimentos com escórias
Purdon	1940	Combinações álcalis-escórias
Glukhovsky	1959	Bases teóricas e desenvolvimento de cimentos alcalinos
Glukhovsky	1965	Primeiros cimentos alcalinos
Davidovits	1979	Termo “Geopolímero”
Malinowski	1979	Caracterização de aquedutos milenares
Forss	1983	Cimento tipo F (escórias – álcalis superplastificante)
Langton e Roy	1984	Caracterização de materiais em edifícios milenares
Davidovits e Sawyer	1985	Patente do cimento “Pyrament”
Krivenko	1986	Sistemas $R_2O - RO - SiO_2 - H_2O$
Malolepsy e Petri	1986	Ativação de escórias sintéticas
Malek. et al.	1986	Cimentos de escórias com resíduos radioativos
Davidovits	1987	Comparação entre concretos correntes e concretos milenares
Deja e Malolepsy	1989	Resistência ao ataque de cloretos
Kaushal et al.	1989	Cura adiabática de ligantes alcalinos com resíduos nucleares
Roy e Langton	1989	Analogias dos concretos milenares
Majundar et al	1989	Ativação de escórias – $C_{12}A_7$

Talling e Brandster	1989	Álcali-ativação de escórias
Wu et al.	1990	Ativação de cimento de escórias
Roy et al.	1991	Pega rápida de cimentos ativados alcalinamente
Roy e Silsbee	1992	Revisão sobre cimentos ativados alcalinamente
Palomo e Glasser	1992	Metacaulim com CBC
Roy e Malek	1993	Cimento de escórias
Glukhovsky	1994	Concretos milenares, modernos e futuros
Krivenko	1994	Cimentos alcalinos
Wang e Scrivener	1995	Microestrutura de escórias ativadas alcalinamente
Benjamin Varela	2002	A Study on the Suitability of Geopolymers for Structural Steel Fire Protection
Sofi Massoud	2003	Bond Performance of Reinforcing Bars in Geopolymer Concretes
Amândio Teixeira Pinto	2004	Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metacaulino
Anne-Cécile Derrien	2004	Synthèse et Caractérisation Physico-Chimique de Géopolymères
María Criado Sanz; Ángel Palomo Sánchez; Ana Fernández Jiménez	2005	Influencia de los Aditivos Plastificantes sobre las Propiedades Reológicas de Pastas de Ceniza Volante Activada Alcalinamente
Amândio Teixeira Pinto	2006	Introdução ao Estudo dos Geopolímeros
Peter Duxson	2006	The Structure and Thermal Evolution of Metakaolin Geopolymers
Fernando Pacheco Torgal	2007	Desenvolvimento de Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina de Lamas Residuais das Minas de Panasqueira
Kelly Cristiane Gomes da Silva	2008	Potencial de Ativação Alcalina de Materiais Residuais Aluminosilicosos no Desenvolvimento de Matrizes Cimentícias
João Dellonx Régis Barboza de Souza	2009	Adesivos Alcalinamente Ativados: Ativação com Silicato de Potássio e Silicato de sódio
A. Manzano-Ramírez	2011	Influencia de la temperatura de procesamiento sobre la transmitancia del geopolímero
Alejandro Manzano Ramírez, José Carlos Rubio Ávalos; María del Socorro Muñiz Villarreal; José Ramón Gasca.	2011	Geopolímeros para un Desarrollo Sustentable

Em termos físicos, os ligantes obtidos por álcali-ativação, compreendem fundamentalmente duas etapas, uma de dissolução da sílica e alumina da matéria prima, quando misturada com uma solução alcalina (ativador) e outra de policondensação e endurecimento dos produtos de reação numa estrutura polimérica.

Ao designar tais produtos como geopolímeros, Davidovits procurou mostrar como foi possível transferir para o domínio dos materiais inorgânicos, como as argilas, caulinitas, escórias e alumino-silicatos em geral, os processos tecnológicos da polimerização orgânica, produzindo a baixa temperatura materiais dotados de características similares a outros que existem na natureza, em particular os materiais zeolíticos e feldspatóides:

- ✓ *Rigidez*
- ✓ *Resistência mecânica*
- ✓ *Inércia química*
- ✓ *Estabilidade*

Os materiais de partida utilizados foram essencialmente os aluminosilicatos, sendo por isso natural que a nomenclatura, proposta na figura 2.17 traduzisse essa origem. O termo poli-sialato foi introduzido para caracterizar a rede de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 que, ligados alternadamente e compartilhando todos os oxigênios dos vértices, constituem a matriz química dos geopolímeros. *Sialato* é a abreviatura de *silicooxo- aluminato* (Si-O-Al-O).

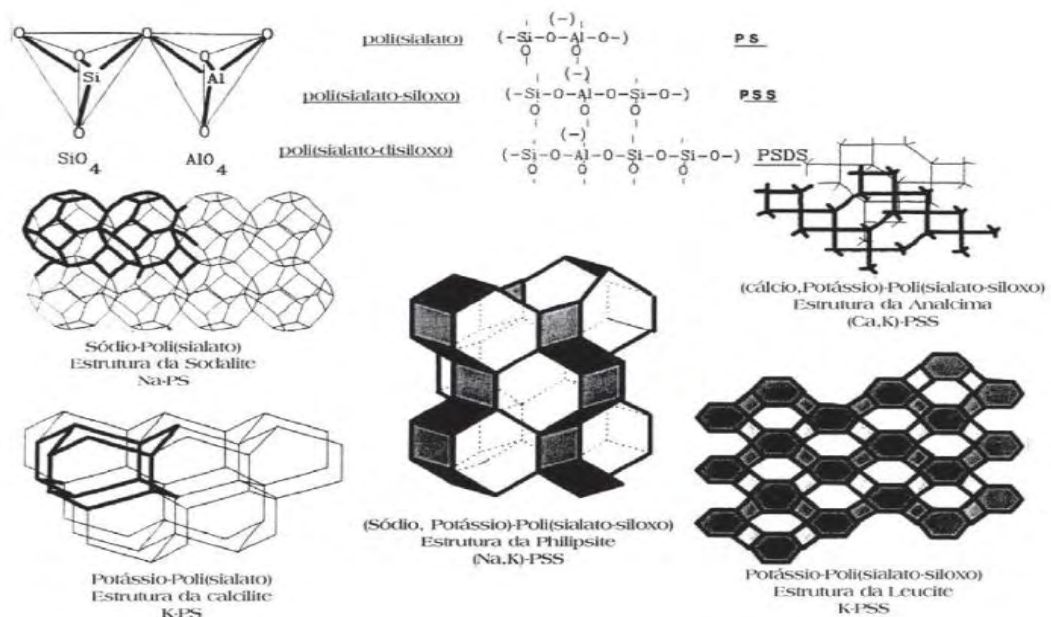


Figura 2.17: Aspectos Estruturais e Nomenclatura, (PINTO, A.T. 2004).

A presença dos cátions Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ e outros, são indispensáveis para balancear as cargas negativas do Al^{3+} , em coordenação IV com o oxigênio, tornando a estrutura eletricamente neutra.

A fórmula empírica geral pode escrever-se assim:

$\text{Mn} [(\text{SiO}_2)_z. \text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ onde,

M – é um cátion (Na^+ , K^+ , ou Ca^{2+})

n – é o grau de polimerização

z - é igual a 1, 2 ou 3

w – é o grau de hidratação

A estrutura dos poli-sialatos, vista na figura 2.18, baseia-se na organização e arranjo espacial do silício (Si) e do alumínio (Al), que podem formar várias unidades de repetição

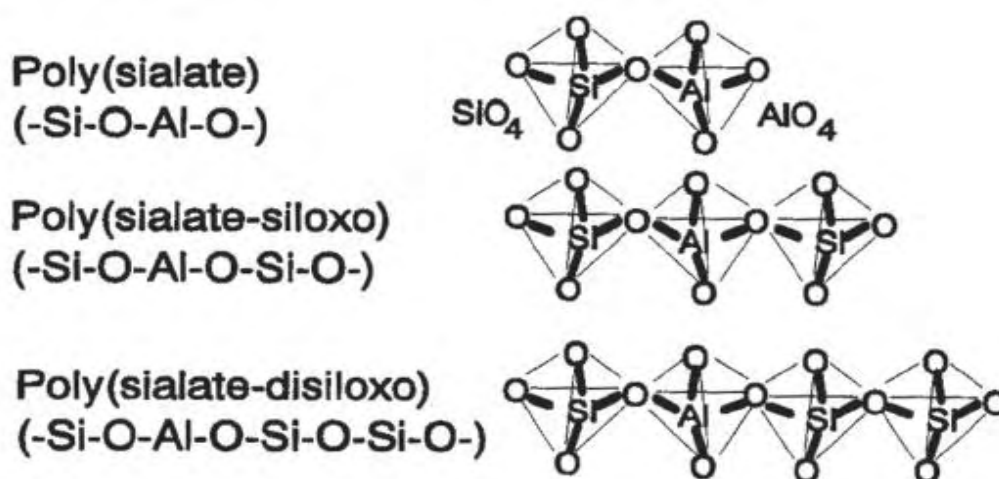


Figura 2.18: Esquema das estruturas moleculares de polisialatos, (DAVIDOVITS, J. 1994 apud SILVA, F. J., 2000).

Os geopolímeros são polímeros no sentido específico do termo e, portanto, transformam-se, policondensam-se e adotam forma, polimerizando rapidamente a baixa temperatura (algumas horas a 30°C , poucos minutos a 85°C e apenas uns escassos segundos sob a ação das micro-ondas).

Estudos feitos por PALOMO *et al.*, 1999, mostram que a temperatura e o tempo de cura condicionam o comportamento mecânico dos geopolímeros fabricados à

base de cinzas volantes, pois com o aumento da temperatura e do tempo de exposição a essa temperatura melhoram as resistências à compressão simples, (HARDJITO, 2005), pesquisadores confirmam o comportamento, mas afirmam que não se verificam ganhos significativos para além dos 60°C, nem das 48 horas de exposição.

Como se pode verificar no esquema apresentado na Fig.2.19, a ativação da caulinita (precursor geopolimérico) por uma solução alcalina de hidróxido de sódio, em condições específicas de temperatura (100 - 150°C) e de pressão (1 – 2 MPa), produz um sódio-poli-sialato cristalino, com a estrutura da sodalita, em cerca de 20 segundos.

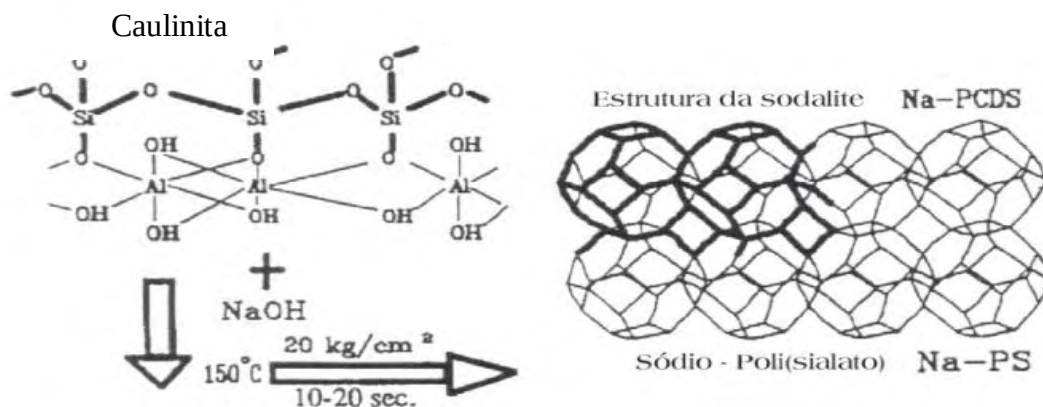


Figura 2.19: Ativação da caulinita, (DAVIDOVITS, J.,1999).

Ainda não está suficientemente entendida a forma como um geopolímero ganha consistência e endurece, mas o tipo de estrutura que se obtém é estável e confere durabilidade ao material, o que não acontece com os produtos de hidratação do cimento Portland, que não existindo livremente na natureza, têm um potencial de combinação/alteração relativamente elevado, degradando-se posteriormente

2.4.2 Estrutura e Propriedades dos Geopolímeros

Sendo um filo-silicato, a caulinita é formada pela associação de folhas tetraédricas de sílica e folhas octaédrica de gibsita (onde o íon coordenado é o alumínio) ou de brucita (onde o íon coordenado é o magnésio). A associação é feita de tal modo que os vértices livres de cada tetraedro apontam todos na mesma direção, para a folha octaédrica,

e situam-se num dos planos dos octaedros, com os O e OH desta folha. A Fig.2.20 mostra de modo esquemático o modelo de camada estrutural do grupo das caulinitas (organização 1:1). O argilomineral caulinita é formado pelo empilhamento regular de lamelas do tipo 1:1, em que cada lamela consiste em uma folha de tetraedros de sílica e uma folha de octaedros de gibsita sendo que as lamelas são ligadas entre si pelas ligações de hidrogênio, produzindo uma estrutura altamente coesa.

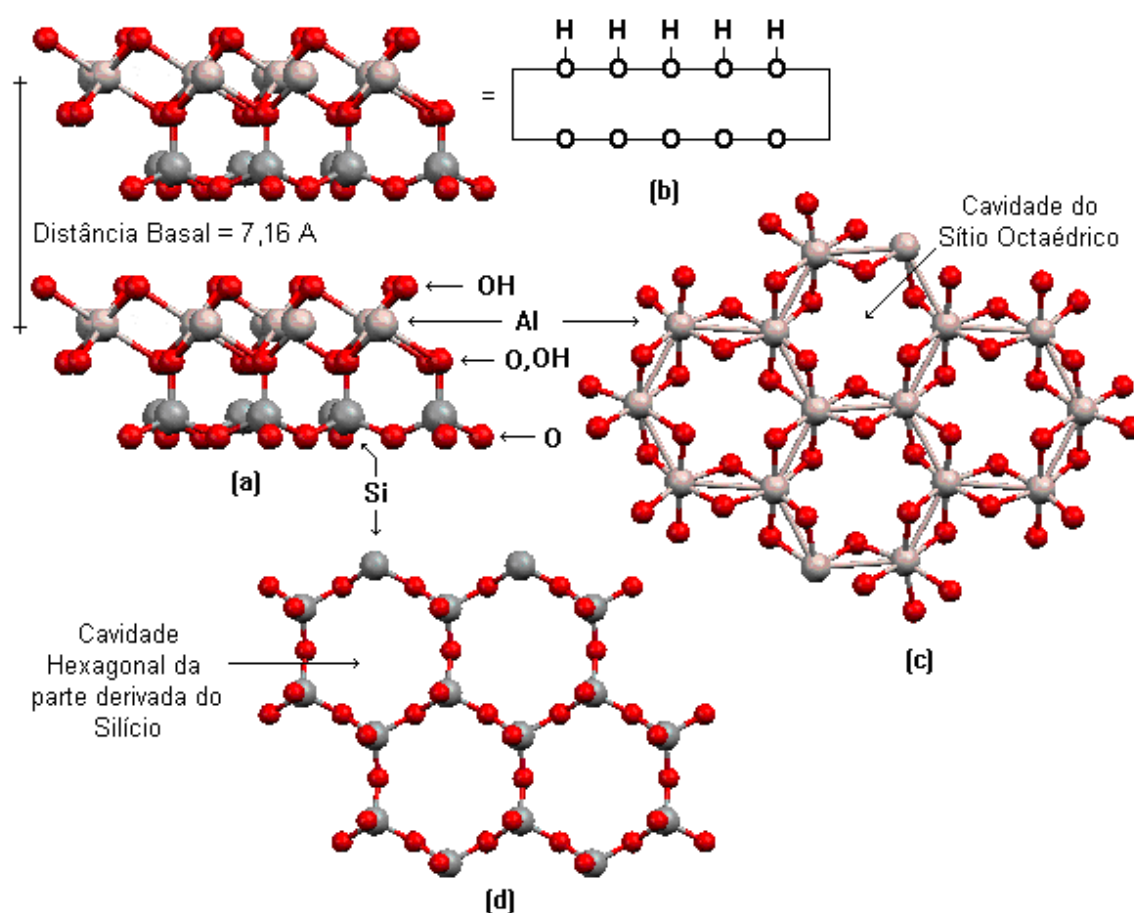


Figura 2.20: Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela, (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004).

As unidades básicas de sílica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ unem-se compartilhando entre si três oxigênios e formam planos de malha hexagonal. Por sua vez, as folhas tetraédricas assim formadas ligam-se as folhas de coordenação octaédrica em que o íon coordenado pode ser o alumínio ou o magnésio. A organização do tipo 2:1 é característica da illita e da

montmorilonita. Na illita a ligação entre lâminas é feita por íons de potássio, enquanto que na montmorilonita são moléculas de água que podem (ou não) ocupar esse lugar. A morfologia dos cristais varia de acordo com a sua gênese e grau de cristalinidade, como observado na figura 2.21.

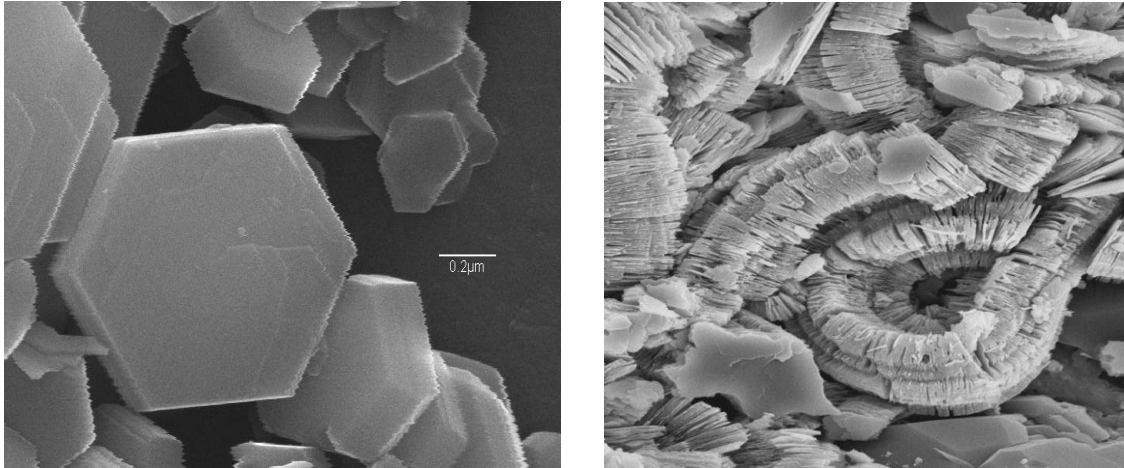


Figura 2.21: Visualização de cristais de caulinita em microscópio eletrônico de Varredura, (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004).

A ativação alcalina promove uma alteração fundamental na estrutura do aluminossilicato, pois num intervalo de tempo muito curto, a estrutura plana hexagonal do filo-silicato vai transformar-se numa estrutura espacial, típica de um tecto-silicato, pois os ânions tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 vão ligar-se, alternadamente, compartilhando todos os oxigênios dos vértices.

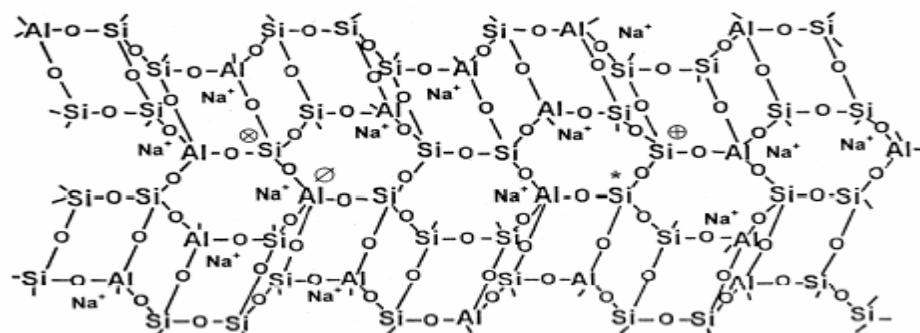


Figura 2.22: Uma visão da ordenação do geopolímero, (BARBOSA, *et al.*, 2000).

A figura 2.22 exemplifica essa estrutura, sendo de notar que estas unidades, ou traços elementares, não se encontram continuamente ligadas em cadeia como seria de esperar numa estrutura reticulada, todavia mostra peças soltas, desligadas, ou interligadas de um modo errático que não obedece a nenhum esquema organizado, o que é próprio das estruturas amorfas.

Esta reação mineral descoberta tem, por conseguinte, um enorme potencial de aplicações. O trabalho de Davidovits desenvolveu e refinou esta reação de geossíntese, evidenciando a melhoria das características do produto final por incremento dos fatores de controle da reação.

2.4.3 Ativação Alcalina

Genericamente, a ativação alcalina é uma reação de hidratação de aluminossilicatos com substâncias do tipo alcalino ou alcalino-terroso, nomeadamente:

- ✓ hidróxidos (ROH , $R(OH)_2$),
- ✓ sais de ácidos fracos (R_2CO_3 , R_2S , RF),
- ✓ sais de ácidos fortes (Na_2SO_4 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$),
- ✓ ou sais silicatados do tipo $R_2 \cdot (n)SiO_2$,

Onde, R é um íon alcalino do tipo Na, K ou Li, ou alcalino-terroso como o Ca.

Para potencializar os melhores resultados, os alumino-silicatos devem sofrer primeiramente um tratamento térmico, envolvendo a perda de água e alteração da coordenação do íon alumínio com o oxigênio. Como consequência destas alterações, o material perde grande parte da sua estrutura cristalina, ficando num estado praticamente amorfo, de elevada entropia, o que lhe confere uma grande tendência para combinar-se quimicamente.

2.4.4 Ativação Alcalina dos Metacaulins

Como foi mencionada, a ativação alcalina pode também efetuar-se sobre outros tipos de alumino-silicatos isentos de cálcio, como os caulins, desde que sujeitos a determinadas condições de temperatura e pressão, ou de preferência submetendo-os

Intensity (u. a.)

2θ

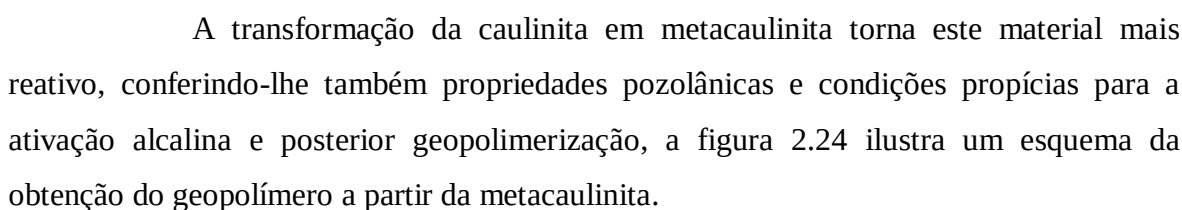
K _ Caulinita
 M _ Mica
 F _ Feldspato
 Q _ Quartzo

(a)

(b)

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad \Longrightarrow \quad \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \qquad 2.1$$

(caulinita) (metacaulinita)



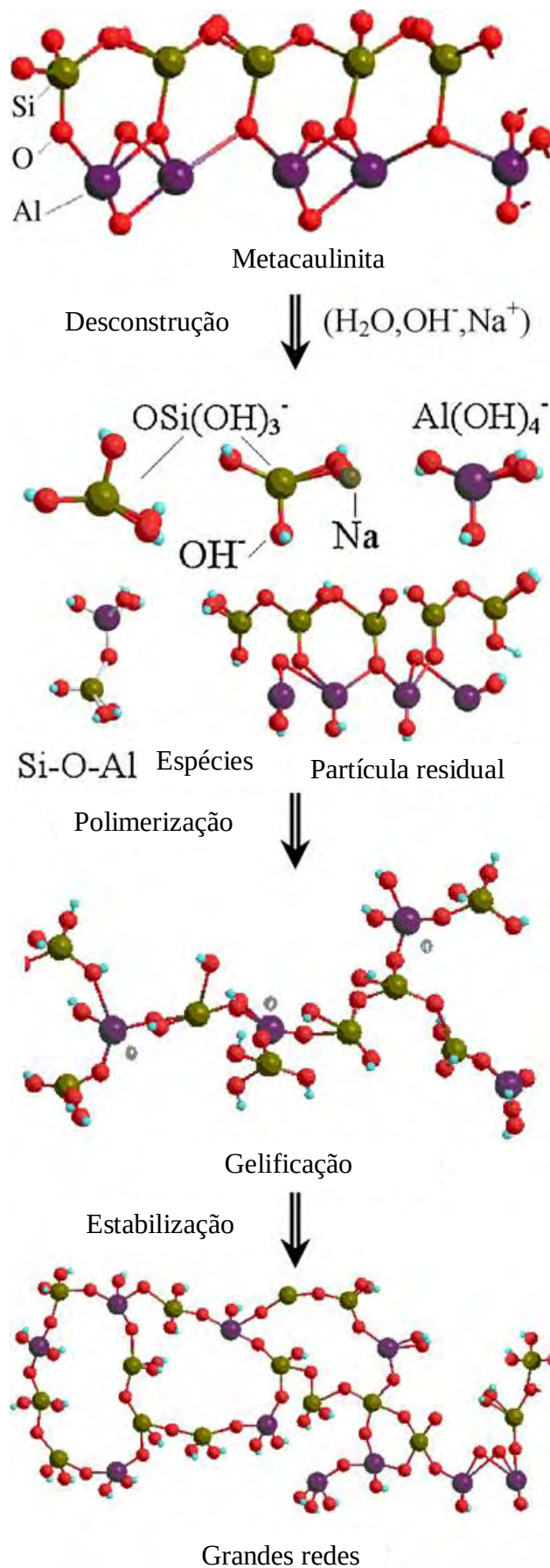


Figura 2. 24: Esboço do processo geopolimerização, incluindo a desconstrução da MK através da ativação de solução alcalina, a polimerização de espécies de alumina/sílica-hidroxi gerados e a estabilização das estruturas formadas frescas. P. DUXSON, A. *et al* (2007).

2.4.5 Ativadores, Ordem de Mistura, Cura e Retração

Os ativadores mais utilizados na obtenção de ligantes geopoliméricos são os hidróxidos de sódio ou de potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou de potássio, e, sobretudo misturas estruturadas destes compostos. O tipo de dosagem e concentração do ativador tem de ser estudado em função do material de partida, pois a composição química e o grau de finura condicionam a reação de ativação. Davidovits sugere, com base na química dos zeólitos, vários limites e razões molares de composição de forma a aperfeiçoar as condições de durabilidade e resistência mecânica:

(a) No ativador – $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 1.85$

(b) No metacaulinita - $0.20 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0.48// 3.30 < \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 4.50 // 0.80 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.60$

(c) Entre o ativador e a metacaulinita $10 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 25$ onde está Na, pode estar também K ou Li.



Atualmente o hidróxido de sódio está disponível em flocos ou em grão, bastando promover a dissolução em água de acordo com a concentração pretendida, conforme reação 2.2. Os ativadores utilizados são basicamente de dois tipos: os simples e os compostos. Os primeiros são constituídos por uma base alcalina (hidróxido de sódio ou de potássio no geral), enquanto que os segundos são formados pela associação de uma base alcalina com um silicato de sódio ou de potássio, segundo as reações 2.3 e 2.4. Não está esclarecido de uma maneira definitiva qual o papel específico de cada componente de um ativador composto, (T.W. CHENG, 2003, *et al.*), atribuem ao silicato de sódio (ou de potássio, por extensão do conceito) o papel de um ligante, enquanto o hidróxido de sódio atua mais no processo de dissolução das matérias-primas.



Os materiais obtidos por ativação alcalina são muito sensíveis às condições de cura, que não sendo severas ou difíceis de garantir, devem, contudo ser respeitadas com muito rigor. Sobretudo deve tentar evitar-se a possibilidade de retração que aparece associada à perda da água de hidratação. Por isso, é conveniente envolver os provetes num filme plástico do tipo polietileno que praticamente elimine qualquer hipótese de trocas de água com o meio envolvente.

A cura e o ganho de resistência poderá ser acelerada com o aumento da temperatura, alcançando-se facilmente resistências superiores a 40 MPa ao fim de 1 hora a 85°C , verificando-se, como seria de esperar, aumento da retração e uma amorfização estrutural elevada. A utilização de areia na mistura é indispensável como forma de reduzir a retração, já que a constituição de um esqueleto sólido permite encaixar parte das tensões devidas à contração volumétrica, aumentando em consequência a coesão e a resistência mecânica do produto final. No caso de se utilizar um esqueleto pétreo composto de materiais mais grosseiros (por exemplo, brita), os resultados serão, em princípio, ainda melhores.

2.4.6 Possibilidades e Campos de Aplicação

Os ligantes Geopoliméricos podem ser encontrados praticamente em todos os domínios da indústria. Apresentam altas resistências mecânicas, resistência ao gelo-degelo, elevada inércia química e excelente resistência ao fogo, podendo ser considerados materiais refratários. A sua estrutura, de natureza similar à dos zeólitos e feldspatóides, confere-lhe apreciáveis propriedades de intercâmbio iônico e, portanto, permite a imobilização de resíduos tóxicos, do tipo metais pesados e inclusive do tipo radioativo, dentro da matriz do próprio geopolímero. De uma forma resumida, poderá dizer-se que o desenvolvimento deste novo tipo de material se orienta por duas grandes linhas de atuação:

1. Obtenção de materiais de baixo custo, para utilização em grandes quantidades, como materiais de construção.
2. Obtenção de materiais mais sofisticados, ainda que mais caros, em que a razão atômica Si/Al, referida pode alcançar valores até 35, podendo inclusivamente admitir-se a incorporação de fibras de vários tipos (amianto, carbono, vidro, etc.).

À medida que aumenta a razão atômica Si/Al (até 35), vão-se obtendo materiais com maior caráter polimérico, formando cadeias mais largas e, portanto, mais adequadas a outros tipos de aplicações. O alumínio, cada vez menos abundante, vai passar a funcionar como *cross-link*, ligando cadeias longas de Si-O-Si-O-, (figura 2.25).

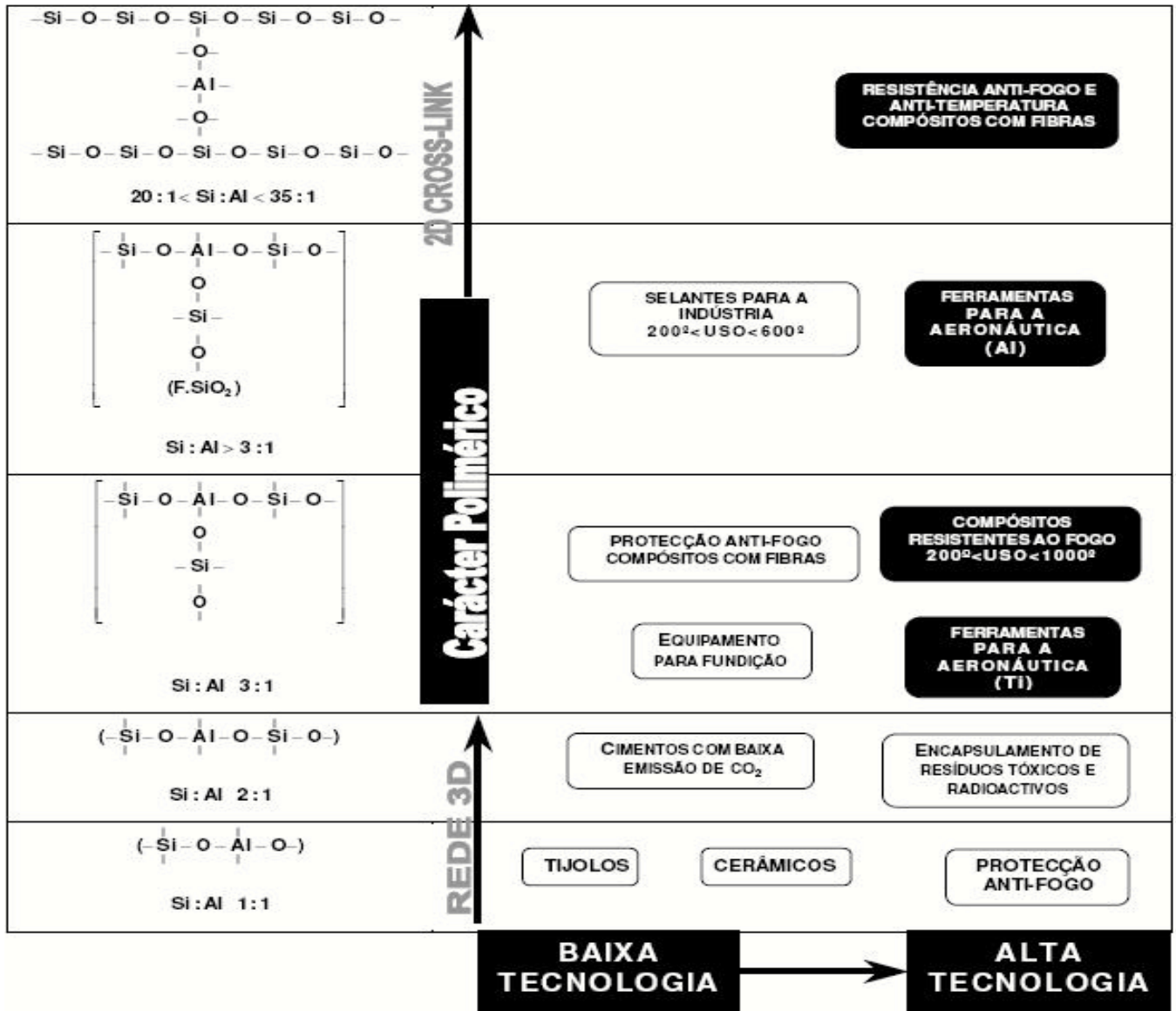


Figura 2.25: Quadro Geral das Aplicações, (DAVIDOVITS, 1999).

2.5 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos são bastante utilizados pela indústria petroquímica na fabricação de dutos, componentes e acessórios. Além dessas aplicações, também são usados para a fabricação de componentes estruturais nas plataformas de petróleo como é o caso de guard-hail e pisos. Uma aplicação mais recente desses materiais, bastante difundida é como reparo na manutenção da integridade de estruturas e componentes garantindo segurança e vida útil ao sistema reparado com a utilização de diversificada variedade de matrizes, figura 2.26.

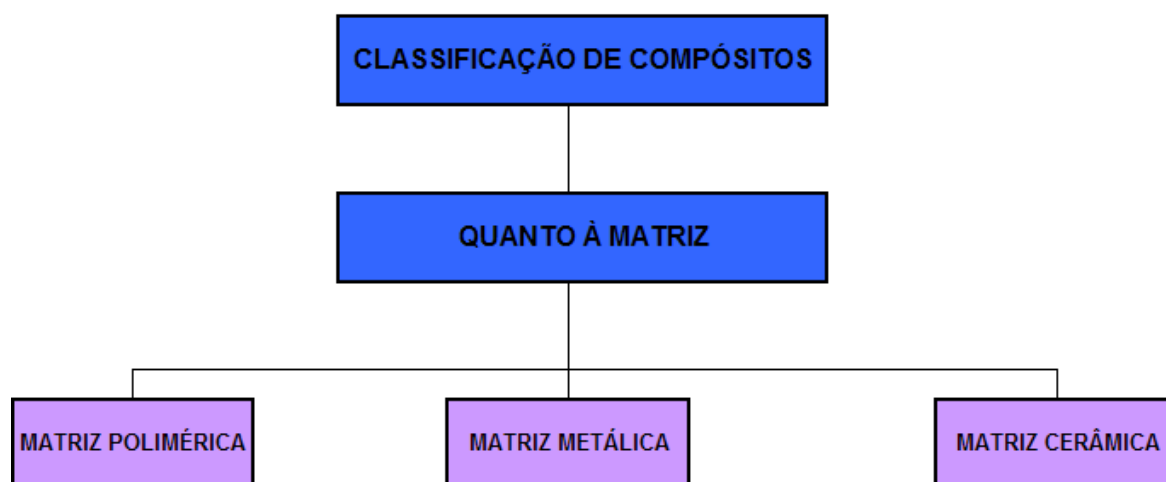


Figura 2.26: Classificação quanto às matrizes utilizadas. (CALLISTER JR, W. D.,1999).

Pesquisas com esses materiais têm sido desenvolvidas na área militar, (JONES, E SMITH, 1995; JONES, CHIU, E SMITH, 1995) e na engenharia civil. Pesquisadores têm estudado a aplicação desses materiais como reparos em estruturas sujeitos á ação corrosiva, principalmente em dutos e abordaram a versatilidade e os métodos de uso desses materiais em reparos de dutos de aço usados para o transporte de gás e petróleo. Aplicações de materiais compósitos para reparo de dutos com escoamento de gases datam da década de 90, a figura 2.27 apresenta uma classificação para compósitos quanto ao agente de reforço.



Figura 2. 27: Esquema de classificação para vários tipos de compósitos, (CALLISTER JR, W. D., 1999).

Os compósitos representam um caso de particular importância dentro do grupo das misturas poliméricas imiscíveis. Materiais compósitos são resultantes da combinação entre dois ou mais materiais de modo a formar um novo produto com características diferentes dos seus constituintes originais. Estes materiais são produzidos através da mistura física de uma fase dispersa que pode ser na forma de partículas, fibras ou mantas em uma fase contínua, denominada de matriz (HULL, 1981).

O papel da matriz é manter a orientação das fibras e seu espaçamento, transmitirem as forças de cisalhamento entre as camadas das fibras, para que o compósito resista às flexões de dobramento e às torções e protegê-las do ambiente exterior (MANO 1991; ALLEN e THOMAS, 1999).

As aplicações estruturais de compósitos em um Boeing 767 rondam os 3% em peso, mas esta pequena percentagem equivale a um ganho em peso de 635 Kg. Cerca de 30% da superfície exterior é de material compósito, trazendo benefícios em termos de corrosão e resistência à fadiga (SILVA, 2006). A figura 2.28 apresenta a aeronave Tucano produzida pela EMBRAER.



Figura 2.28: Aeronave Tucano produzida pela EMBRAER.

As fibras são reforços eficientes, estas têm como função suportar as cargas transmitidas pela matriz, neste caso a função da matriz é unir e orientar as fibras, transmitir e distribuir os esforços, além de protegê-las contra danos, como abrasão mecânica e degradação ambiental.

Os compósitos podem ser estruturados com as fibras orientadas de forma contínua ou descontínua, ou ainda com as fibras aleatoriamente distribuídas na matriz. As fibras orientadas podem estar dispostas independentemente na matriz ou estruturadas em tecidos. As fibras aleatórias podem estar dispostas ao acaso na matriz como um todo ou restritas a planos, normalmente em forma de mantas.

2.5.1 Mecanismos de Falhas

A interface fibra-matriz, orientação, concentração, adesão, tamanho crítico e a distribuição das fibras possuem uma influência significativa sobre a resistência do compósito, reforçado com fibras vegetais. Por isso, é de suma importância o estudo dos

mecanismos de falhas para este tipo de material, notadamente a mecânica da fratura. Quando a falha ocorre na interface é denominada falha adesiva e quando ocorre na matriz ou na fibra, chama-se falha coesiva. As falhas das fibras na matriz polimérica como descolamento (“*debonding*”) e extração (“*pull-out*”) podem ocorrer simultaneamente ou isoladamente, (HULL, D. e T.W. CHENG., 1981; FERREIRA, R. S., 2000). No fluxograma da figura 2.29, poderemos verificar a relação entre os mecanismos de falhas.

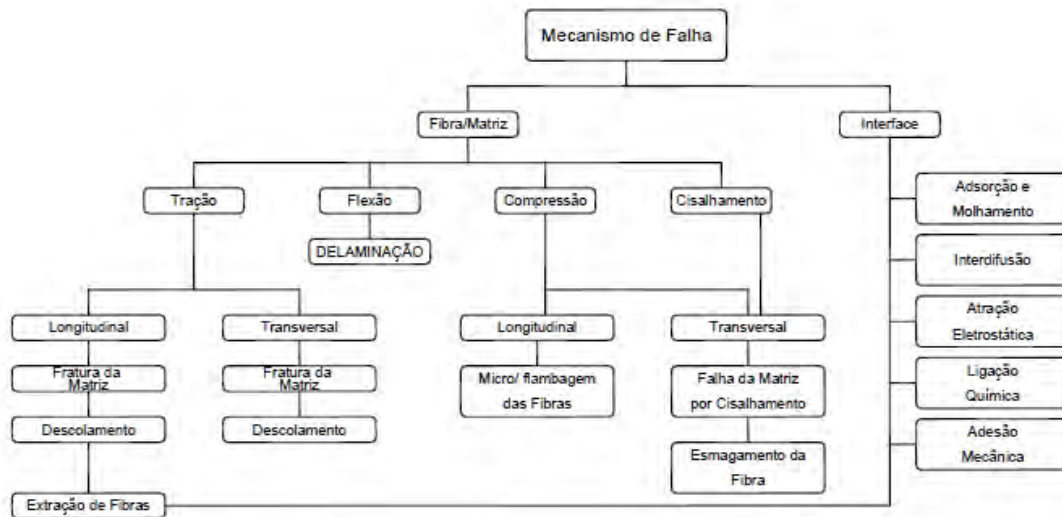


Figura 2.29: Fluxograma da relação entre os mecanismos de falhas (DA SILVA, J. L. G., 1996).

Os compósitos poliméricos, reforçados com fibras e submetidos ao carregamento, podem apresentar falhas por tipos e modos diferentes. Inclusive, o mecanismo de falha pode estar relacionado à orientação das fibras e direção de aplicação de carga. As falhas coesivas envolvem a análise da superfície de fratura, podendo determinar origem e causas das mesmas, (SMITH, B. W. e GROVE, R. A., 1985; FERREIRA, R. S., 2000).

Teoricamente, num compósito polimérico reforçado unidirecional, considera-se que todas as fibras têm a mesma resistência, e a falha ocorre imediatamente após a fraturada na fibra. Na prática, nem todas as fibras apresentam a mesma resistência, o que ocorre é a fratura de algumas poucas fibras quando em baixo carregamento, enquanto que outras fibras suportam altas cargas sem falhar simultaneamente (RABELLO, R., 2007). Uma descrição mais detalhada é ilustrada na figura 2.30:

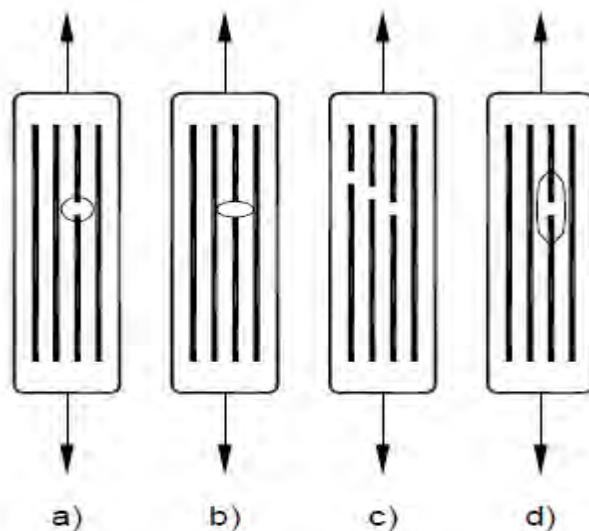


Figura 2.30: a) Quebra da fibra, b) Iniciação de trinca na matriz, c) falhas de fibras vizinhas, d) Descolamento na interface fibra-matriz, (SOBRINHO, L., 2009).

- a) Iniciação de microtrincas na matriz devido à alta concentração de tensões nas extremidades da fibra quebrada;
- b) Deformação plástica na matriz; particularmente se a matriz for dúctil;
- c) Falhas de outras fibras na vizinhança da primeira fibra que quebrou;
- d) Descolamento, parcial ou total, da interface fibra-matriz, em virtude das altas tensões de cisalhamento nas extremidades da fibra, que podem provocar “pull-out” da fibra (exposição da fibra quebrada).

No descolamento das fibras da matriz (“*debonding*”), as trincas se propagam paralelamente as fibras, na matriz ou na interface, dependendo da sua resistência. O descolamento é originado pela ramificação das trincas primárias da fratura intralaminar (acontece internamente na camada) da matriz, ou seja, através de trincas secundárias. Este descolamento acontece quando a resistência da interface é inferior à das fibras e, geralmente, é seguido do mecanismo de extração de fibras (“*pull-out*”), (VALADEZ-GONZALEZ, A. *et al.*, 1999). Tanto “*pull-out*” como “*debonding*” aumentam significativamente a energia de fratura, (SMITH, B. W. e GROVE, R. A., 1985; FERREIRA, R. S., 2000).

2.5.2 Compósitos Reforçados com Fibras Naturais

As fibras naturais podem ser de origem mineral, vegetal ou animal. Dentre estas fibras, as vegetais têm conseguido ampliar, de forma significativa, suas aplicações nos diversos setores da indústria (MORASSI, 1994; SANTOS CRUZ, 2002). As fibras vegetais podem ser agrupadas em (GEORGE *et al*, 2001):

- Fibras de caule – juta, banana, linho, cânhamo, kenaf, rami, malva
- Fibras de folha – abacaxi, sisal, henequem, caroá
- Fibra de fruto ou semente – algodão, mamona, coco

As fibras vegetais são chamadas de lignocelulósicas, por terem constituição básica de celulose, hemicelulose e lignina. Estes constituintes presentes na tabela 2.4, são polímeros naturais, de forma que a fibra pode ser considerada como um polímero celulósico termofixo disperso numa matriz termoplástica constituída pela lignina e hemicelulose (SAHEB, 1999).

Tabela 2.4: Valores médios dos constituintes de diversas fibras vegetais. (Reddy & Yang, 2005; Bledzki & Gassan, 1999; Khedari et al., 2005; Toledo Filho et al., 2004; Van Dam et al., 2004).

Fibra	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Teor de Água
sisal	65,8	10,1	7,6	13
abacaxi	82	18	12	10
juta	64,4	12	11,8	10
ramie	68,6	13,1	0,6	9
licuri	53,21	11,61	20,69	8,08
curauá	70,7	9,9	7,5	7,92
caróá	35,5	17,9	30,1	9
linho	71,2	18,5	2,2	8,1
folha da bananeira	64,33	35,67	11,61	8,46
bagaço da cana	40	21,5	20	8,8
algodão	92	5,7	1	10
coco	39,5	0,2	32,5	11
palha de trigo	35,5	29	18	10
palha de arroz	32	25,5	13	6,5
talo de sorgo	27	25	11	10
palha de cevada	38	32,5	16,5	10
fibra da madeira	47,5	28	26	76
bambu	60,8	20	32,2	6,91

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

O procedimento para obtenção dos compósitos reforçados com fibras de sisal e da folha do abacaxizeiro é apresentado neste capítulo, bem como os métodos usados para caracterização das propriedades mecânicas, físico-químicas e microestruturais dos compósitos.

As caracterizações foram efetuadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregada para avaliar a interface fibra/ matriz e a disposição do agente de reforço. Foram realizados ensaios mecânicos de impacto, de tração e flexão três pontos e compressão diametral, devidamente normatizado, atestando e conferindo confiabilidade aos resultados, uma vez que os mesmos obedecem as normas utilizadas e sugeridas através da literatura recorrente para trabalhos com compósitos.

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Matriz Geopolimérica

O caulim com granulometria 325, proveniente da CAULISA-CG-PB e com suas composições químicas conhecidas, sofre um tratamento térmico A 750°C, por um período de 2h para obtenção da matecaulinita, figura 3.1, que por sua vez é submetida às técnicas de análises de difração de raios-X e fluorescência.



Figura 3.1: Metacaulinita.

3.2.2 Ativador

Nesse trabalho foi utilizado o silicato de sódio (PERNAMBUCO QUIMICA-PE), figura 3.2, conhecido os percentuais dos constituintes estabelecemos a relação molar da composição química de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ baseado em trabalhos já realizados por outros pesquisadores,(GOMES,2007) e orientação encontrada na bibliografia,(PINTO, 2004).

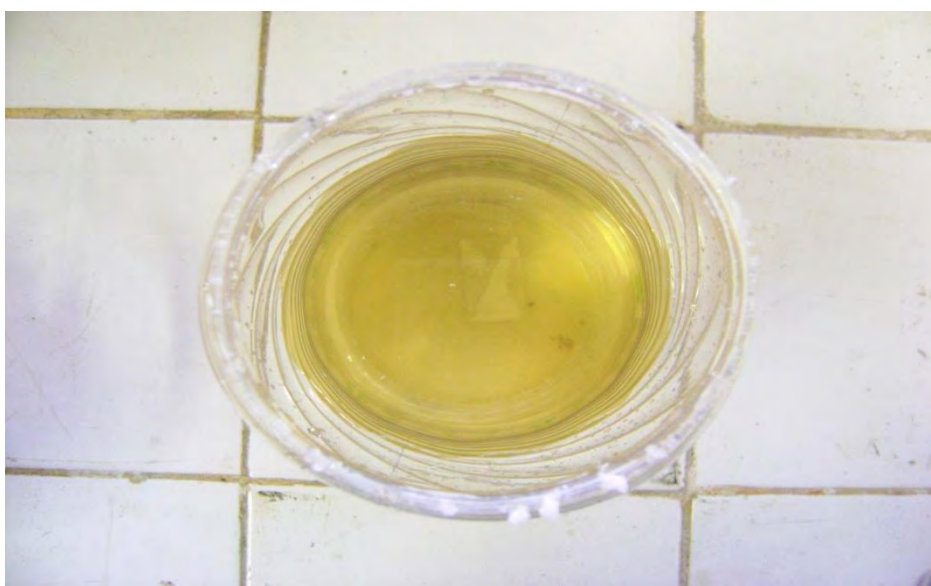


Figura 3.2: Silicato de sódio, PERNAMBUCO QUÍMICA-PE.

3.2.3 Agente de Reforço

As fibras de sisal foram adquiridas no mercado local e as fibras do abacaxi, através do método manual mecânico usando uma máquina desfibriladeira, figura 3.5a, projetada e construída nos laboratórios do departamento de mecânica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB, João Pessoa.

As plantas de aproximadamente um ano de idade, foram colhidas nas plantações e depois foram selecionadas para o desfibrilamento; as folhas foram colocadas e desfibriladas na máquina manualmente, as fibras foram secadas ao ar livre, figura 3.3, por 24h e depois penteadas com cardas manuais, para a retirada das mucilagens aderidas às fibras, após esse processo as fibras estão prontas para processamento.



Figura 3.3: Folha do abacaxizeiro desfibrada, (LAB. DE MECÂNICA-IFPB).

A máquina é constituída de um cilindro em um eixo apoiado em mancais com lâminas que giram a uma distância de 0,4mm de um raspador fixado de 700 mm de comprimento, conforme esquema da figura 3.4, fixado na estrutura da máquina por onde é colocada a folha entre o cilindro e a faca, nesse ponto ocorre à raspagem, desfibrilando a folha. A máquina desfibriladeira foi desenvolvida no IFPB, por (ALEXANDRE, 2008).

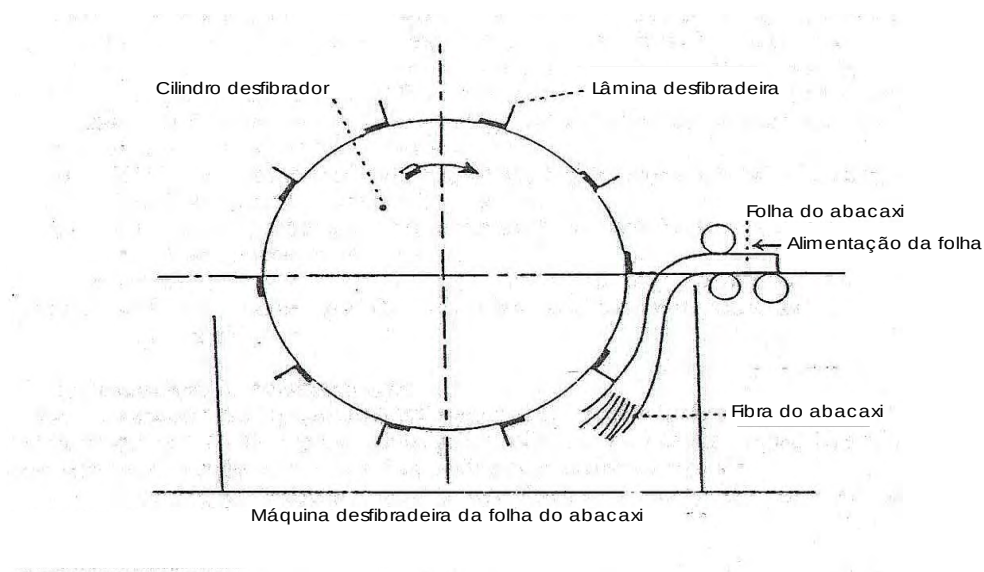


Figura 3.4: Esquema da máquina desfiadeira, (ALEXANDRE, 2008).

As fibras, figuras 3.5 e 3.6, foram obtidas no estado da Paraíba, preparadas e cortadas em comprimentos de 25 mm, foram utilizadas na forma in natura e em condições ambientes; os comprimentos utilizados foram obtidos através do corte manual com tesoura a partir dos feixes de fibras.



Figura 3.5: Fibras de *ananas comosus* secas e desfiadas.



Figura 3.6: Fibras secas de *agave sisalana*.

3.3 CARACTERIZAÇÕES DAS FIBRAS VEGETAIS

As fibras foram caracterizadas através de análise morfológica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise microestrutural, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria diferencial (DTG), e análises físico-químicas.

3.3.1 Geometria das fibras

Na determinação do diâmetro da fibra foi utilizado um micrômetro com precisão de 10 μm , sendo feitas três medidas ao longo do comprimento das fibras (duas nas extremidades e uma no centro), num total de vinte fibras. Como este método apresentou pouca variação, foi calculada a média aritmética dos diâmetros de cada fibra e depois considerados a média dos diâmetros de todas as fibras. Os comprimentos das fibras foram medidos através de uma trena com precisão de 1,0 mm, sendo medidas 50 fibras.

3.3.2 Determinação do Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade das fibras vegetais foi realizada de acordo com a norma (American Society for Testing and Materials) ASTM 1413-76.

Em um pesa-filtro, previamente tarado, foi adicionada uma amostra da fibra natural de aproximadamente 1,0g. O sistema foi levado à estufa (Quimis) a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 4h. Posteriormente, o pesa-filtro com a amostra foi transferido para um dessecador com sílica gel, e após resfriamento, foi pesada a massa da amostra (m_2) em uma balança semi-analítica (Marte modelo AL-500). O procedimento foi repetido até ser obtida massa constante. Esta metodologia foi realizada em triplicata, o teor de umidade foi calculado de acordo com a equação 3.1 seguida por média aritmética das três medições:

$$\%umidade = \frac{[(m_1 - m_2)]}{m_1} \times 100 \quad 3.1$$

Onde: m_1 = massa (g) da amostra das fibras;

m_2 = massa (g) da amostra das fibras secas.

3.3.3 Absorção de Água

Na determinação da absorção de água pelas fibras vegetais, amostras foram secas em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ até a constância de peso. As fibras secas foram transferidas para um dessecador, resfriadas até temperatura ambiente, e determinado o peso das fibras secas (P_e) através de uma balança eletrônica, com precisão de 0,0001 g, sendo em seguida imersas em água. A seguir foram feitas várias determinações do peso em intervalos de 5,0 minutos, 30 minutos, 1 hora e 2 horas. Procedeu-se então determinações em intervalos de 24 horas até o sexto dia. Em seguida, em intervalos de 48 horas, até atingir o ponto de saturação. O excesso de água das amostras foi retirado com um papel absorvente. O ponto de saturação foi determinado quando o peso da amostra atingiu valor constante. Para o cálculo da absorção de água (A) em percentual, foi utilizada a equação 3.2, (PICANÇO, 2004), onde P_{ut} é o peso úmido das fibras em gramas no tempo t e P_e é o peso das fibras secas em estufa, em gramas.

$$A = \frac{(P_{ut} - P_e)}{P_e} \times 100 \quad 3.2$$

3.3.4 Determinação da Massa Específica

Para a determinação da massa específica das fibras vegetais foi utilizado um recipiente graduado sendo utilizados aproximadamente 5,0 g de fibras secas em estufa a 105 ± 3 °C para cada amostra. A metodologia consistiu em cortar as fibras em comprimentos médios de 30 mm para melhor introdução através do gargalo do recipiente e secá-las em estufa até a constância de massa, ou seja, até que duas pesagens consecutivas, espaçadas de 2 horas, não apresentassem variação de massa de mais de 0,1%. O recipiente foi preenchido com um determinado volume de água ficando as fibras imersas por 24 horas para que o aumento no volume da água fosse determinado, permitindo, assim, que os vazios das fibras fossem ocupados pela água. A equação 3.3, (PICANÇO, 2004), mostra o ensaio para a determinação da densidade

$$\mu = \frac{m_{f1}}{\Delta V} \quad 3.3$$

O teste foi realizado em três amostras e a massa específica da fibra (μ) foi obtida através da equação acima sendo m_{f1} a massa de fibras secas e Δv a variação de volume da água contida no recipiente graduado.

3.3.5 Determinação do Teor de Grupos Ácidos

Análises por via úmida (titulação) foram realizadas no intuito de determinar a concentração de grupos ácidos das amostras antes e após tratamentos de modificação. Foram adicionados 100,0ml de solução NaOH (Vetec Química Fina Ltda.) padronizada ($9,70 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹) a um erlenmeyer de 250 ml com aproximadamente 100mg de fibras pulverizadas e sendo o sistema deixado sob agitação mecânica por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi filtrada sendo retirada uma alíquota de 25,0ml do filtrado. Esta alíquota foi titulada com solução padronizada de HCl (Vetec Química Fina Ltda) ($1,12 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹) na presença do indicador fenolftaleína. A partir dos resultados obtidos com a titulação e após procedimento em triplicata foram determinadas as concentrações dos grupos ácidos nas amostras de acordo com a equação 3.4, (SIQUEIRA, 2006):

$$C_{\text{grupos ácidos}} = \frac{[(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}})] - (4 \times C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})]}{m_a} \quad 3.4$$

Onde: $C_{\text{grupos ácidos}}$ = concentração de grupos ácidos na amostra (mol. L^{-1});

m_a = massa da amostra de fibras (g);

C_{NaOH} = concentração da solução de NaOH (mol.L^{-1});

C_{HCl} = concentração da solução de HCl (mol.L^{-1});

V_{HCl} = volume da solução de HCl (ml).

OBS: O fator 4 na equação é referente ao fator de diluição da amostra. O fator de diluição corresponde à relação entre o volume da solução, depois de diluída, e o volume da solução, antes de ser diluída, tem a função de corrigir a solução.

3.3.6 Determinação do Teor de Extrativos Solúveis em Água

O teor de extrativos solúveis em água foi determinado pela norma TAPPI T212 om-98. Em um béquer, com 100 ml de água destilada, foi adicionada uma amostra das fibras vegetais secas de aproximadamente 5,0g e sendo o sistema submetido à agitação mecânica a $70 \pm 5^\circ\text{C}$ por 1h. A metodologia foi repetida trocando-se a água do sistema. Após período de extração esta amostra foi levada à estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 3h. Com o posterior resfriamento em dessecador com sílica gel a amostra foi pesada em uma balança semi-analítica. O procedimento foi repetido até que não ocorressem variações de massa. O teor de extrativos solúveis em água a 70°C foi calculado de acordo com a equação 3.5, seguido por média aritmética de 3 medições:

$$\%Ext. H_2O = \frac{[(m_1 - m_2)]}{m_2} \times 100 \quad 3.5$$

Onde: m_1 = massa (g) da amostra das fibras úmida;

m_2 = massa (g) da amostra das fibras secas.

3.3.7 Determinação do Teor de α - celulose

O teor de α - celulose foi determinada pela norma TAPPI T222 om-88. Foram pesadas amostras de aproximadamente 1,0g de fibras trituradas as quais foram transferidas para béqueres de 100 ml e onde se acrescentou solução aquosa de NaOH (Vetec Química Fina Ltda.) 17,5%. O sistema foi deixado sob repouso por 2 min. e as fibras trituradas foram cuidadosamente maceradas por 8min.

Transcorrido este período acrescentou-se novamente 10 ml da solução de NaOH 17,5% e deixou-se em repouso por 20min. Todo o procedimento foi realizado sob temperatura ambiente. Em seguida foram acrescentados 40 ml de água destilada e realizou-se filtração à vácuo rapidamente em funil de vidro sinterizado nº2. O resíduo foi imediatamente lavado com 200 ml de água destilada, 20 ml de ácido acético 20% e novamente com 200 ml de água destilada. O funil foi levado à estufa sob temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24h. O teor de α - celulose foi determinada de acordo com a equação 3.6, seguida por média aritmética de três medições:

$$\% \alpha - \text{celulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad 3.6$$

Onde: m_1 = massa (g) de α - celulose seca;

m_2 = massa (g) de fibras secas.

3.3.8 Determinação do Teor de Hemicelulose

O teor de hemicelulose foi determinado pela norma TAPPI T257 om-85. Em um erlenmeyer de 250 ml foi adicionada uma amostra de aproximadamente 3,0g das fibras vegetais trituradas e secas, 120 ml de água destilada, 1,0ml de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. O recipiente foi tampado e colocado sob uma chapa de aquecimento sendo a temperatura ajustada para 70°C . A mistura reacional foi mantida sob agitação constante e após 1h foram novamente adicionados 1,0ml de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. O procedimento de adição de ácido acético glacial e clorito de sódio foram realizados por mais uma vez totalizando três horas de agitação neste meio. Em seguida a mistura foi resfriada abaixo de 10°C em banho de gelo e filtrada em funil de

vidro sinterizado nº4. A hemicelulose utilizada na lavagem com pH neutro. Em seguida foram borrifados três volumes de metanol. O resíduo foi seco em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ e resfriado em dessecador com sílica gel até massa constante. O percentual de hemicelulose foi obtido através da equação 3.7, após média aritmética de três medições:

$$\% \text{ hemicelulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad 3.7$$

Onde: m_1 = massa de hemicelulose (g) seca;

m_2 = massa de fibras secas (g).

3.3.9 Determinação do Teor de Lignina Klason Insolúvel

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado pelo método TAPPI T13 m-54 (1991) sendo o mesmo modificado e adaptado por BOTARO, (1996).

Inicialmente é pesado 1,0g de fibras vegetais trituradas em liquidificador industrial e secas. Esta amostra foi transferida para um almofariz com 15 ml de ácido sulfúrico PA (72%) sendo a mesma macerada cuidadosamente para se promover o máximo de desfibramento e deixada sob repouso por um período de 24h nesse meio ácido. Em seguida, a mistura foi transferida para um balão de 1L, o volume ajustado para 560ml com água destilada e aquecida sob refluxo por 4h. A lignina insolúvel deve ser filtrada em um funil de vidro sinterizado nº4. O filtrado foi coletado para a determinação da lignina solúvel. A lignina insolúvel retida no funil de vidro sinterizado, foi previamente seca em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 4h sendo em seguida resfriada em dessecador com sílica gel e pesada em uma balança semi-analítica até massa constante. Posteriormente, a amostra do funil de vidro sinterizado foi transferida para um cadinho sendo o mesmo levado à mufla sob isoterma de $600 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 4h. A amostra será retirada e transferida para um dessecador com sílica gel, resfriada e pesada até massa constante. O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado de acordo com a equação 3.8 após triplicata:

$$\% \text{ Ligninina Klason Insolúvel} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad 3.8$$

Onde:

m_1 = massa (g) de lignina Klason insolúvel seca (massa da amostra – massa das cinzas após calcinação à 600°C);

m_2 = massa (g) da amostra seca.

3.3.10 Determinação do Teor de Lignina Klason Solúvel

O filtrado obtido na análise do teor de lignina Klason insolúvel foi analisado através de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, segundo norma TAPPI T13 m-54, modificada e adaptada por, (BOTARO, 1996).

Na realização desse ensaio o filtrado obtido anteriormente foi diluído com água até que a concentração final da solução de ácido sulfúrico e extrativos fosse 0,0500mol.L⁻¹, neste caso se prepara uma solução de referência de mesma concentração como padrão em branco. Medidas de absorbância nos comprimentos de onda de 215 e 280nm foram realizadas em um espectrofotômetro, pois correspondem às regiões do espectro do UV-Visível, onde são observadas absorções referentes aos compostos aromáticos. A concentração de lignina Klason solúvel será determinada de acordo com a equação 3.9 baseada na Lei de Lambert- Beer, (SIQUEIRA, 2006):

$$C_{(g^{-1})} = \frac{[4,53 \times (A_{215} - A_{280})]}{300} \quad 3.9$$

Onde: A_{215} = valor da absorbância em 215nm;

A_{280} = valor da absorbância em 280nm.

3.3.11 Análise Térmica (TG, DTA e DTG)

As análises térmicas são definidas como uma série de técnicas que medem as propriedades físicas dos materiais em função da temperatura, quando estes são submetidos a um ciclo térmico. As propriedades físicas dos materiais incluem massa, temperatura, entalpia, dimensão, características dinâmicas e outras. Para as determinações termogravimétricas utilizou-se um equipamento de termogravimetria marca SHIMADZU do laboratório do Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB (LSR). A análise foi realizada

com panela de alumínio, sob fluxo de argônio de 100 ml/min. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min., na faixa de temperatura de 0°C até 900°C.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO GEOPOLÍMERO

3.4.1 Análise por Difração de Raios X - XRD

A metacaulinita e a pasta geopolimérica previamente seca, foram triturados em almofariz, a seguir passaram na peneira, ABNT 325, sendo submetidos a análises de difração de raios-X, no equipamento X-Ray Diffractometer da marca Siemens, modelo D 5000, operando com radiação $K\alpha$ de cobre, 30kv e 30 mA, com varredura de 2θ entre 5° e 65°. O titânio (denominado de *R*, neste trabalho) foi utilizado como referência nas análises das amostras. O ensaio foi realizado no Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba-UFPB.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural dos compósitos, do geopolímero e da fibra vegetal foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo 1430, do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB.

3.5 PREPARAÇÃO DA PASTA GEOPOLIMÉRICA

Com base na literatura de referência (DE SOUZA, J. R 2010) é conhecido que a ordem de mistura dos constituintes na formulação da pasta geopolimérica não influencia as propriedades mecânicas dos geopolímeros, os materiais de partida utilizados para a preparação das pastas geopoliméricas, foram o metacaulim e silicato de sódio, tabela 3.1, conforme composição pré-estabelecida e confirmada através de técnicas de caracterização FRX.

Nesse trabalho não foi utilizado álcali ativador para compensação de cargas, as pastas geopoliméricas foram preparadas a partir da mistura de metacaulim com silicato de sódio em temperatura de aproximadamente 25°C, 10min em solução, em seguida agitou-se por 5min, figura 3.7, para garantir homogeneidade da pasta. A obtenção de uma

pasta geopolimérica com viscosidade e plasticidade operacionais foi resultado de diversas interações molares monitoradas pelas análises de fluorescências sucessivas, conseguindo uma melhor formulação para trabalho.

Tabela 3.1: Composição química do silicato de sódio. (PERNAMBUCO QUIMICA).

DETERMINAÇÃO:	ESPECIFICAÇÃO:	RESULTADO:
Estado Físico (25°C)	Líquido	Líquido
Coloração	Amarelado	Amarelado
Alcalinidade – Na ₂ O (%)	16,00 – 19,00	17,62
Sílica – SiO ₂ (%)	33,00 – 38,00	35,42
Sólidos Totais (%)	50,00 – 57,00	53,04
Densidade	1,63 – 1,67	1,65

A análise química foi realizada no Laboratório de Solidificação rápida da UFPB em um Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, Modelo XRF-1800 da Shimadzu. Através de Fluorescência de raios-X obteve-se os percentuais de SiO₂, Al₂O₃ e M₂O para cada precursor geopolimérico, onde M representa o elemento alcalinos K ou Na. Esses dados acrescidos das informações sobre as concentrações nos ativadores permitem estabelecer a quantidade de material a ser trabalhado na formulação da pasta geopolimérica, isto é, as razões molares entre os óxidos constituintes, como mostra a tabela 3.2.

Tabela 3.2: Fluorescência de raios X da metacaulinita (Laboratório de Solidificações Rápida da UFPB).

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	CaO	TiO ₂
MK	64.39	31.23	3.17	1.64	0.26	0.18	0.64	0.68



Figura 3.7: Homogeneização da pasta geopolimérica (Laboratório de Solidificações Rápida da UFPB).

Através dos valores percentuais obtidos da caracterização dos precursores e do ativador, estabeleceram-se as razões molares para a pasta geopolimérica de trabalho, conforme apresentado na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Razões molares do geopolímero.

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$
5,42	1,07	0,18	9,08

3.6 PREPARAÇÕES DOS COMPÓSITOS

Para confecção dos corpos-de-prova, foi adotado padrões de traço, dimensões para manuseio e tipos de ensaios já utilizados, em trabalhos anteriores, com compósitos de argamassa cimentícia e fibra vegetal.

Os corpos de prova foram preparados com fibras vegetais de 25 mm de comprimento na proporção de aproximadamente 3%vv, a pasta geopolimérica foi vertida nos moldes tanto prismáticos quanto cilíndricos com porções alternadas de pasta e fibras. Os corpos-de-prova foram colocados na estufa a 55°C e após 24h, (GOMES, 2008; SOUZA, 2009), procedemos a desmoldagem manual a frio, as amostras permaneceram a temperatura ambiente durante 30 dias até realização dos ensaios mecânicos.

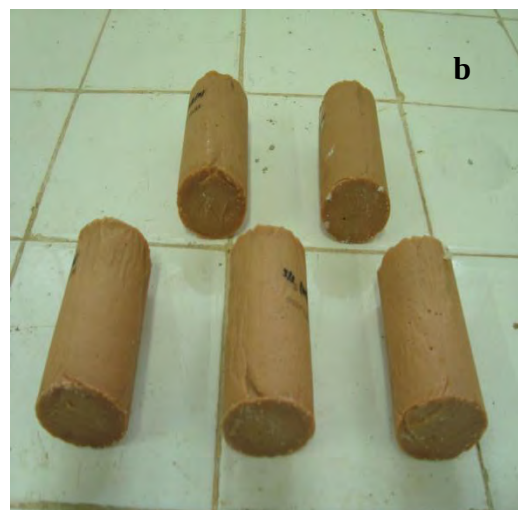


Figura 3.8: Preenchimentos dos moldes prismáticos (a) e corpos de prova cilíndricos(b).

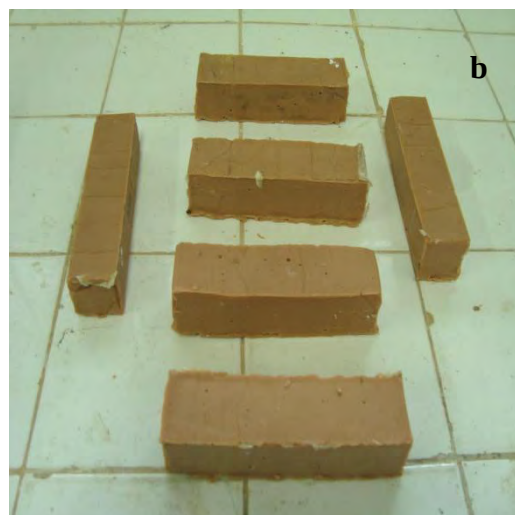
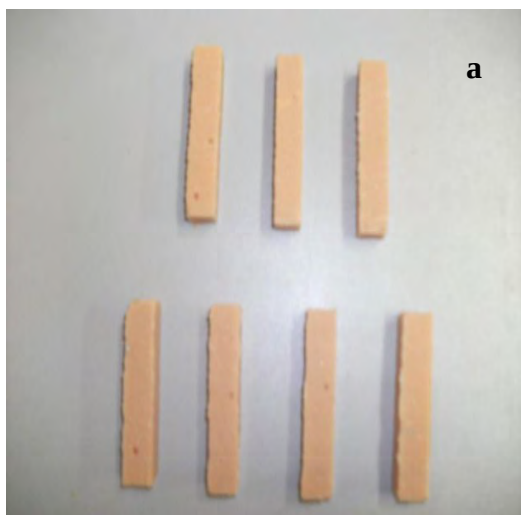


Figura 3.9: Corpos de prova para ensaio de impacto (a) e corpos de prova para flexão três pontos(b).

Para os ensaios de flexão em três pontos, foram moldados 15 corpos-de-prova prismáticos, de seção transversal quadrada (40 mm x 40 mm) e 160 mm de comprimento, sendo 5 com matriz geopolimérica, 5 com reforço de sisal e 5 com reforço de fibras da folha do abacaxizeiro, para o ensaio de compressão uniaxial foram moldados 30 corpos de prova sendo 15 (5 matriz; 5 matriz x sisal; 5 matriz x abacaxizeiro) e 15 para compressão diametral (5 matriz; 5 matriz x sisal; 5 matriz x abacaxizeiro), com diâmetro de 50mm por 100mm de comprimento.

A Figura 3.10 representa o fluxograma de trabalho para obtenção e caracterização dos corpos de prova.

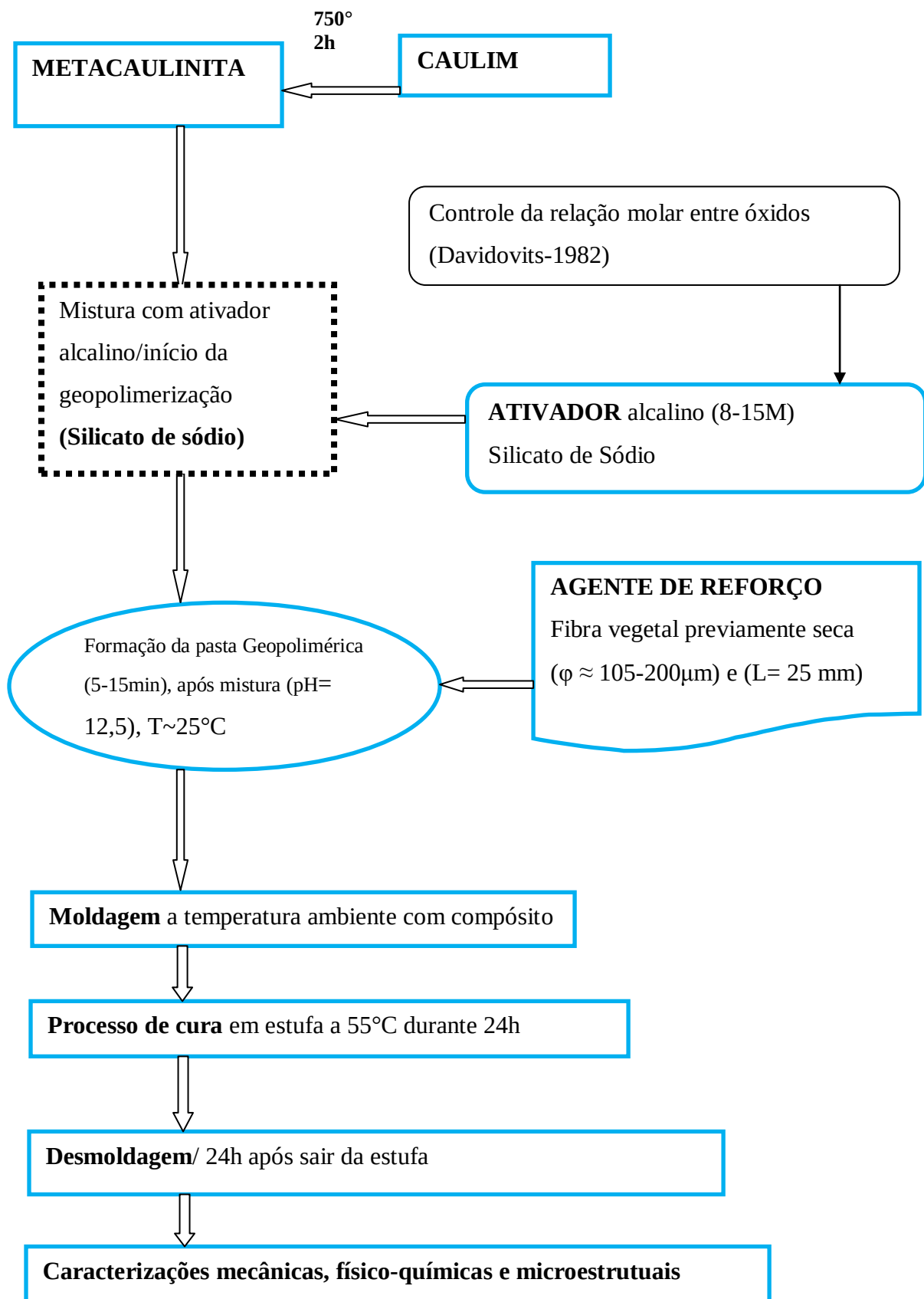


Figura 3.10: Fluxograma do Processo utilizado na obtenção do compósito.

3.7 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS

3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na análise morfológica, a superfície das fibras foi previamente recoberta com ouro e foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura no sentido longitudinal e transversal uma vez que os materiais são predominantemente não condutores.

3.8 ENSAIOS MECÂNICOS

Nos ensaios de compressão simples e diametral realizado no Laboratório de Reciclagem de Resíduos Sólidos-RCS/UFCG, foi utilizada a máquina de compressão tipo SHIMADZU AG-X100 e para o ensaio de tração na flexão foi utilizada a Máquina Universal AG-X.

3.8.1 Resistência à Compressão Simples

Essa caracterização teve como objetivo determinar e comparar a resistência à compressão da matriz e dos compósitos. A resistência à compressão do compósito é definida através da relação entre a carga de ruptura e a área da seção transversal do corpo de prova. Os ensaios foram realizados de acordo com os procedimentos preconizados pela norma brasileira NBR 7215(1991), para a resistência a compressão. De acordo com a norma o ensaio consiste em solicitar o corpo-de-prova a esforço de compressão, geralmente até a ruptura, com o propósito de se determinar as propriedades mecânicas definidas pela norma. As amostras foram preparadas e ensaiadas na idade de 30 dias. A velocidade adotada para o carregamento foi de 0,01 mm por segundo.

Os ensaios foram conduzidos em um equipamento de ensaio universal Shimadzu Servopulser do RCS-UFCG, um detalhe do ensaio de compressão mostrando a operação utilizada para a amostra pode ser visualizado na figura 3.11.

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

3.10

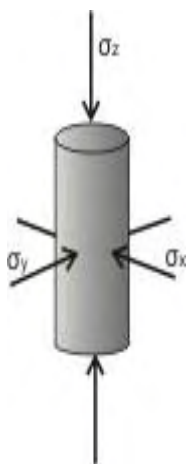


Figura 3.11: Compressão uniaxial.

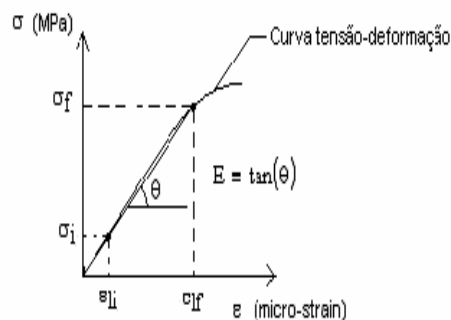


Figura 3.12: Curva tensão-deformação.

A partir dos valores das deformações longitudinais e radial é possível calcular o coeficiente de Poisson. Os módulos de tenacidade e resiliência foram calculados através dos gráficos de tensão-deformação, tomando-se a secante do trecho considerado como o de maior linearidade na zona elástica do gráfico para cálculo do módulo de elasticidade. A Figura 3.12 ilustra o esquema do processo usado para determinar o módulo de elasticidade.

$$\nu = \frac{\epsilon_x}{\epsilon_y} \quad 3.11$$

$$U_r = \frac{\sigma_{esc}^2}{2E} \quad 3.12$$

$$U_t = \epsilon_f \left(\frac{\sigma_{esc} + \sigma_{LRT}}{2} \right) \quad 3.13$$

3.8.2 Resistência a Tração na Flexão em Três Pontos

A resistência a tração na flexão foi determinada de acordo com a NBR 13279 (2005). Nesse ensaio, um carregamento central é aplicado ao corpo de prova prismático de 40 mm x 40 mm x 160 mm, que é posto sobre dois apoios com 120 mm de vão entre eles, figura 3.13. O equipamento utilizado para o ensaio de flexão em três pontos foi uma prensa de marca shimadzu, utilizada para determinar a resistência, equação 3.14.

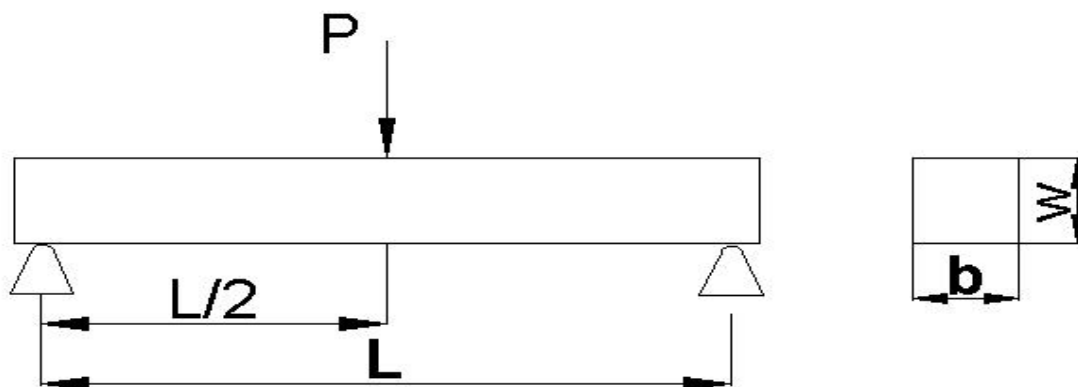


Figura 3.13: Representação esquemática e cotas importantes para o cálculo de tensão de flexão.

$$\sigma_R = \frac{3PL}{2bw^2} \quad 3.14$$

Onde:

P é a carga máxima aplicada (N);
L é a distância entre os apoios (mm);
b é a largura do corpo de prova (mm);
w é a altura do corpo de prova (mm).

Foi calculada a média entre os valores do módulo de elasticidade, de cada corpo-de-prova, sendo encontrado o módulo de elasticidade médio para cada material. Calculou-se também a tensão de flexão no limite de proporcionalidade, a partir da tensão, obtida do diagrama tensão/deformação, para cada corpo-de-prova, no ponto a partir do qual a curva foge da linearidade, obteve-se a média aritmética dos valores do limite de proporcionalidade.

3.8.3 Resistência a Compressão Diametral

Para medida da resistência à tração por compressão diametral dos compósitos, foi adotado o método proposto por Lobo Carneiro e normalizado pela ABNT sob o título NBR 7222 Resistência à tração de argamassa e concreto por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos. O carregamento foi aplicado ao longo da geratriz do corpo-de-prova cilíndrico, com 50 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento, utilizando-se proteção de madeira que foram interpostas entre o cilindro e os pratos da

máquina. Assim, pode ser demonstrado que, sob essa carga, a seção vertical do cilindro fica sujeita a uma tensão de tração horizontal, que é determinada pela equação 3.15, onde temos que P é a carga de ruptura, L é o comprimento e D o diâmetro do corpo-de-prova. A Figura 3.14 apresenta um esquema do ensaio de tração por compressão diametral.

$$F_t = \frac{2P}{\pi DL} \quad 3.15$$

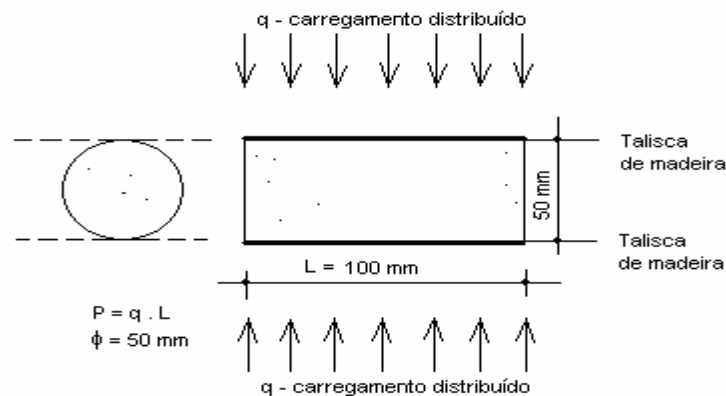


Figura 3.14: Esquema que ilustra o teste de compressão diametral.

3.8.4 Ensaio de Absorção de Impacto

Os ensaios de impacto foram adaptados para realização conforme os procedimentos da norma ASTM D5942 com dimensões 10x10x60mm e sem entalhe. O número de corpos de prova ensaiados foram 6 para cada caso. Para realização dos ensaios foi utilizado uma máquina Equipamento: Pêndulo de Impacto / sistema WOLPERT / AMSLER /MODELO PW 30/15K - W Testor AMSLER – Rep. Federal da Alemanha, figura 3.15.

Peso aproximado do pêndulo: 750 kp

Ensaio: Charpy e IZOD a 150 J (15 kpm), (Escala Interna)

300 J (30 kpm), (Escala Externa),

com uma distância entre os apoios de 50 mm. Os valores foram lidos diretamente na escala do equipamento. A figura 3.16, ilustra um corpo de prova na porta amostra da máquina de ensaio Charpy.



Figura 3.15: Máquina para teste de absorção de impacto.



Figura 3.16: Corpo de prova sem entalhe.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÕES DAS FIBRAS

As amostras das fibras de *ananas comosus* e *agave sisalana* foram submetidos às análises microestruturais e ensaios físico-químicos, com posteriores caracterizações instrumentais, os dados referentes a esses processos são apresentados na seqüência.

4.1.1 Caracterizações Termogravimétricas

A análise térmica possibilita uma ampla faixa de aplicação para medidas de propriedades físicas, estudo de reações químicas, avaliação da estabilidade térmica, determinação da composição de materiais e desenvolvimento de metodologia analítica. As técnicas TG/ DTA, por sua vez podem ser usadas para estimular o patamar de estabilidade térmica das fibras vegetais. As curvas termoanalíticas foram obtidas em um módulo simultâneo DTA-TG-DTA e numa faixa de temperatura de 0 a 900°C, com razão de aquecimento de 10°C min.⁻¹ e atmosfera dinâmica inerte de argônio com vazão de 100 ml. min.⁻¹ e cadinho de alumina com massa de 10 a 20 mg aproximadamente.

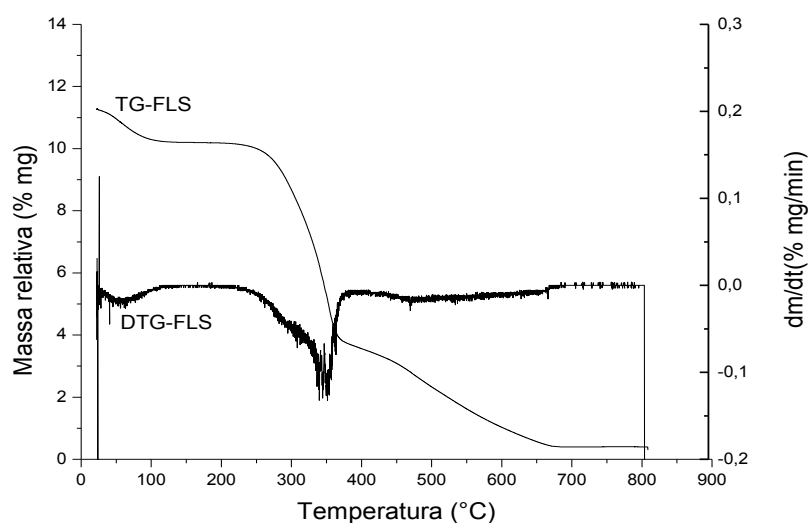


Figura 4.1: Curvas de TG e DTG para fibras de *agave sisalana* in natura.

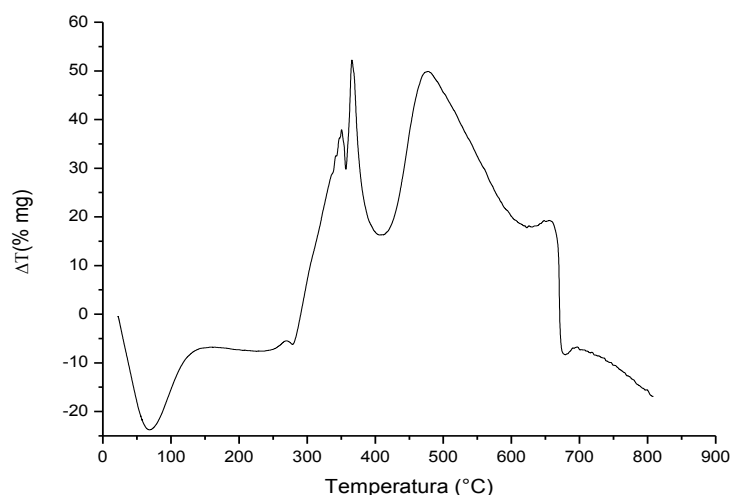


Figura 4.2: Curvas de DTA para fibras de *agave sisalana* in natura.

A figura 4.1, mostra as curvas de TG/DTG para fibras de sisal expostas ao ar por 15 dias, podemos perceber dois estágios de decomposição de 10-12% de perda de água, 50-65% de polissacarídeos e aproximadamente 0,6% de cinzas. Observamos uma taxa de decomposição no entorno de 300-400°C em função do teor de compostos orgânicos. Constatamos através da curva DTA, figura 4.2, para fibra de sisal, um evento endotérmico entre 65-75°C e outro no intervalo de 400-420°C, dois picos exotérmicos na temperatura máxima de 360°C e 460°C, na região de transição, a degradação térmica acentuada ocorreu entre 300-400°C e coincide com a análise TG/DTG.

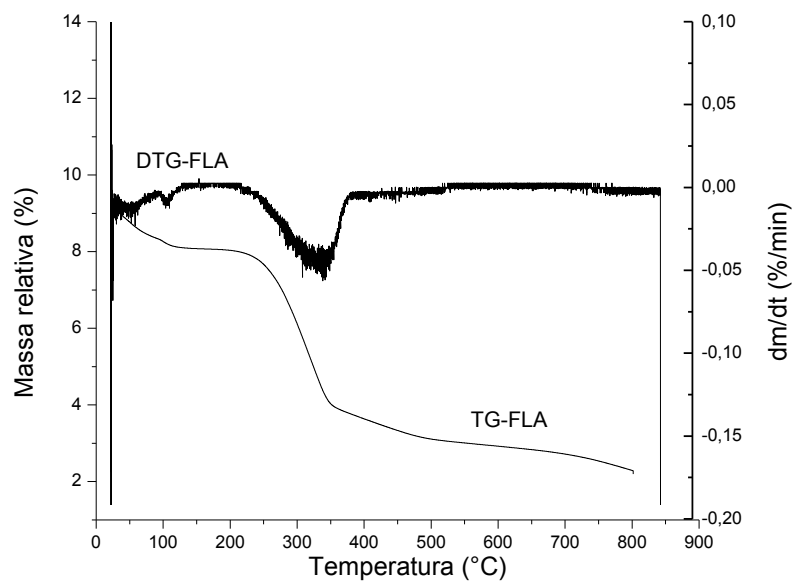


Figura 4.3 Curvas de TG e DTG para fibras de *ananas comosus* in natura.

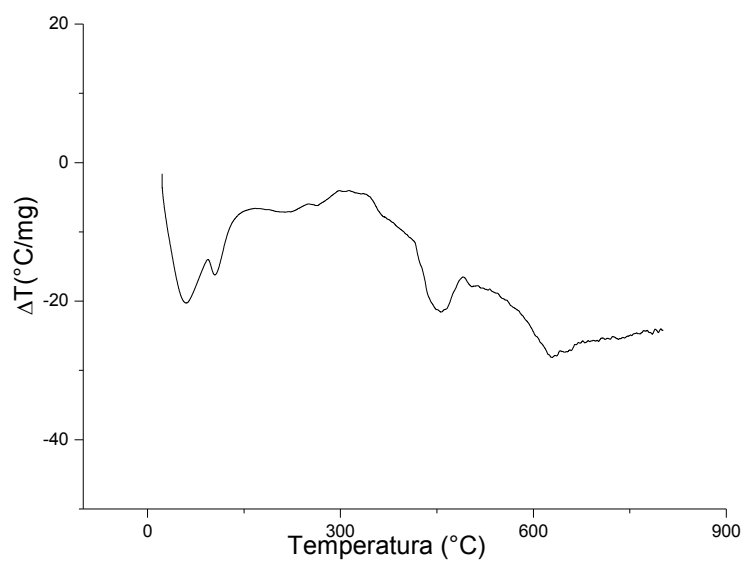


Figura 4.4: Curvas de DTA para fibras de *ananas comosus* in natura.

A figura 4.3, mostra as curvas de TG/DTG para fibra de ananas comosus, nas mesmas condições relatadas anteriormente, onde podemos observar dois estágios de decomposição, o primeiro a 100°C, referente à perda de água e o segundo a 365°C,

referente à decomposição principal, foi notado um resíduo de 1, 5 a 2, 5% a 800°C. A curva DTG apresentou dois estágios de decomposição, o primeiro a 100°C, correspondente ao calor de vaporização e o segundo entre 300°C e 400°C, onde a decomposição foi máxima.

A análise de curva DTA, apresentou pequenos eventos endotérmicos em escassos pontos caloríficos significativos conforme a figura 4.4, a fibra in natura apresentou resultados exotérmicos discretos.

4.1.2 Caracterizações Físico-Químicas

O teor de umidade determinado para as amostras das fibras utilizadas nesse trabalho foi por volta de 10%, resultados coerentes com a literatura recorrente (SIQUEIRA, 2006). Conforme observado, as fibras de ananás comosus apresentaram valores ligeiramente mais baixos que o agave sisalana, tanto para teor de umidade como para concentração de grupos ácidos, como podemos ver na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Propriedades físico-químicas das fibras de *agave sisalana* e *ananas comosus*

Parâmetros	<i>Agave Sisalana</i>	<i>Ananas Comosus</i>
Teor de umidade (%)	10,48	10,11
Grupos ácidos (mol/l)	0, 00186	0, 00146
Solúveis em água (%)	6,84	7,19
pH	7,69	6,96
Densidade (g/m³)	1,32-1,45	1,30-1,44
Lignina (%)	6-11	5-12
Celulose (%)	65-73	70-83
Hemicelulose (%)	13,33	18
Diâmetro da fibra (µm)	50-300	50-105
Higroscopicidade (%)	10-13	9-11
Comprimento (cm)	30-140	20-120

Com o objetivo de quantificar o percentual de extrativos solúveis em água, como polissacarídeos de baixa massa molar e impurezas inorgânicas, amostras das fibras da folha de *agave sisalana* e *ananas comosus* foram submetidas à agitação em água destilada a (70°C). A porcentagem de extrativos solúveis em água quente presente nestas

fibras foi de aproximadamente de 7%, sendo para os *ananas comosus* ligeiramente maiores. Os valores de extrativos solúveis em água encontram-se próximos a outros relatados na literatura (TANOBE *et al.*, 2005)

4.1.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Observou-se que a superfície da fibra sem tratamento apresenta-se recoberta pelas células de parênquima, bem como por impurezas e resíduos provenientes do processo de desfibramento e do manuseio. As micrografias obtidas apresentaram maior rugosidade para fibra in natura de *ananas comosus*, figura 4.7, conforme observado a presença de elevado teor de sólidos, incrustados e aderidos superficialmente. Também foi observada maior homogeneidade em sua superfície quando comparada a fibra de agave sisalana, figura 4.5, devido à presença de ceras e gorduras vegetais.

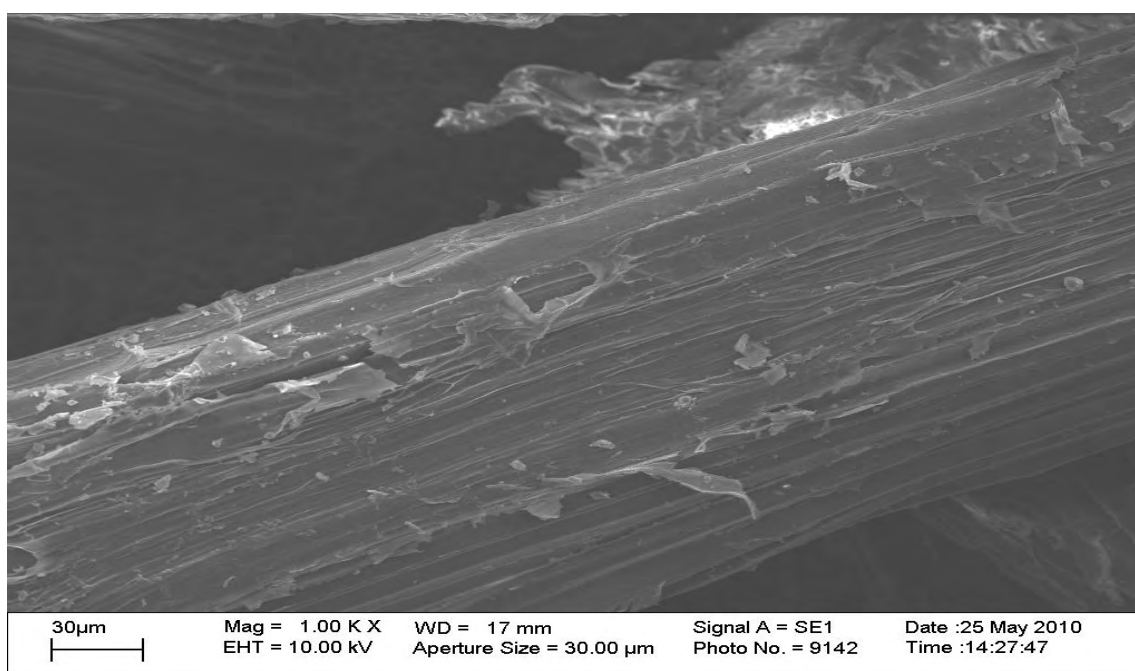


Figura 4.5: Microestrutura superficial da fibra de *agave sisalana* in natura.

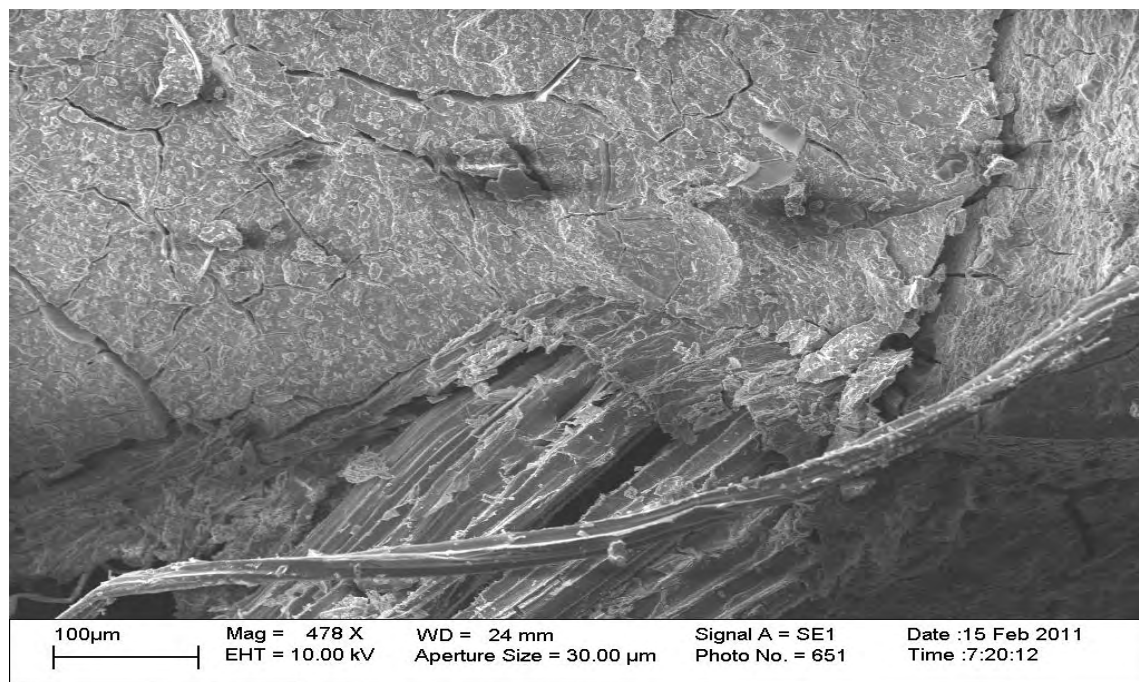


Figura 4.6: Microestrutura do compósito com fibras de *agave sisalana* em geopolímero.

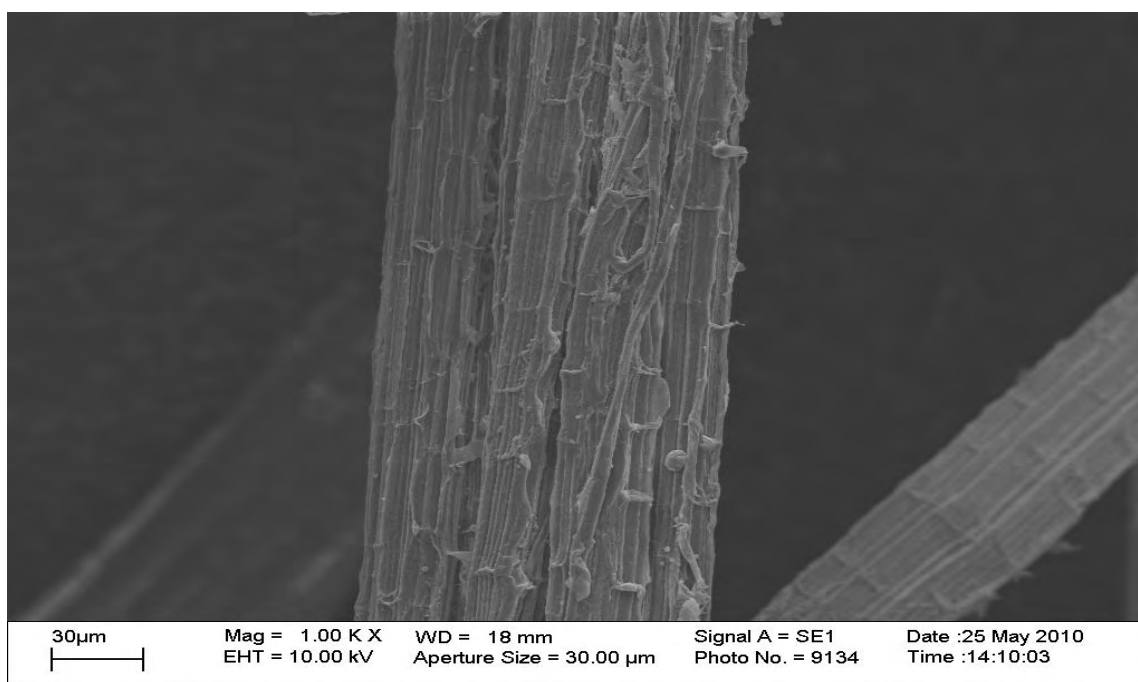


Figura 4.7: Microestrutura superficial da fibra de *ananas comosus* in natura.

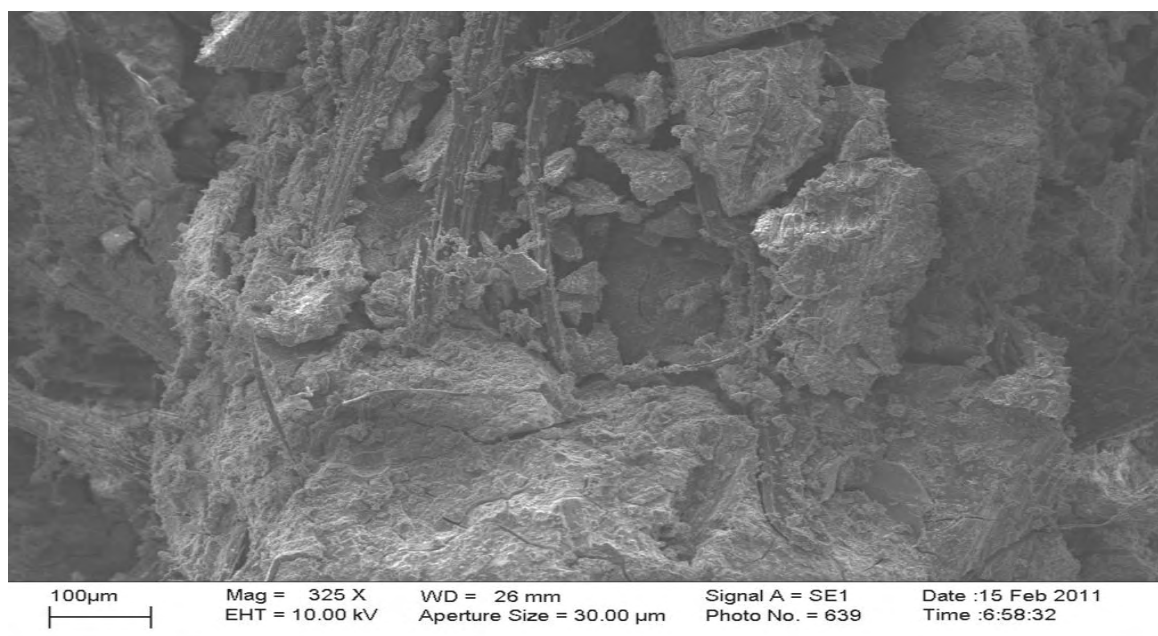


Figura4. 8: Microestrutura do compósito com fibras de *ananas comosus* em geopolímero.

As alterações morfológicas nas fibras vegetais inseridas na matriz foram observadas através de MEV, nesse trabalho foram utilizadas fibra in natura, pois a matriz já possui elevada alcalinidade (pH=13), logo evitamos excessiva alcalinização do agente de reforço por tratamento químico. Na figura 4.6, observamos espaços vazios na interface fibra-matriz, todavia estes espaços estão minimizados na figura 4.8, onde foi utilizada fibra de *ananas comosus* como reforço, isto ocorre em função do teor de extrativos solúveis presentes nessa fibra do abacaxizeiro ser maior em torno de 11% aproximadamente.

Em geral, as fibras lignocelulósicas apresentam-se recobertas por uma camada superficial rica em gorduras e ceras, além de sólidos incrustados sob a forma de sais (GURGEL, 2007), que dificulta a ancoragem.

4.14 Florescências de raios X da Pasta Geopolimérica

Utilizou-se a fluorescência de raios X para determinar a composição química da pasta geopolimérica, Tabela, 4.2.

Tabela 4.2: Composição química da pasta geopolimérica

constituintes	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅
%	72.7895	12.9737	12.8665	0.4329	0.3008	0.1291	0.0537	0.0295

4.2 ENSAIOS MECÂNICOS

A tabela 4.3 apresenta os resultados dos ensaios dos ensaios de flexão e compressão para os corpos de prova com reforço e sem reforço, obtidos experimentalmente a partir dos gráficos de tensão/deformação.

Tabela 4.3: Propriedades mecânicas dos ensaios de flexão e compressão.

RTF	E (GPa) (Módulo de Elasticidade)	σ (MPa) (Resistência a tração)	ϵ (%) (Deformação)	Ut (%) (Módulo de Tenacidade)	σ_R(MPa) (Tensão na Ruptura)	Ur(%) (Módulo de Resiliência)
CPMG	0, 1125	1, 4000	1, 2300	1, 7015	1, 4000	8, 3012
CPMS	0, 1048	2, 8000	9, 0000	23, 4000	2, 7000	27, 4800
CPMA	0, 1045	2, 3000	10, 0000	22, 3300	2, 2000	22, 5306
RCS	E (GPa)	σ(MPa)	ϵ (%)	Ut (%)	σ_R(MPa)	Ur(%)
CPMG	0, 1857	7, 5000	7, 0000	50, 1667	7, 3000	125, 7255
CPMS	0, 1428	5, 4000	9, 0000	44, 4000	5, 1500	69, 8568
CPMA	0, 1225	2, 6000	5, 0000	12, 7500	2, 6300	25, 5102

RTF - Resistência a tração na flexão

RCS - Resistência a compressão simples

CPMG - Corpo de prova com matriz geopolimérica

CPMS - Corpo de prova com matriz e fibra de sisal

CPMA - Corpo de prova com matriz e fibra de abacaxizeiro.

4.2.1 Resistência a Tração na Flexão Três pontos

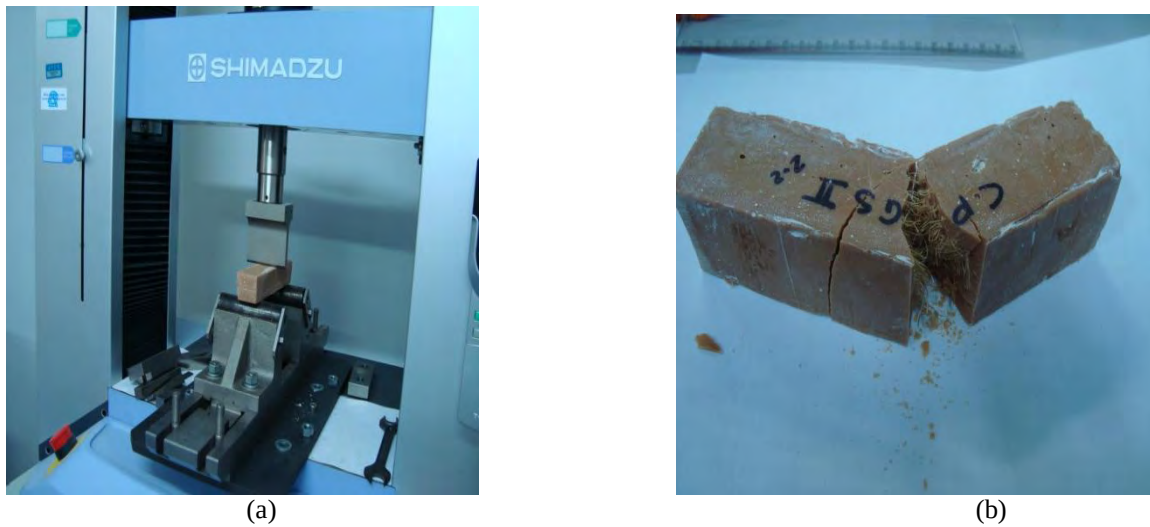


Figura 4.9: Ensaio de Resistência a flexão três pontos; durante (a) e após o ensaio(b).

O ensaio de Resistência a tração na flexão foi aplicado em três pontos, em uma máquina SHIMADZU AG-X, figura 4.9a e 4.9b, com células de carga de 50 N, onde o corpo de prova foi posicionado com a carga aplicada no centro do mesmo com vão livre de 120 mm e com uma velocidade de 2 mm/min., definidos pela NBR 13279 (2005) e temperatura aproximadamente 25 °C . Os resultados obtidos são representados em forma de gráfico (tensão x deformação) através das figuras 4.10 e 4.1a e 4.11b.

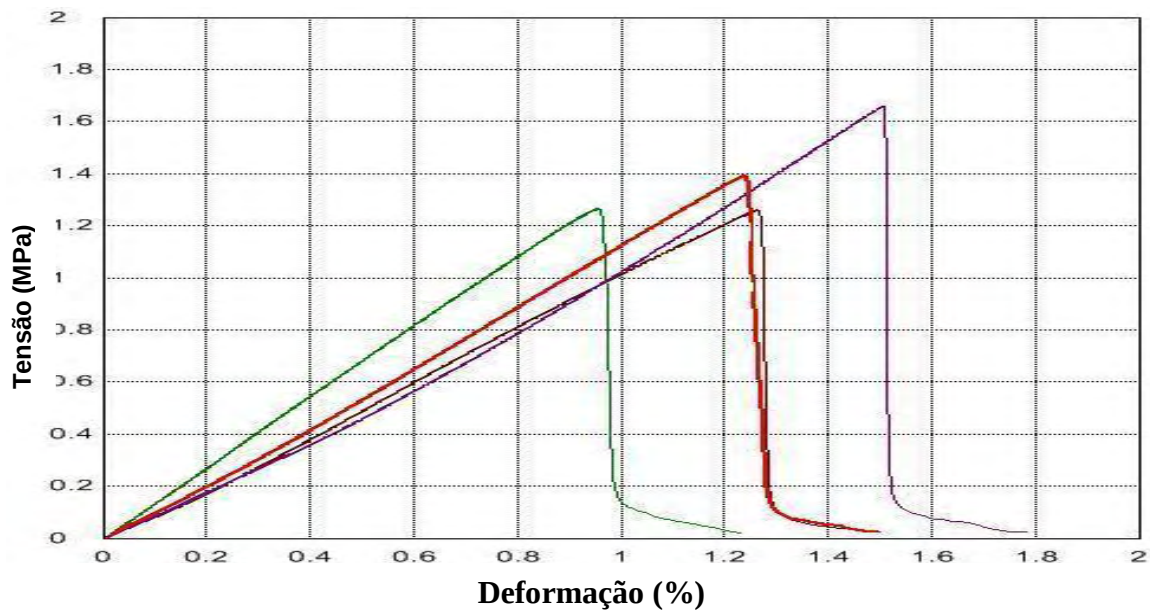
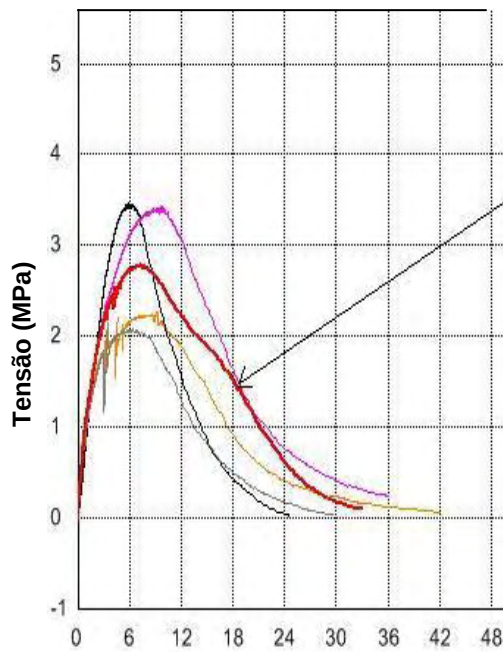
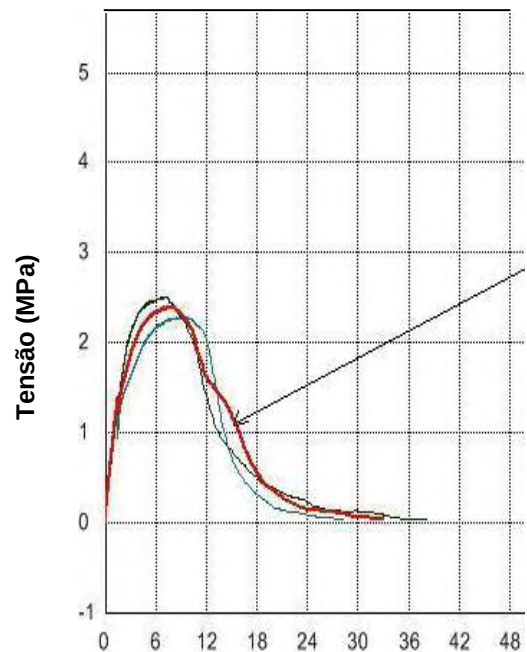


Figure 4.10: Comportamento da Matriz para ensaios de flexão três pontos.



(a) Deformação (%)



(b) Deformação (%)

Figure 4.11: Comportamento de compósitos com *agave sisalana* (a) e com *ananas comosus* (b) para ensaio de flexão três pontos.

É possível observar um aumento do valor da carga para os compósitos com fibra, em relação à matriz sem reforço, através da figura 4.12. A adição de fibras proporcionou um aumento na resistência para compósitos com fibras em torno de 90%, a presença das fibras aperfeiçoou o desempenho do material durante os esforços mecânicos, após o limite de flexão, os compósitos continuaram a suportar carga de forma contínua sem ruptura brusca e com elevada deformação, como podemos ver na figura 4.13.

Resistência a Tração na Flexão

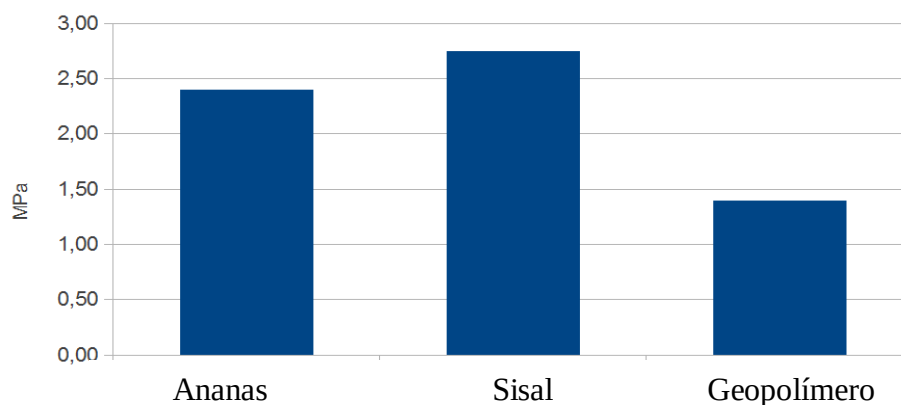


Figura 4.12: Análise da tração na flexão.

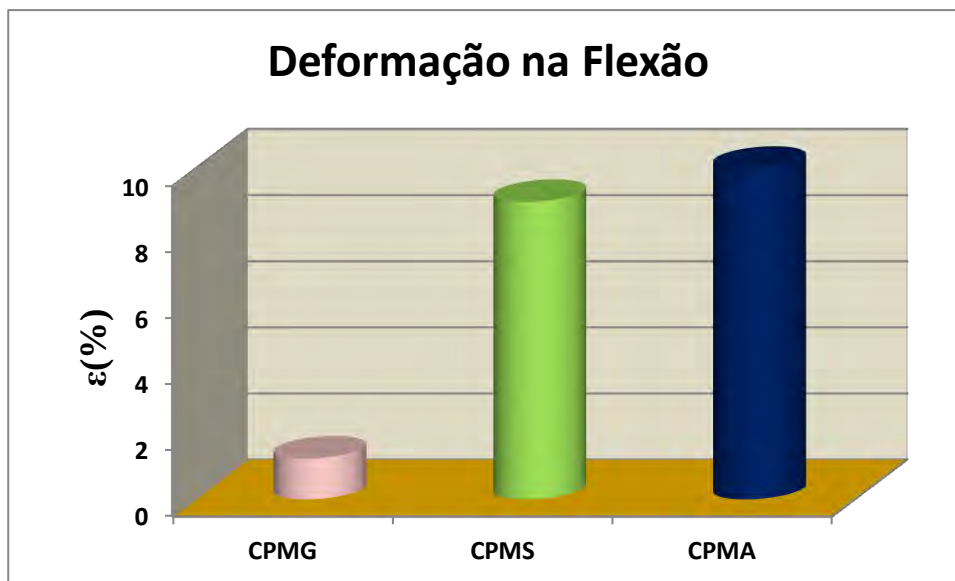


Figura 4.13: Comportamento (carga x deformação) aplicado no ensaio de flexão.

4.2.2 Resistência à Compressão Simples

Os ensaios de compressão foram conduzidos em uma máquina SHIMADZU AG 100, com célula de carga de 100 N, onde os corpos de prova foram posicionados conforme Figura 4.14 e com uma velocidade de 2 mm/min., definidos pela NBR 7215 (1991) a temperatura de 25 ° C. Os resultados obtidos são representados em forma de gráfico (tensão x deformação), conforme figuras 4.15, 4.16a, 4.16b.



Figura 4.14: Ensaio de resistência a compressão simples.

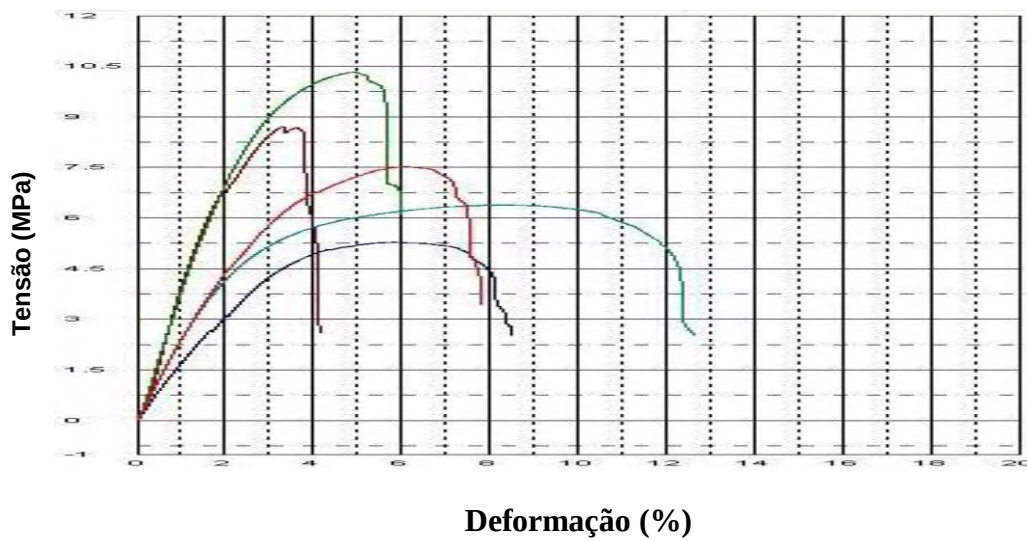


Figura 4.15: Curva média para teste de compressão simples com a matriz.

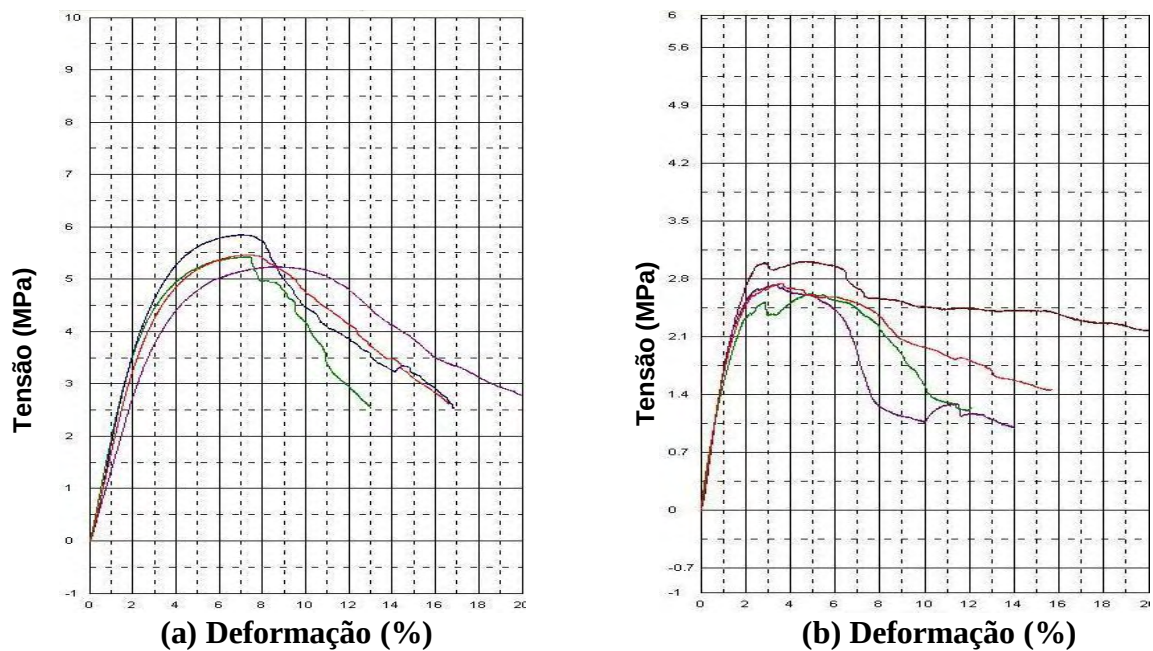


Figura 4.16: Curvas de médias para testes de compressão simples com compósitos de *agave sisalana* (a) e *ananas comosus* (b).

Os compósitos reforçados com fibras exibem uma ruptura progressiva. A ruptura tornou-se gradativa, pois as pontes de transferência formadas pelas fibras absorvem parte das solicitações e originam uma fissuração mais distribuída, visto que as fibras reduzirão a área total de fissuração, este comportamento é observado na através do gráfico 4.17.

Resistência a Compressão Simples

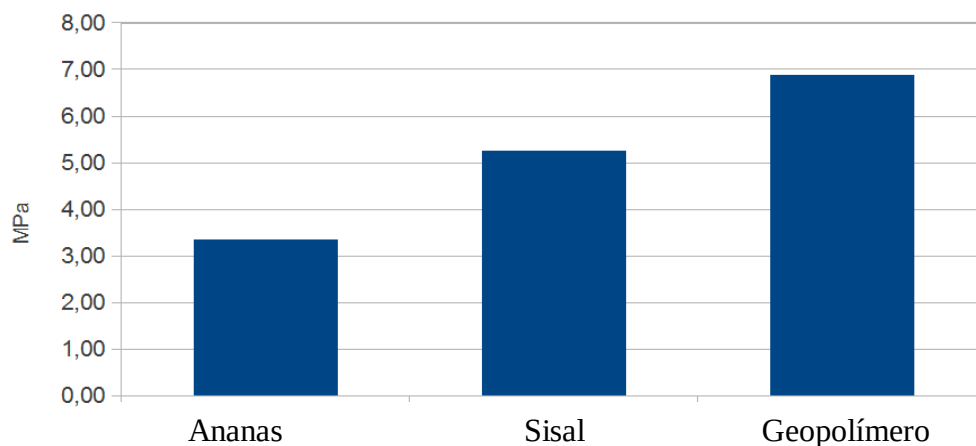


Figura 4.17: Análise da resistência na compressão simples.

As fibras são mais deformáveis e tendem a colaborar durante a abertura e propagação das fissuras, não oferecendo uma capacidade de reforço tão boa após a fissuração. Ou seja, as mesmas ocasionam uma redução da rigidez e aumento da tenacidade do compósito, tornando-o mais dúctil com elevada deformação, figura 4.18, sem perda da integridade.

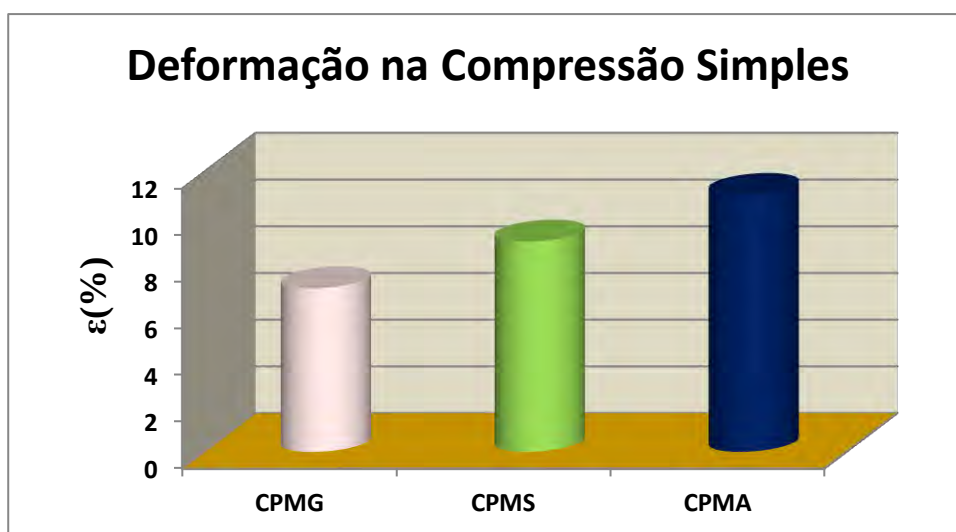


Figura 4.18: Comportamento (carga x deformação) aplicado no ensaio de compressão simples.

4.2.3 Ensaio de Compressão Diametral

Foi possível concluir que matrizes reforçadas com fibras vegetais alcançaram valores expressivos para taxa de deformação, superior aos da matriz sem agente de reforço, a figura 4.19 mostra esse comportamento.

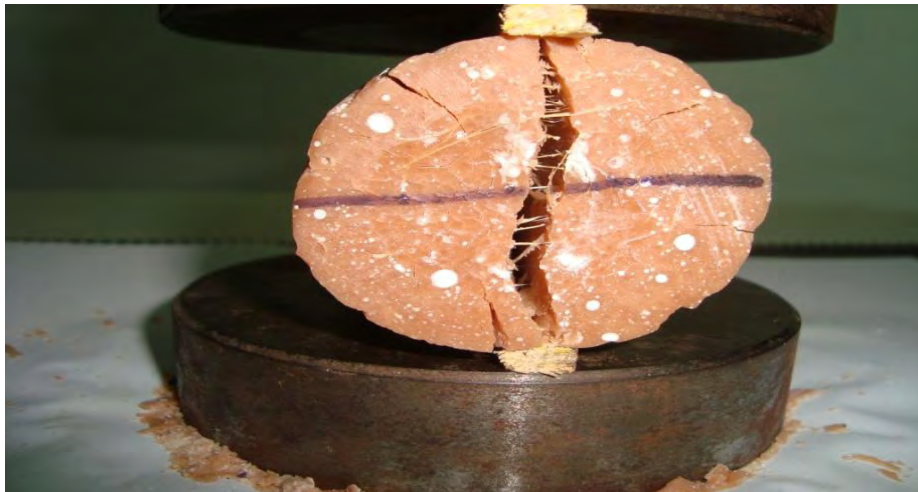


Figura 4.19: Comportamento dos corpos de prova durante ensaio de compressão diametral.

As curvas dos gráficos (tensão x deformação) representam o comportamento para os ensaios realizados com os corpos de prova, conforme figuras a seguir.

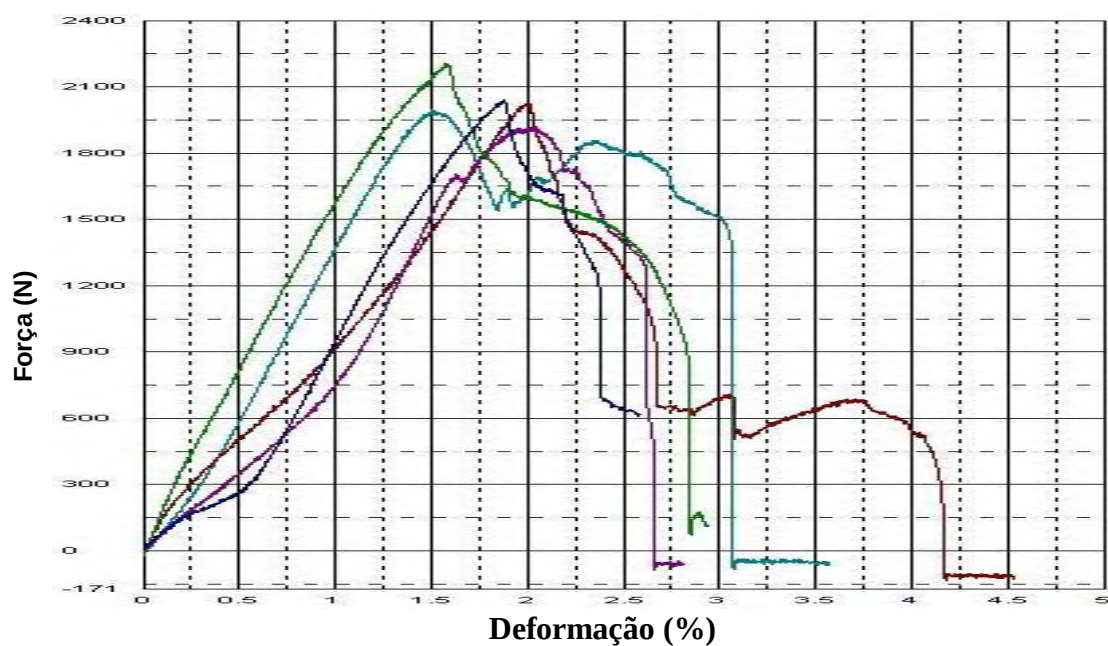
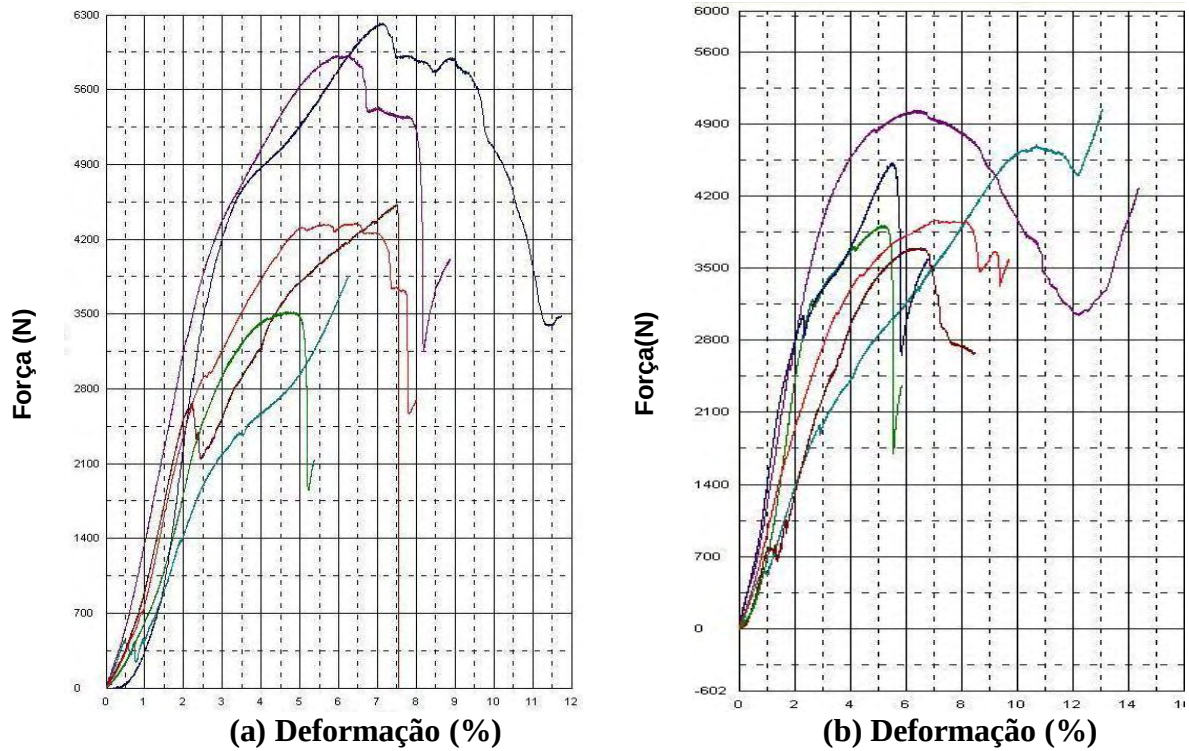


Figura 4.20: Curva média para teste de compressão diametral com a matriz geopolimérica.



4.21: Curvas médias para ensaios de compressão diametral com compósitos de *agave sisalana* e *ananas comosus* (b).

As tensões médias suportadas pelos corpos de prova são apresentadas na figura 4.22. O valor de carga máxima utilizado como referência para análise do comportamento dos compósitos sob solicitação mecânica. Os corpos de prova com reforço apresentaram maior capacidade de resistência à compressão diametral.

Resistência a Compressão Diametral

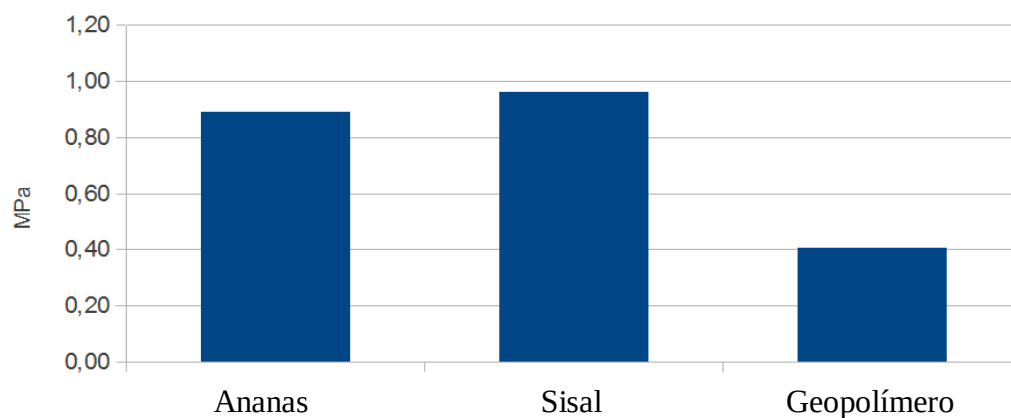


Figura 4.22: Representação dos resultados para o ensaio de compressão diametral.

O expressivo aumento da deformação, figura 4.23, alcançado pelos compósitos com fibras em relação a matriz sem reforço, é atribuído a presença das fibras, que atuam significativamente após o limite de compressão até o início da ruptura.

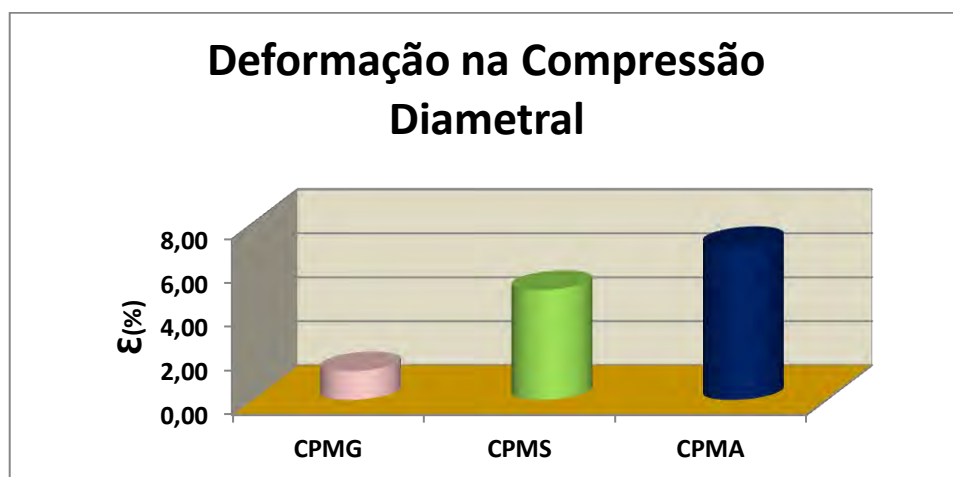


Figura 4.23: Comportamento (carga x deformação) aplicado no ensaio de compressão diametral.

4.2.4 Ensaio de Absorção de Impacto

O gráfico da figura 4.24 apresenta o comportamento para o ensaio de absorção de impacto realizado segundo a norma ASTM D5942.

É possível observar uma variação discreta para os valores dos compósitos com fibras vegetais, todavia em relação a matriz, a contribuição do agente de reforço é bastante significativa, aproximadamente de 200%.

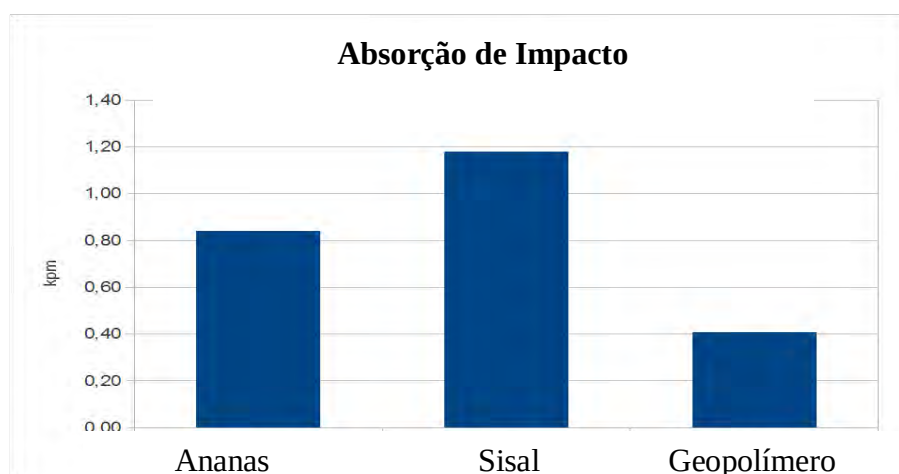


Figura 4.24: Comportamento do ensaio de absorção de impacto.

As figuras 4.25, 4.26 e 4.27, mostram o compósito com fibra de sisal, o compósito com fibra de abacaxizeiro e a matriz sem agente de reforço, respectivamente, resultados observados após o ensaio.

Foi possível observar que o corpo-de-prova sem agente de reforço apresentou uma fratura frágil e que os corpos-de-prova com fibras vegetais apresentaram fratura dúctil com elevada capacidade para absorção de impacto e deformação progressiva, a fibra é exigida após a fissuração do compósito.



Figura 4.25: Corpo-de-prova com fibra de sisal.



Figura 2.26: Corpo-de-prova com fibra de Abacaxizeiro.



Figura 4.27: Corpo-de-prova sem agente de reforço

CAPÍTULO V

5.0 CONCLUSÕES

A fibra de *ananas comosus* apresentou melhor estabilidade térmica e menor perda de massa em relação a *agave sisalana*, entretanto os resultados para as propriedades mecânicas foram muito próximos. Apesar da fibra de *ananas comosus* possuir uma maior razão de aspecto, um ângulo microfibrilar inferior e maior teor de celulose, os resultados obtidos para absorção de energia durante o ensaio de absorção de impacto foram bastante próximos e discretos, outro resultado expressivo foi à deformação verificada através dos resultados de ensaio de resistência a compressão simples.

A ruptura nos corpos de prova sem reforço foi de natureza frágil, com comportamento explosivo, onde a carga máxima coincide com a iniciação da trinca e a ruptura é frágil. Os compósitos reforçados com fibras vegetais apresentaram um desempenho satisfatório, havendo um comportamento próximo do valor da carga máxima dos corpos de prova com adição de 3%vv de fibra como reforço. E quanto à deformação, as fibras foram exigidas após a fissuração, durante a transferência de tensões quando solicitadas ao carregamento, proporcionando ao compósito maior deformação.

Neste estudo, os compósitos com 3%vv de reforço de fibras vegetais apresentaram melhor desempenho para o limite de resistência na flexão três pontos, bem como para os ensaios de compressão diametral. Os resultados demonstraram que a utilização do reforço contribui para elevar os valores de resistência da tração na flexão graças à melhor distribuição dos esforços, indicando maior interação da fibra com a matriz.

Todos os valores encontrados são superiores aos da matriz sem reforço, exceto para os ensaios de resistência a compressão simples, onde as fibras não são essencialmente solicitadas em tração.

O Processo de fratura do compósito apresentou-se bastante complexo, envolvendo mecanismos de falhas de trincamento da matriz e descolamento mínimo da fibra, contudo a estrutura superficial da fibra vegetal com reentrâncias e saliências

contribuíram para que ocorresse uma boa adesão interfacial, resultando em compósitos com propriedades mecânicas superiores as da matriz.

Os resultados comprovam ser satisfatório o desenvolvimento de compósitos com matriz geopolimérica e fibra vegetal como agente de reforço, em função da expressiva resistência mecânica atribuída aos compósitos, contudo é necessário aperfeiçoar a técnica na confecção dos corpos de prova e investigar de maneira mais aprofundada a interface entre os materiais.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar outros tratamentos superficiais das fibras vegetais como mercerização e caracterizá-las individualmente;
2. Aprimorar o modo de preparo da pasta geopolimérica e estudar seu comportamento reológico;
3. Continuar o estudo de compósitos de matriz geopolimérica reforçados com fibras de *ananas comosus*;
4. Estudar a influência de parâmetros ambientais adversos e características físico-químicas relacionadas ao envelhecimento da fibra vegetal na matriz geopolimérica;
5. Estudar o comportamento das formulações com uso de hidróxido de sódio e ativadores compostos com o silicato de sódio;
6. Estudar o uso de aditivos nas formulações, como por exemplo, retardadores de pega;

REFERÊNCIAS

ABU-SHARKH, B.F.; HAMID, H., Degradation study of date palm fiber/polypropylene of composites in natural and artificial weathering mechanical and thermal analysis, *Polymer Degradation and Stability* 85, p.967-973, 2004.

ACHA, B.A.; REBOREDO, M.M.; MARCOVICH, N.E., Creep and dynamic mechanical behavior of PP-jute composite: effect of the interfacial adhesion, *Composites Part A* 38, p. 1507-1516, 2007.

ALEXANDRE, M. E. O. Compósitos de matriz poliéster reforçados com fibra da folha do abacaxi: Propriedades mecânicas e absorção de água. 2005. 501p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2005.

ALEXANDRE, M. E. O. ; LADCHUMANANADASIVAM, R.; VERÍSSIMO, S. A. ; MENEZES, P. L. ;BATISTA, J. H.; ARAÚJO, R. C. Fibra da folha do abacaxi (FFA) como reforço para compósito de matriz poliéster. *Anais do II SIENTEX*, Natal, Brasil, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Methods for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. ASTM D6110.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Annual book of ASTM standards, vol. 04.10 – Wood. ASTM 1413-76, Pennsylvania.

ANJOS, M. A. S.; GHAVAMI. K. ; BARBOSA, N. P.. Compósitos à base de cimento reforçados com polpa celulósica de bambu - Parte 2: Uso de resíduos cerâmicos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 146-149, 2003.

AQUINO, R.C.M.P., MONTEIRO, S.N., D’ALMEIDA, J.R.M., “Evaluation of the Critical Fiber Length of Piassava (*Attalea funifera*) Fibers using the Pullout Test”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 22, pp. 1495-1497, 2003.

AZIZ, S.H.; ANSELL, M.P., The effect of alkalization and fiber alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fiber composites: part 2 – cashew nut shell liquid matrix, *Composites Science and Technology* 64, p. 1231-1238, 2004.

BAIARDO, M.; ZINI, E.; SCANDOLA, M., Flax fibre-polyester composites, *Composites Part A* 35, p. 703-710, 2004.

BALEY, C.; BUSNEL, F.; GROHENS, Y.; SIRE, O., Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fiber-polyester resin, *Composites Part A* 37, p. 1626-1637, 2006.

BARBOSA, N. P.; TOLÊDO FILHO, R. D. Construção com terra crua. In: TOLÊDO FILHO, R. D.; NASCIMENTO, J. W. B.; GHAVAMI, K. Materiais não convencionais para construções rurais. Campina Grande: UFPB/SBEA, 1997. cap. 4, p. 113-43.

BARBOSA, V. F. F. Síntese e caracterização de polissialatos. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia – IME., Rio de Janeiro. 150f., 1999.

BESSADOK, A.; MARAIS, S.; ROUDESLI, S.; LIXON, C.; MÉTAYER, M., Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres, Composites Part A, 2007.

BOTARO, V.R., Deslignificação organossolve de bagaço de cana de açúcar: fracionamento e benzilação das ligninas obtidas. Tese de doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

BOYNARD, C.A.; MONTEIRO, S. N.; D'ALMEIDA, J.R.M., Aspects of alkali treatment of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) fibers on the flexural properties of polyester matrix composites, J. Appl. Polym. Sci. 87, 1927-32, 2003.

BUDZIAK, C.; MAIA, C.M.B.F., MANGRICH, A.S., Transformações químicas de matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira, Química Nova, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

CALLISTER, W. D.. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. São Paulo: LTC, 1999.

CARASCHI, J.C., Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetil celulose obtida por derivação de polpa de bagaço de cana-de-açúcar, Tese de doutorado- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico em polímeros e blendas poliméricas, Química Nova, v.28, n.2, 2005.

CHENG, T.W.; CHIU, J.P., 2003, *Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag*. Minerals Engineering 16(3): 205-210.

CHENG, T. H., ZHANG, J., YUMITORI, S., JONES, F. R. AND ANDERSON, C. W. 1994. Sizing resin structure and interphase formation in carbon fiber composites. Composites, 25, 661-670.

CHU, W.; WU, L.; KARBHARI, V.M., Durability evaluation of moderate temperature cured E-glass/vinyl ester systems, Composites Structures 66, p. 367-376, 2004.

CORRALES, F., VILASECA, F., LLOP, M., GIRONES, J., MENDEZ, J. A., MUTJE, P., Chemical modification of jute for the production of Green-composites, Journal of Hazardous Materials 144, p. 730-735, 2007.

COUTTS, R.S.P. High yield woods pulps as reinforcement for cement products. *Appita*, 39, 1, 1986

COUTTS, R. S. P.; NI, P. The relationship between wood pulp fiber properties and fiber cement composite performance. In: APPITA ANNUAL GENERAL CONFERENCE PROCEEDINGS, 49th. 1995. Anais... [S.l.: s.n.], 1995. 1 CD-ROM.

COUTTS, R. S. P. Wood fibre reinforced cement composites. In: SWAMY, R. N. (Ed.). *Natural fiber reinforced cement and concrete*. London: Blackie and Son Ltd., 1988. v. 5, 288 p.

DAIMATSU, K.; SUGIMOTO, H.; KATO, Y.; NAKANISHI, E.; INOMATA, K.; AMEKAWA, Y.; TAKEMURA, K.. Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide, *Polymer Degradation and Stability* 92, p. 1433-1438, 2007.

DAVIDOVITS, J., "geopolímeros: Man-Made Rock Geosynthesis eo desenvolvimento resultante de muito cedo de Alta Resistência Cimento," *Materiais Jornal da Educação*, 16 (1994) 91-139.

DAVIDOVITS, J., "Geopolymer Chemistry And Sustainable Development. The Poly (Sialate) Terminology: A Very Useful And Simple Model For The Promotion And Understanding Of Green- Chemistry", *Congresso Mundial sobre Geopolímeros 2005*, Saint Quentin, França, 2005

DAVIDOVITS, "geopolímeros - Novos materiais poliméricos inorgânicos," *Journal of Thermal. Análise*, 37 [8] (1991) 1633-56.

DAVIDOVITS J., "Química dos Sistemas geopoliméricos, Terminologia," *Geopolymere* 99, Conferência Internacional geopolímero, Anais, 30 Jun - 2 de julho de 1999, pp. 9-39, Saint-Quentin, na França. Editado por J. DAVIDOVITS, R. DAVIDOVITS E C. JAMES, Geopolymere Institute, de Saint Quentin, França (1999).

DE SOUZA, J. R. Geopolymeric adhesives for aluminium joints, *Materials Science Forum* Vol. 643 (2010) pp 143-146 © (2010) Trans Tech Publications, Switzerland

DEMIR, H.; ATIKLER , A.; BALKÖSE, D.; TIHMINHOGLU, F., The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber composites, *Composites Part A* 37, p. 447-456, 2006

DUXSON, P., LUKEY, G.C., VAN DEVENTER, J.S.J., 2006, *Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution*. *Journal of Non-Crystalline Solids* v. 352, pp. 5541–5555.

DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J.S.J., 2007, *Geopolymer technology: the current state of the art*. *Journal of Materials Science* 42, 2917–2933.

DUXTON, P. *The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers*. Thesis of Doctor of Philosophy in Engineering of Department of Chemical and Biomolecular Engineering, the University of Melbourne, 2006.

EDEEROZEY, A.M.M.; AKIL, H.M.; AZHAR, A.B.; ARIFFIN, M.I.Z., Chemical modification of kenaf fibers, *Materials Letters* 61, p. 2023-2025, 2007.

FENGEL, D.; WEGENER, G., *Wood: chemistry, ultra structure, reactions*. Berlin-New York, Walter de Gruyter, 1984.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: Chemistry, ultra structure, reactions*. Walter de Gruyter, 2Ed., USA, p. 66-100, 1989.

FENGEL, D. Characterization of cellulose by Deconvoluting the OH valency range FTIR Spectra. *Holzforschung*, v.46, n.4, p.283-288, 1982.

FERREIRA, R. S. Modificação da superfície de fibras de carbono por processo de descarga corona e estudo das características de adesão. Faculdade de Engenharia Química Universidade Estadual de Campinas, 2000. 164 p.

FOURCHE, G. An overview of the basic aspects of polymer adhesion. I: Fundamentals. Hoboken, NJ, ETATS-UNIS: Wiley Subscription Services, v.35. 1995

FOCHER, B.; PALMA, M.T.; CANETTI, M.; TORRI, G.; CONSENTINO, C.; GASTALDI, G., Structural differences between non-wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry, *Industrial Crops and Products* 13, p.193-208, 2001.

FONSECA, S. T. Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas. Dissertação de Mestrado – INPE, São José dos Campos, São Paulo, 2007.

GANSTER, J.; FINK, H.P.; PINNOW, M., Injection molding compounds with polypropylene and alternative matrices, *Composites Part A*, 2005.

GARDEA-HERNANDÉZ, G.; IBARRA-GOMÉZ, R.; FLORES-GALLARDO, S.G.; HERNANDÉZ-ESCOBAR, C.A.; PÉREZ-ROMO, P.; ZARAGOZA-CONTRERAS, E.A., Fast wood fiber esterification. I. Reaction with oxalic acid and cetyl alcohol, *Carbohydrate Polymers* 71, p. 1-8, 2008.

GASSAN J, BLEDZKI A.K., Effect of cyclic moisture absorption desorption on the mechanical properties of silanized jute-epoxy composites. *Polym. Compos.* 20, (1999).

GASSAN, J. A Study of fiber and interface parameters affecting the fatigue behavior of natural fiber composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 33, p. 369-374, 2002.

GASSAN, J. e A. K. BLEDZKI. Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres. *Composites Science and Technology*, v.59, n.9, p.1303-1309. 1999.

GEORGE, J.; SREEKALA, M.S.; THOMAS S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polymer Engineering and Science*, v. 41, n. 9, p. 141-1485, 2001.

GHAVAMI, K.; ANJOS, M. A.; BARBOSA, N. P., Compósitos à base de cimento reforçado com polpa celulósica de bambu. Parte II: uso de resíduos cerâmicos na matriz, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.7, 2003.

GHAVAMI, K.; TOLÊDO FILHO, R. D.; BARBOSA, N. P. Behaviour of composite soil reinforced with natural fibers. *Cement & Concrete Composites*, New York, EUA, v. 21, p. 39-48, 1999.

GLUKHOVSKY, V.D. *Ancient, modern and future cements*. Kiev Civil Engineering Institute, Gosstroizdat Publish, Ucrânia (1985).

GLUKHOVSKY, V.D.; ROSTOVSKAJA G.S.; RUMYNA, G.V.; ROSTOVSKAJA. *High strength slag-alkaline cements*. 7th Int. Cong. Chem. Cem., Vol.3, Paris, Theme 5, pp. 164–168 (1980).

GODA, K.; SREEKALA, M.S.; GOMES, A.; KAJI, T.; OHGI, J., Improvement of plant based natural fibers for toughening green composites- Effect of load application during mercerization of ramie fibers, *Composites Part A* 37, p. 2213-2220, 2006.

GOMES, K.C. *Desenvolvimento de Matrizes Cimentícias e Geopoliméricas a partir de Matérias Primas Paraibanas*. Início: 2006. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba.

GOMES, A.; MATSUO, T.; GODA, K.; OHGI, J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curauá fiber green composites. *Composites, Part A*, v. 38, p. 1811–1820, 2007.

GOMES A, GODA K, OHGI J. Effects of alkali treatment to reinforcement on tensile properties of curauá fiber green composites. *JSME International Journal* 47 (2004) 541-546.

GOMES, K.C. NÓBREGA, A.F.; VIEIRA, A.P.; TORRES, S.M.; DE BARROS, S.; BARBOSA, N.P. *Ativação Alcalina de Resíduos de Caulim* In: International Conference on Non-Conventional Materials and Technologies: Ecological Materials and Technologies for Sustainable Building, 2007, Alagoas. Brasil NOCMAT 2007. (2000a).

GOMES, K.C.; TORRES, S.M.; DE BARROS, S.; BARBOSA, N.P. *Geopolymer Bonded Steel Plates*. ETDCM8- 8th Seminar on Experimental Techniques and Design in Composite Materials. 3-6 October 2007 – Sant’Elmo Beach Hotel – Castiadas – Costa Rei – Sardinia (Italy). (2000b).

GURGEL, L.V.A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd(II), Cr (IV) e Cu (II). 2007. Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.

HARDJITO, D., RANGAN, B. V., “Development And Properties Of Low- Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete”, Research Repor GC1, Curtin University of Technology, Perth, Australia, 2005

HARDJITO, D., WALLAH, S. E., SUMAJOUW, M.J.D AND RANGAN, B. V., Brief Review of Development of Geopolymer Concrete, Invited Paper, George Hoff Symposium, Los Vegas, USA, 25 May 2004a.

HARDJITO, D., WALLAH, S. E., SUMAJOUW, M.J.D AND RANGAN, B. V., Factors Influencing the Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete, Dimensi Teknik Sipil Vol 6, N°2, 88-93, September 2004b.

HARDJITO, D., WALLAH, S. E., SUMAJOUW, M.J.D AND RANGAN, B. V., Fly Ash-Based Geopolymer Concrete, Construction Material for Sustainable Development, Invited Paper, Concrete World: Engineering & Materials, India Chapter, Mumbai, India, December 9-12, 2004c.

HULL, D. An Introduction to Composite Materials, Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, ed.1, 1981.

HARISH, S., D. P. MICHAEL, *et al.* Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. Materials Characterization, v.60, n.1, p.44-49. 2009.

HERRERA-FRANCO, P. J.; VALADEZ GONZÁLES, A. A Study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. Composites Part B, Vol. 36, p. 597-608, 2005.

HERRERA-FRANCO, P. J. E L. T. DRZAL. Comparison of methods for the measurement of fiber/matrix adhesion in composites. Oxford, ROYAUME-UNI: Butterworth-Heinemann, v.23. 1992

HILL, C. A. S.; MALLON, S. Covalent bonding of wood through chemical activation, International Journal of Adhesion and Adhesives, v.22, p.465-469, 2002.

HOLMER Jr, S. Fibras vegetais para construção civil, fibra de côco . Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1986, p. 124.

HONG, C.K.; HWANG, I.; KIM, N.; PARK, D.H.; HWANG, B.S.; NAH, C., Mechanical properties of silanized jute-polypropylene composites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2007.

HULL, D. *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, ed.1, 1981.

HULL, D.; CLYNE, T. W. *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge Solid State Science Series, Second Edition, Cambridge, 1996.

ISHIZAKI, M. H., L. L. Y. Visconte, *et al.* Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. *Polímeros*, v.16, p.182-186. 2006.

JONES, R. M. *Mechanics of composite materials*. Virginia: Taylor & Francis, 1999.

JONH, M.J.; FRANCIS, B.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S., Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites, *Composites Part A*, 2007.

JOSEPH, K., R. D. TOLEDO FILHO, *et al.* Compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.3 n.3, p.367-379. 1999.

KARLSSON, S.; ESPERT, A.; VILAPLANA, F., Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 35, p. 1267-1276, 2004.

KARGER-KOCSIS, J.; FRÖHLICH, J.; GRYSHCHUK, O.; KAUTZ, H.; FREY, H.; MÜLHAUPT, R., Synthesis of reactive hyper branched and star-like polyesters and their use for toughening of vinyl ester-urethane hybrid resins, *Polymer* 45, 1185-1195, 2004.

KARMAKER, A.C.; YOUNGQUIST, J.A. *J. Appl Sci*, 62, 1147, 1996.

KARMAKER, A.C. AND YOUNGQUIST, J.A. 1996. Injection molding polypropylene reinforced with short jute fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 62:1142- 1151.

KELLY, A. *Strong Solids*. Londres: University Press, 1966.

KELLY, A. E W. R. TYSON. *High Strength Materials*. Nova York: Wiley. 1965

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.P.; BOHN, A., Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KOOTSOOKOS, A.; BURCHILL, P.J., The effect of the degree of cure on the corrosion resistance of vinyl ester/glass fiber composite, *Composites Part A* 35, p. 501-508, 2004.

KURUVILLA, J., MEDEIROS, E. S., CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibra curtas de sisal. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 136-141, 1999.

LATELLA, B. A., PERERA, D. S., ESCOTT, T. R., CASSIDY, D. J., Adhesion of Glass to Steel Using a Geopolymer, Australian Nuclear Science and Technology Organization, Australia, 2005.

LEAL, A.F. Utilização de resíduos das indústrias de cerâmicas e de calçados na elaboração de materiais e produtos a base de cimento portland reforçados com fibras de sisal. UFCG/CCT:Campina Grande , 2004. 120p.Tese de Doutorado.

LEÃO, A.L., TAN, I.H., CRASCHI, J.C., “Curaua fiber – A tropical natural fibers from Amazon - Potential and Application in Composites”, In: *International Conference on Advanced Composites*, pp. 557–564, Hurghada, Egito, 1998.

LEHNINGER, A.L.. Principles of biochemistry. Souvier, 2002.

LI, Y.; MAI, Y.; YE, L., Sisal fiber and its composites: a review of recent developments, *Composites Science and Technology*, v.60, p.2037-2055, 2000.

LI, Y.; HU, C.; YU, Y, Interfacial studies of sisal fibres reinforced high density polyethylene (HDPE) composites, *Composites Part A*, 2007.

LIMA, P. R. L. Análise teórica e experimental de compósitos reforçados com fibras de sisal. 2004. 263 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E.. Caracterização de Polímeros. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.

MALLICK, S., DASH, S. PARIDA, K. M. Adsorption of chromium on manganese nodule leached residue obtained from NH_3SO_3 leaching. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 297, n. 2 p. 419-425, maio 2006.

MALLON, S.; HILL, C.A.S., Covalent bonding of wood through chemical activation, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v. 22, p. 465-469, 2002.

MANDER, P.W. The Strength of Hybrid Glass/Carbon Fiber Composites: Part 1: Failure Strain Enhancement and Failure Mode, *Jornal of Materials Science*, 16(8): 233-2245, (1981).

MANO, E.B. Introdução a polímeros. São Paulo: Edgard Blücher, 1988, p.55.

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

MARON, G.; HAREL, H.; NEUMANN, S. Fatigue Behavior and Dependent Properties of Aramid Fiber/Carbon Fiber hybrid Composites, *Composites*, 20(6): 537-544, (1989).

MARTINS, G. S.; IOZZI, M. A.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C. Caracterização Mecânica e Térmica de Compósitos de Poli (Cloro de Vinila) Reforçados com Fibras de Sisal. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 5, p. 326-333, 2004.

MATTOSO, L.H.C.; FERREIRA, F.C.; CURVELO, A A S. Sisal fiber: morphology and applications in polymer composites, In: International Symposium on lignocellulosics-plastics composites, 1, são paulo-sp, mar. 1996, Proceedings... (no prelo).

MOE THWE, KIN LIAO, "Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33:43-52.

MONTEIRO, S. N. E J. R. M. D'ALMEIDA. Ensaio de Pullout em fibras lignocelulósicas: uma metodologia de análise. *Revista Matéria*, v.11, n.3, p.189-196. 2006.

MONTEIRO, S. N., L. A. H. TERRONES, *et al.* Efeito da Interface Fibra/Matriz Sobre a Resistência de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Coco. *Revista Matéria*, v.11, n.4, p.395-402. 2006.

MONTEIRO, S. N.; LOPES, F. P.D. Ensaio em Compósitos Poliméricos reforçados com Fibras. p.871-879. 62º Congresso Anual da ABM / 62nd ABM International Annual Congress. Vitória – ES, 2007.

MORASSI, O.J Fibras Naturais, Aspectos gerais e Aplicação na Indústria Automobilística, in. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 1994.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº4, p. 274-278, 2004.

MUKHERJEE, P. S.; SATYANARAYANA, K. G. Structure and properties of some vegetable fibres. Part 2 Pineapple fiber (Ananás Comosos). *Journal of Materials Science*, 21 (1986), 51-56.

NAIK, N. K.; SHRIRAO, P.; REDDY, B.C. Ballistic impact behavior of woven fabric composites: formulation, *International Journal of Impact Engineering*, v.32, p.1521-1522, 2006.

NBR 7215, Cimento Portland- Determinação da Resistência à Compressão, dez. 1996.

NBR 13275, Determinação da Resistência à Tração na Flexão e a Compressão, 2005.

NICOLAI, F.N.P.. Material compósito de matriz éster vinílica reforçado com fibras naturais de sisal e coco e com fibra de vidro, a ser aplicado no design da engenharia naval. 2007. 186 folhas. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Ouro Preto, REDEMAT, Belo Horizonte, 2007.

OH, S.Y.; YOO, D.I.; SHIN, Y.; KIM, H.C.; KIM, H.Y.; CHUNG, Y.S.; PARK, W.H.; YOOK, J.H., Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, *Carbohydrate Research*, v. 340, n. 15, p. 2376-2391, 2005.

PALOMO, A., ALONSO, A., “Calorimetric Study of Alkaline Activation of Calcium Hydroxide – Metakaolin Solid Mixtures”, *Cement and Concrete Research*, 2001

PALOMO, A.; GLASSER, F.P. *Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin*. *British Ceramic Transactions and Journal* 91(4): 107-112. (1992).

PALOMO, A.; VARELA, M.T.B.; GRANIZO, M.L.; PUERTAS, F.; VAZQUEZ, T.; GRUTZECK, M.W.; Chemical stability of cementations materials based on metakaolin, *Cement and Concrete Research*, 29, 7, 1999, 997-1004.

PANAYIOTOU, C.; SIMON, F.; ZAFEIROPOULOS, N.E.; TSERKI, V., A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 36, p. 1110-1118, 2005.

PICANÇO, M. S., GHAVAMI K. Propriedades Físicas e Mecânicas da Fibra Vegetal Curauá, In: BRASIL NOCMAT 2004, Pirassununga – SP, 1ª Conferência Brasileira de Materiais e Tecnologias não convencionais habitações e infra-estrutura de interesse social, 2004.

PINTO, E.N.M.G., 2004, *Ativação de pastas geopoliméricas com tretaboraro de sódio e látex não iônico para cimentação de poços de petróleo*. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rn, Brasil.

PINTO, T. A., “Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino”, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 2004

PIRVU, A.; GARDNER, D.J.; LOPEZ-ANIDO, R., Carbon fiber-vinyl ester composite reinforced of wood using the VARTM/SCRIMP fabrication process, *Composites Part A* 35, p. 1257-1265, 2004.

POTHAN, L.A.; THOMAS, S., Polarity parameters and dynamic mechanical behavior of chemilcally modified banana fiber reinforced polyester composites, *Composites Science and Technology* 63, p. 1231-1240, 2003.

PUERTAS, F. (1995). “*Cementos de Escorias Activadas Alcalinamente: Situación Actual y Perspectivas de Futuro*”, *Materiales de Construcción*, Vol. 45, nº 239.

Howell, P.A., *US Patent* 3.114.603

QIN, C.; SOYKEABKAEW, N.; XIUYUAN, N.; PEIJS, T. The effect of fiber volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites, *Carbohydrate Polymers* 71, p. 458-467, 2008.

- RABELLO, R. Aditivação de polímeros. São Paulo: Artliber. 2007. 242 p.
- RAHNER, N., Inorganic Polymers (Geopolymers) as Potential Bioactive Materials, Victoria University of Wellington, thesis, 2009, p.07
- REDDY, N., YANG, Y. Biofibers from agricultural by products for industrial applications. *Trends in Biotechnology*, v. 23, n. 1, p. 22-27, 2005.
- RONG, T.; XIAO, J. The Catalytic Cracking Activity of the Kaolin-group Minerals. *Materials Letters*, v. 57, p. 297-301, 2002.
- RONG, M.Z.; ZHANG, M.O.; LIU, Y.; YANG, G.C.; ZENG, H.M., The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforcement epoxy composites, *Composites Science and Technology*, v. 61, p. 1437-1447, 2001.
- ROWELL, R.M.; SANADI, R.A.; CAUFIELD, F.D.; JACOBSON, E.R. Utilization of natural fibers in plastic composites problems and opportunities. In: International Symposium on lignocellulosics-plastics composites, 1, São Paulo, Mar. 1996. Proceedings... (no prelo).
- SANTOS CRUZ, C. V. M., Emprego do delineamento de experimentos para o desenvolvimento de compósitos polipropileno/fibra de sisal. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2002.
- SAVASTANO JR., H. Materiais à base de cimento reforçado com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo. 144 p. Tese (Livre Docência em Engenharia da Construção Civil) - Faculdade de Zootecnia e de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- SAHEB, D. N. & JOG, J. P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. *Advances in polymer Technology*. John Wiley & Sons, v. 18, n. 4, p.351-363, 1999.
- SAPUAN, S.M.; LEENIE, A.; HARIMI, M.; BENG, Y.K., Mechanical properties of woven banana fiber reinforced epoxy composites, *Materials and design* 27, p. 689-693, 2006.
- SAVASTANO JÚNIOR, H.; WARDEN, P.G.; COUTTS, R.S.P. Brazilian waste fibers as reinforcement of cement-based composites. *Cement and concrete composites*, England, v.22, p.379-384, 2000.
- SILVA, A. C. R. Comportamento do Concreto Geopolimérico para Pavimento sob Carregamento Cíclico. Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. 184 p, Rio de Janeiro, 2006.
- SILVA, R., AQUINO E.M.F., Curaua fiber: a new alternative to polymeric composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, (2008) 101-112.

SILVA, R.; REZENDE, M.C., Erosão em compósitos à base de fibras de vidro, kevlar e resina epóxi de uso aeronáutico, *Polímeros*, v.13, 2003.

SILVA, A.L.N.; TEIXEIRA, S.C.S.; WIDAL, A.C.C.; COUTINHO, F.M.B., Mechanical properties of polymer composites based on commercial epoxy vinyl ester resin and glass fiber, *Polymer Testing* 20, p. 895-899, 2001.

SILVA, R. V.; AQUINO, E. M. F.; RODRIGUES, L.P.S.; BARROS, A.R.F. Desenvolvimento de um Compósito Laminado Híbrido com Fibras Natural e Sintético. p.613-620. 62º Congresso Anual da ABM / 62nd ABM International Annual Congress. Vitória – ES, 2007.

SILVA, A. D.; Um estudo das propriedades térmicas e microestrutural dos compósitos de matriz geopolimérica reforçados com liga quasicristalina Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}, Dissertação de Mestrado -UFPB, , 2009.

SILVA, R. V, Compósito de Resina Poliuretana Derivada de óleo de Mamona e Fibras Vegetais. 2003. 157f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo. São Carlos – SP.

SIQUEIRA, G. A. F.. Produção e caracterização de compósitos fenólicos com fibras de sisal modificadas. 2006. Dissertação de mestrado – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.

SIQUEIRA, P.F.; BOTARO, V.R.; SANTOS, C.S.. Produção e caracterização de derivados celulósicos via reação em meio heterogêneo: aplicação dos derivados como suportes cromatográficos em sistemas de cromatografia – CPC. XI Seminário de Iniciação Científica da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2003.

SMITH, B. W. E R. A. GROVE. Failure analysis of continuous fiber reinforced composites. USA: American Society for Metal, v.11. 1985

SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Water sorption in oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 33, p. 763-777, 2002.

SREEKALA, M.S.; THOMAS, S., Effect of fiber surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres, *Composites Science and Technology* 63, p. 861-869, 2003

SOBRINHO, L. L. Desenvolvimento de tubos compósitos para possíveis aplicações como rezes. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009. 150 p.

TANOBE, V.O.A.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; MURANO, M.; AMICO, S.C., A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge gourds (*Luffa Cylindrica*), *Polymer Testing*, 2005.

TANOBE, V. O. A.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Caracterização de Compósitos de Matriz Poliéster por fibras de Luffa Cilíndrica. 2º COBEF – Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. Uberlândia – MG, 2003.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standard Method T212 om-98 – Tappi Test Methods, 1998.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standard Method T13 m-54 – Tappi Test Methods, 1991.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry), Acid-insoluble Lignin in Wood and Pulp. Atlanta, 1998/1999 (T222 om-88).

TAPPI. (Preparation of Wood for Chemical Analysis. Atlanta), 1998/1999 (T257 om-85).

TAYEB, N.S.M., A study on the potential of sugarcane fibers/polyester composite for tribological applications, Wear, 2007.

TOLEDO FILHO, R. D. Compósitos reforçados com fibras naturais: caracterização experimental. 1997. 472 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – DEC-PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1997.

TOLEDO FILHO, R. D., BARBOSA, N. P. and GHAVAMI, K., Applications of Sisal and Coconut Fibres in Adobe Blocks, Proceedings of the Second International RILEM Symposium on Vegetable Plants and Their Fibres as Building Material, Salvador, Brazil, Set. 17-21, pp. 139-149, 1990.

TOLEDO FILHO, R.D.; SCRIVENER, K.; ENGLAND, G.L.; GHAVAMI, K. Durability of alkali sensitive sisal and coconut fibers in cement mortar composites. Cemented Concrete Composites, England, v.22, p.127-143, 2000.

TORGAL, F. P.; CASTRO GOMES, J. P.; JALALI, S., *Utilization of mining wastes to produce geopolymers*. In Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications, ISBN - 13: 978 1 84569 449 4, Ed. J. Provis & J. Van Deventer, Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, p.267-293, 2009.

TORRES, F.G.; CUBILLAS, M.L., Study of the interfacial properties of natural fiber reinforced polyethylene, Polymer Testing 24, p. 694-698, 2005.

TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N.E.; SIMON, F. PANAYIOTOU, C., A study of the effect treatments on natural fibres, Composites: Part A 36, p. 1110-1118, 2005.

VALADEZ-GONZALEZ, A., J. M. CERVANTES-Uc, *et al.* Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. Composites Part B: Engineering, v.30, n.3, p.309-320. 1999.

VARELA, B. “A study on the Suitability of Geopolymers for Structural Steel Fire Protection”, Tese de Doutorado, Universidade do Estado do Novo México, Estados Unidos, 2002.

VFF BARBOSA E MACKENZIE KJD, "Síntese e Comportamento Térmico de geopolímeros Sialate potássio, Materials Letters", 57 (2003) 1477-82.

V.F.F. BARBOSA, K.J.D. MacKenzie, and C. Thaumaturgo. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica_ sodium polysialate polymers. Int. J. of Inorganic Mater, 2:309–317, 2000.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural Fibres: Can They Replace Glass in Fibre Reinforced Plastics? Composites Science and Technology, v. 63, p. 1259-1264, 2003.

WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K. G., Clay Surfaces, Volume 1: Fundamentals and Applications (Interface Science and Technology) (v. 1)

WONDERLYA, C.; GRENESTEDT, J.; FERNLUND; CEPUS, E., Comparison of mechanical properties of glass fiber/vinyl ester and carbon fiber/vinyl ester composite, Part B 36, p. 417-426, 2005.

XIAO, B.; SUN, X.F.; SUN, R.C., The chemical modification of lignin's with succinic anhydride in aqueous systems, Polymer Degradation and Stability, v. 71, p. 223-231, 2001.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. Clay Surfaces – Fundamentals and applications, Academic Press, Amsterdam, 2004.

YANG E., LI V.C. Rate dependence in engineered cementations composites. In: Proceedings, HPFRCC-2005 international workshop. Honolulu, Hawaii, USA, 2005.

ZAFEIROPOULOS, N. E.; WILLIAMS, D. R.; BAILLIE, C. A. et al. Engineering and characterization of the interface in flax fiber/polypropylene composite materials, Part I: Development and investigation of surface treatments, Compos Part A 33, p. 1083-93, 2002.

ZAH, R.; HISCHIER, R.; LEÃO, A.L.; BRAUN, I., Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment, Journal of cleaner production 15, p. 1032-1040, 2007.