

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DINÂMICO-
MECÂNICA DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS (VIDRO/RAMIE)
MOLDADOS POR TRANSFERÊNCIA DE RESINA**

Daiane Romanzini

Caxias Do Sul, 2012

Daiane Romanzini

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DINÂMICO-
MECÂNICA DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS (VIDRO/RAMIE)
MOLDADOS POR TRANSFERÊNCIA DE RESINA**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, orientada pelo professor Dr. Ademir José Zattera e co-orientada pelo professor Dr. Sandro Campos Amico.

Caxias do Sul – 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

R761d Romanzini, Daiane, 1983-
Desenvolvimento e caracterização mecânica e dinâmico-
mecânica de compósitos poliméricos híbridos (vidro/ramie)
moldados por transferência de resina / Daiane Romanzini. - 2012.
114 f : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, 2012.
“Orientação: Prof. Dr. Ademir José Zattera, co-orientação :
Sandro Campos Amico”

1. Compósitos híbridos. 2. Fibra de vidro. 3. Fibra de ramie. 4.
Resina poliéster. 5. Materiais. Título.

CDU 2.ed.: 678.7

Índice para o catálogo sistemático:

1. Compósitos híbridos	678.7
2. Fibra de vidro	666.189.21
3. Fibra de ramie	677.151
4. Resina poliéster	678.049.6
5. Materiais	678

Catálogo na fonte elaborada pela bibliotecária
Cleoni Cristina G. Machado CRB - 10/1355

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DINÂMICO-
MECÂNICA DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS ÍBRIDOS (VIDRO/RAMIE)
MOLDADOS POR TRANSFERÊNCIA DE RESINA


Daiane Romanzini

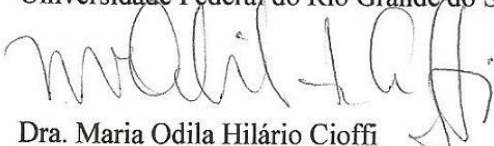
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

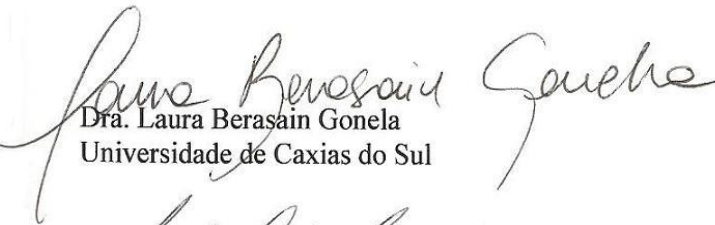
Caxias do Sul, 29 de maio de 2012.

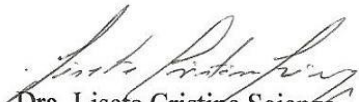
Banca Examinadora:

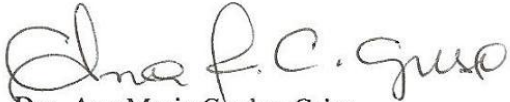

Dr. Ademir José Zattera (orientador)
Universidade de Caxias do Sul


Dr. Sandro Campos Amico (co-orientador)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Dra. Maria Odila Hilário Cioffi
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho


Dra. Laura Berasain Gonela
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Lisete Cristine Scienza
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Dr. Ademir José Zattera, pelo apoio e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho. Ao professor Dr. Sandro Campos Amico, pela co-orientação e auxílio na idealização deste trabalho.

A todos os professores que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação.

Ao Doutorando Heitor Luiz Ornaghi Jr. pelas valiosas contribuições que muito enriqueceram este trabalho e pela diária participação para que tudo ocorresse a contento.

À bolsista Franciele Gomes Oliveira, pelo auxílio inicial na preparação das fibras, e aos bolsistas Emanuel Henrique Portella e a Alessandra Lavoratti, pelo auxílio na preparação das fibras e dos compósitos, e principalmente pelos constantes momentos de descontração.

Aos colegas do PGEPROTEC, pela companhia nos estudos e aos amigos do LPOL/UCS pelo apoio e pelos momentos de descontração.

Aos técnicos do LPOL Jorge Gomes, Damiani Büdke e Aline Gheller pelo auxílio nas etapas de processamento e análise dos materiais, e aos técnicos do LAPOL pelo auxílio na realização das análises de DMA.

Às minhas queridas amigas Cleide Borsoi e Lilian Vanessa Rossa Beltrame, companheiras de sala, pela troca de conhecimento e pela amizade que edificamos durante a graduação, e agora, no mestrado.

À minha família, pelo incentivo e apoio incondicional, e por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos. Ao meu noivo, Robinson Sartori, que sempre me apoiou nas decisões que tomei, e que me levaram a fazer o mestrado.

Ao CNPQ pela bolsa e fomento para realização deste trabalho e à Elekeiroz pela doação da resina utilizada neste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

TRABALHOS REALIZADOS

TRABALHOS EM CONGRESSO

ROMANZINI, D.; OLIVEIRA, F. G.; ORNAGHI JR., H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Caracterização da fibra de ramie para utilização em compósitos poliméricos. **IN:** Congresso Brasileiro de Polímeros, 11, 2011, Campos do Jordão.

ROMANZINI, D.; PORTELLA, E. H.; ORNAGHI JR., H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Influência do comprimento e do teor de fibra em compósitos poliméricos híbridos (vidro/ramie) moldados por RTM. **IN:** Congresso Brasileiro de Polímeros, 11, 2011, Campos do Jordão.

ROMANZINI, D.; LAVORATTI, A.; ORNAGHI JR., H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Dynamical mechanical analysis of hybrid composites reinforced with ramie and glass fibers. **IN:** Brazilian Conference on Composite Materials, 1, 2012, Natal.

ARTIGO APROVADO (B1)

ROMANZINI, D.; ORNAGHI JR., H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of ramie -glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites, **Materials Research**.

ARTIGO SUBMETIDO (A2)

ROMANZINI, D.; ORNAGHI JR., H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Influence of fiber hybridization and frequency on the dynamic mechanical properties of glass/ramie fiber reinforced polymer composites, **Journal of Reinforced Plastics and Composites**.

*“É melhor tentar e falhar que ocupar-se em ver a vida passar.
É melhor tentar, ainda que em vão, que nada fazer.
Eu prefiro caminhar na chuva a, em dias tristes, me esconder em casa.
Prefiro ser feliz, embora louco, a viver em conformidade.”*

Autoria atribuída a Martin Luther King

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Fibras	20
3.1.1 Fibra de Ramie	25
3.1.2 Fibra de Vidro.....	26
3.2 Matriz Termorrígida	27
3.2.1 Resina Poliéster	28
3.3 Compósitos	29
3.3.1 Compósitos Poliméricos com Fibras Naturais ou Sintéticas	29
3.3.2 Compósitos Poliméricos Híbridos	30
3.3.3 Compósitos Híbridos Poliéster/Ramie	31
3.4 Moldagem por Transferência de Resina (RTM).....	32
3.5 Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar.....	33
3.6 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	37
3.6.1 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) em Compósitos Poliméricos	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Materiais	42
4.2 Métodos	43
4.2.1 Preparação das Fibras de Ramie	46
4.2.2 Preparação das Mantas de Fibra	47
4.2.3 Moldagem dos Compósitos Híbridos	47
4.2.4 Condições de Cura e Pós-Cura	49
4.2.5 Preparação dos Corpos de Prova	49
4.2.6 Caracterização da Fibra de Ramie e Vidro	50
4.2.7 Verificação da Cura da Resina Poliéster	51
4.2.8 Caracterização dos Compósitos.....	51
4.2.9 Caracterização Dinâmico-Mecânica dos Compósitos	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Caracterização das Fibras e da Resina.....	56

5.2 Caracterização Física e Mecânica dos Compósitos – Influência do Comprimento e Hibridização das Fibras	62
5.2.1 Ensaios Físicos: Densidade e Absorção de Água dos Compósitos	62
5.2.2 Ensaios Mecânicos: Resistência à Flexão, ao Impacto e ao Cisalhamento Interlaminar	66
5.3 Caracterização Física e Mecânica dos Compósitos – Influência do Teor de Fibra..	74
5.3.1 Ensaios Físicos: Densidade e Absorção de Água dos Compósitos	74
5.3.2 Ensaios Mecânicos: Resistência à Flexão, ao Impacto e ao Cisalhamento Interlaminar	76
5.4 Análise por micrografia (MEV) da região fraturada dos compósitos	80
5.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) dos Compósitos - Efeito da Hibridização	83
5.5.1 Efeito da Hibridização no Módulo de Armazenamento	83
5.5.2 Efeito da Hibridização no Módulo de Perda	85
5.5.3 Efeito da Hibridização no Tan delta	88
5.6 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) dos Compósitos - Efeito da Frequência	90
5.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) dos Compósitos - Efeito do Teor de Fibra....	94
5.7.1 Efeito do Teor de Fibra no Módulo de Armazenamento.....	94
5.7.2 Efeito do Teor de Fibra no Módulo de Perda	96
5.7.3 Efeito do Teor de Fibra no Tan delta.....	98
5.8 Método Cole-Cole	100
5.9 Fator de Adesão A	102
6 CONCLUSÕES.....	105
SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	107
REFERÊNCIAS	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação de fibras naturais e fibras sintéticas.....	20
Figura 2. Planta de ramie oriunda da <i>Boehmeria Nivea</i>	25
Figura 3. Geometrias utilizadas em diferentes ensaios de resistência interlaminar	34
Figura 4. Falhas típicas encontradas em corpos de prova ensaiados por <i>Short Beam</i> ... 35	
Figura 5. Micrografia (MEV) exemplificando o modo de falha por cisalhamento interlaminar.....	36
Figura 6. Funcionamento do DMTA	37
Figura 7. Gráficos representativos dos módulos e de tan delta em função da temperatura.....	38
Figura 8. Fibra de ramie.....	42
Figura 9. Fibra de vidro.....	42
Figura 10. Etapas da moldagem dos compósitos.....	44
Figura 11. Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho.....	45
Figura 12. Método de preparação das fibras de ramie lavadas.....	46
Figura 13. Mantas (a) 0:100/10/45 (b) 25:75/10/45 (c) 50:50/10/45 (d) 75:25/10/45. 47	
Figura 14. Moldagem por transferência de resina.....	48
Figura 15. Placas de compósitos a) 50:50/21/25 b) 50:50/21/35 c) 50:50/21/45 d) 50:50/21/55.....	48
Figura 16. Layout de corte dos corpos de prova	49
Figura 17. Configuração do ensaio <i>Short Beam</i>	52
Figura 18. Garra utilizada na análise dinâmico-mecânica: viga dupla (dual cantilever).	53
Figura 19. Diferentes valores de E' utilizados para o cálculo de C	54
Figura 20. Espectros de ATR-FTIR da fibra de ramie <i>in natura</i> (FN) e lavada (FL)... 56	
Figura 21. Termograma de TGA da fibra de ramie (a) <i>in natura</i> (FN) e (b) lavada (FL).	57
Figura 22. Micrografia (MEV) para a fibra (a) de vidro (b) de ramie <i>in natura</i> (x500) 58	
Figura 23. Micrografia (MEV) da fibra (a) <i>in natura</i> (x500) (b) lavada (x500).....	59
Figura 24. Micrografia (MEV) para a distribuição das fibras de vidro (a) dispersas (x100) (b) em feixes (x100).....	60
Figura 25. DSC para a resina líquida e para diferentes condições de cura e pós-cura.. 61	
Figura 26. Micrografia (MO) dos compósitos (0:100) e (50:50) após ensaio de absorção de água em diferentes tamanhos (a) 25 mm (b) 35 mm (c) 45 mm e (d) 55 mm.	65
Figura 27. Resultados para a resistência à flexão dos compósitos e da resina.....	67
Figura 28. Resultados para a resistência ao impacto dos compósitos e da resina.....	69

Figura 29. Curvas representativas do ensaio <i>Short Beam</i> dos compósitos contendo 21% vol. de fibras.	70
Figura 30. Tipos de falhas identificadas nas amostras após realizado ensaio <i>Short Beam</i> dos compósitos a) (75:25/21/45); b) (75:25/21/35); c) (25:75/21/55).....	71
Figura 31. Resultados para a resistência <i>Short Beam</i> dos compósitos contendo 21% vol. de fibras.	72
Figura 32. Dados de absorção de água para os compósitos com 45 mm de comprimento a) a 10% b) a 21% e c) a 31%.....	75
Figura 33. Resultados para a resistência à flexão para os compósitos (45 mm de comprimento) e para a resina.....	76
Figura 34. Resultados para a resistência ao impacto para os compósitos (45 mm) e para a resina.	78
Figura 35. Resultados para a resistência <i>Short Beam</i> dos compósitos em função da hibridização e do teor de fibra incorporado.....	79
Figura 36. Micrografia (MEV) evidenciando (a) a adesão fibra de ramie/poliéster (45/21/25:75) e (b) fibra de vidro/poliéster (45/21/25:75) e (c) fibra de vidro/poliéster (45/21/75:25).	80
Figura 37. Micrografia (MEV) dos compósitos evidenciando a interação da matriz com (a, c, e) a fibra de ramie e (b, d, f) a fibra de vidro.....	81
Figura 38. Micrografia (MEV) dos compósitos (a,b) 45/10/25:75 (c,d) 45/21/25:75 (e,f) 45/31/25:75.	82
Figura 39. Módulo de armazenamento (E') em diferentes frações volumétricas de fibra de vidro e ramie (FV:FR) evidenciando a região vítrea.	83
Figura 40. Módulo de perda (E'') em diferentes frações volumétricas de fibra de vidro e ramie (FV:FR).	86
Figura 41. Tan delta em diferentes frações volumétricas de fibra de vidro e ramie (FV:FR).	88
Figura 42. Esquema com a distribuição de diferentes frações de fibra de vidro e fibra natural em um compósito e as micrografias (MEV) para os compósitos 25:75 (Fig. 5a) e 75:25 (Fig. 5b).	90
Figura 43. Efeito da frequência nas curvas do módulo de armazenamento para o compósito (25:75).....	91
Figura 44. Efeito da frequência nas curvas de tan delta para o compósito (25:75).....	91
Figura 45. Efeito da frequência nas curvas do módulo de perda para o compósito a) (25:75) e b) (75:25).	92
Figura 46. Efeito do teor de fibra no módulo de armazenamento (E') para os compósitos a) (0:100); b) (25:75) c) (50:50); d) (75:25).....	94
Figura 47. Valores de (E') a 40°C para as frações de fibra (FV:FR) em diferentes teores.....	95
Figura 48. Efeito do teor de fibra no módulo de perda para o compósito a) (0:100); b) (25:75); c) (50:50); d) (75:25).	96

Figura 49. Efeito do teor de fibra no tan delta para o compósito 0:100 evidenciando a altura do pico para os compósitos a) (25:75); b) (50:50) c) (75:25).....	98
Figura 50. Distribuição de diferentes frações de fibra de vidro e fibra de ramie em um compósito.	100
Figura 51. Método Cole-Cole em função da hibridização (21%) para os compósitos nas diferentes frações FV:FR estudadas.	101
Figura 52. Método Cole-Cole ajustado para o compósito (50:50) em função do teor de fibra.....	101
Figura 53. Fator de adesão calculados na T_g dos compósitos em diferentes frações (FV:FR) e teores de fibra.....	102
Figura 54. Fator de adesão para os compósitos 45/0:100 e 45/75:25 em diferentes teores a) 10%; b) 21%; c) 31%; d) 31% em todas as frações.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química de algumas fibras conhecidas	22
Tabela 2. Propriedades físicas de algumas fibras conhecidas	24
Tabela 3. Propriedades mecânicas de algumas fibras conhecidas.....	24
Tabela 4. Especificação para resina poliéster UCEFLEX UC 5530-M.....	43
Tabela 5. Resultado dos ensaios de flexão e impacto no sentido transversal e longitudinal.....	50
Tabela 6. Valores de densidade para os compósitos (21% vol.)	63
Tabela 7. Valores de absorção de água para os compósitos (21% vol.).....	64
Tabela 8. Valores de módulo elástico e alongamento para os compósitos (21% vol.)..	68
Tabela 9. Valores de densidade para os compósitos com 45 mm de comprimento.	74
Tabela 10. Valores de módulo elástico e alongamento para os compósitos (45 mm de comprimento).	77
Tabela 11. Valores para o Coeficiente de Efetividade C para os compósitos (21%). ...	84
Tabela 12. Altura do pico, largura do pico na metade da altura, área de relaxação e T_g no E''	87
Tabela 13. Altura do pico, largura do pico na metade da altura, área de relaxação e T_g (tan delta).....	89
Tabela 14. Valores de temperatura de transição vítrea nas diferentes frequências, energia de ativação (E_a) (J/molK) e coeficiente de determinação (R^2).....	93
Tabela 15. Coeficiente de efetividade C (40-160 °C) para os compósitos em função do teor.....	95
Tabela 16. Altura do pico (E'') em diferentes teores e frações (FV:FR).	97
Tabela 17. Largura do pico na metade da altura e área de relaxação (E'') em diferentes teores e frações (FV:FR).....	97
Tabela 18. Altura do pico (tan delta) em diferentes teores e frações (FV:FR).....	99
Tabela 19. Largura do pico na metade da altura e área de relaxação (tan delta) em diferentes teores e frações (FV:FR).....	99

SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES

α	-	alfa
A	-	Fator de adesão
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
ATR	-	Refletância total atenuada
Butanox LPT	-	Peróxido de metil etil cetona em 35% de diisobutilftalato
C	-	Coefficiente de efetividade
<i>Damping</i>	-	Amortecimento
DMA	-	Di(metil) anilina
DMA	-	Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial
<i>Dual cantilever</i>	-	Viga dupla
E'	-	Módulo de armazenamento
E''	-	Módulo de perda
E_a	-	Energia de ativação
ELV	-	<i>End-of-Life Vehicle</i>
FN	-	Fibra natural
FV	-	Fibra de vidro
FTIR	-	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
<i>Gel Time</i>	-	Tempo de gel
Hz	-	Hertz
<i>In natura</i>	-	Fibra natural utilizada sem tratamentos
<i>Hand lay-up</i>	-	Laminação manual
L/D	-	Razão de aspecto (comprimento/diâmetro)

ILSS	- Interlaminar shear strength
<i>In situ</i>	- No local
IYNF	- International year of natural fibers
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
ρ	- Densidade
PLA	- Poli(ácido láctico)
PVA	- Poli(álcool vinílico)
<i>Pull out</i>	- Arrancamento das fibras na matriz
<i>Roving</i>	- Bobina de fio
RTM	- Moldagem por transferência de resina
<i>Short Beam</i>	- Ensaio de cisalhamento interlaminar
<i>Span</i>	- Distância entre dois suportes
<i>Spray up</i>	- Laminação utilizando pistola
<i>Stubs</i>	- Suportes de alumínio
Tan delta	- Razão E''/E'
Tg	- Temperatura de transição vítrea
T _{uso}	- Temperatura de uso
TGA	- Análise termogravimétrica
Yarn	- Fio multifibrilar torcido

RESUMO

O uso da fibra de ramie em compósitos poliméricos é justificado por seu bom desempenho mecânico em comparação a outras fibras naturais, e sua hibridização com fibras sintéticas pode melhorar as propriedades finais do compósito. Este trabalho tem por objetivo obter compósitos híbridos moldados por transferência de resina utilizando fibra de vidro e ramie e caracterizá-los através de ensaios de flexão, impacto e cisalhamento interlaminar, além de densidade, absorção de água e por análise dinâmico-mecânica (DMA). Foram variados os comprimentos da fibra (25, 35, 45 e 55 mm), os teores totais de fibra incorporados (10, 21 e 31% vol.), e a razão entre as frações volumétricas de fibra de vidro e de ramie (75:25 / 50:50 / 25:75 / 0:100). O comprimento de fibra de 45 mm foi escolhido por apresentar melhores resultados nos ensaios físicos e mecânicos em geral. Nos compósitos com 21% vol. de reforço, houve aumento de resistência, módulo elástico e alongamento em flexão, além de aumento da resistência ao impacto e do cisalhamento interlaminar com o aumento da fração de fibra de vidro incorporada. No DMA dos compósitos, os valores de coeficiente de efetividade C ficaram bastante próximos, indicando uma boa transferência de tensão fibra-matriz em altas temperaturas. Ocorreu aumento da altura do pico de $\tan \delta$ com o aumento da fração de vidro, embora o contrário fosse o esperado (resultante de uma melhor adesão interfacial). Em relação à influência do teor total de fibra, os compósitos contendo 10% de reforço apresentaram baixos valores de resistência à flexão, mas a partir de 21%, todos os valores de resistência à flexão foram superiores ao da resina, sendo os maiores valores obtidos para o teor de 31%. O DMA confirma os resultados dos ensaios mecânicos, já que o menor valor de C , ou seja, máxima transferência de tensão fibra-matriz, foi encontrado para o maior teor total de reforço, que também corresponde à menor altura do pico de $\tan \delta$ (melhor interação fibra-matriz). O fator de adesão A foi calculado e mostrou melhor adesão para maiores frações de fibra de vidro a baixas temperaturas, enquanto, em altas temperaturas, este comportamento se inverte.

Palavras-chave: ramie, vidro, compósitos híbridos, análise dinâmico-mecânica.

ABSTRACT

The use of ramie fibers as reinforcement in polymer composites is justified considering their satisfactory mechanical properties in comparison with other natural fibers, and their hybridization with synthetic fibers can improve the final properties of the composites. This study aims to produce resin transfer molded hybrid composites using glass and ramie fibers and to characterize them by using flexural, impact and interlaminar shear tests, and also density, water absorption and dynamic mechanical (DMA) analyses. The following parameters were varied: fiber length (25, 35, 45 and 55 mm), total fiber content (10, 21 and 31% vol.) and volumetric ratio between glass and ramie fibers (75:25 / 50:50 / 25:75 / 0:100). The 45 mm length was chosen due to generally higher physical and mechanical properties. In composites with 21% vol. of fibers, flexural strength, elastic modulus and elongation presented an increase, which was observed also in the impact and interlaminar shear strength for higher glass fiber content. The DMA of the composites showed similar C coefficient values, indicating good matrix-fiber stress transfer at high temperatures. The height of the tan delta peak increased with glass volume fraction, even though the opposite was expected (as a result of a higher interfacial adhesion). Regarding to the influence of the total fiber content, the composites with 10% vol. of reinforcement showed low flexural strength, but, all strength values were higher than that of the resin for 21% vol., increasing further for the 31% vol. of reinforcement. The DMA confirms the mechanical testing results, in which the smallest C coefficient, i.e. maximum fiber-matrix stress-transfer, was found for the highest reinforcement content, which also corresponds to the lowest tan delta peak height (better fiber-matrix interaction). The adhesion factor A was calculated and showed higher adhesion for higher glass fiber content at low temperatures, whereas, at high temperatures, this behavior reversed.

Keywords: ramie, glass, hybrid composites, dynamical mechanical analysis

1 INTRODUÇÃO

O uso de fibras sintéticas aumentou drasticamente desde 1960, fazendo com que as indústrias de fibras naturais perdessem grande parte da sua quota. Em 2006, a Assembléia Geral das Nações Unidas declarou que 2009 seria o Ano Internacional das Fibras Naturais (IYNF). Essa iniciativa focada na sensibilização global para ajudar a garantir a sustentabilidade a longo prazo para agricultores que dependem fortemente da produção de fibras naturais teve resultados. Com o aumento do uso das fibras naturais no setor automotivo, a taxa de crescimento anual nos Estados Unidos para o mercado de compósitos esteve estimada em 3,3% desde 2006, com previsão de faturamento de 3,3 bilhões de dólares em 2012 (JAWAID & KHALIL, 2011).

As tendências internacionais no estudo de fibras lignocelulósicas revelam que estas fibras têm potencial para aplicação na indústria automotiva, e também no setor de construção. Muitos países estão se tornando conscientes da preocupação ambiental, principalmente países da Europa, que estão aprovando leis com o objetivo de prevenir a criação de dejetos provenientes de veículos em fim de vida e promover a reutilização e reciclagem de seus componentes.

Além disso, está se aproximando o momento para utilizar compósitos com fibras naturais como membros estruturais em automóveis e finalmente, será possível produzir fibras com qualidade, adequadas para diferentes aplicações, através de melhor cultivo, incluindo engenharia genética e métodos de tratamento para manter as propriedades uniformes (SATYANARAYANA *et al.*, 2007).

Desta forma, fibras naturais tais como sisal, juta, curauá, cânhamo e linho vêm sendo estudadas atualmente devido ao crescente interesse em substituir total ou parcialmente as fibras de vidro em compósitos poliméricos. Se a fibra de vidro é utilizada juntamente com a fibra natural em um mesmo compósito, então, nesse caso, os compósitos são denominados de híbridos. Dentre algumas das principais vantagens das fibras naturais estão o baixo custo e densidade, além da excelente biodegradabilidade. (JOHN& THOMAS, 2008; JAWAID & KHALIL, 2011).

A hibridização com fibras sintéticas pode melhorar as propriedades finais do compósito, aumentando a rigidez e a resistência mecânica, além de diminuir a absorção de água. A possibilidade de misturar diferentes tipos de reforço é interessante: o reforço natural é reciclável e o fato de se variar a fração de cada tipo de fibra incorporada permite a obtenção de propriedades mecânicas de acordo com o especificado pelo

produto. Assim, um balanço entre impacto ambiental e desempenho mecânico pode ser alcançado (SPINACÉ *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2009; JAWAID & KHALIL, 2011).

Os motivos que levaram a escolha da fibra de ramie para este trabalho foi o fato da fibra ser produzida no Brasil, mais precisamente no estado do Paraná e por apresentar bom desempenho mecânico quando comparada às outras fibras naturais. A motivação econômica deste trabalho é estudar a possibilidade de aplicações para a fibra de ramie como reforço em compósitos poliméricos, com o objetivo de, no futuro, manter a cultura da fibra no país.

Também, para atender a urgente necessidade de desenvolver materiais favoráveis ao meio ambiente, este estudo foca na utilização de água destilada na preparação das fibras, visando melhorar a interação fibra-matriz sem tratamentos químicos, e utilizar a moldagem por transferência de resina (RTM) na preparação dos compósitos. RTM é utilizado na indústria automobilística e tem algumas vantagens em relação às técnicas convencionais, tais como: menor investimento, redução de teor de vazios, baixos tempos de ciclo e melhor controle de processo com conseqüente redução de desperdícios.

Na caracterização destes compósitos, a análise dinâmico-mecânica (DMA) tem sido utilizada para correlacionar as propriedades macroscópicas dos compósitos com as relaxações moleculares (mudanças conformacionais) e com as deformações microscópicas (rearranjos moleculares) (CASSU & FELISBERTI, 2005). A utilização da análise de DMA, considerando características mais complexas que apenas o módulo de armazenamento (E') e de perda (E''), é muito recente, sendo poucos os trabalhos publicados relacionados aos materiais compósitos, principalmente híbridos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver compósitos poliméricos híbridos moldados por transferência de resina, utilizando fibras de vidro e ramie e analisar as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos obtidos.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Desenvolver uma metodologia para preparação das fibras de ramie;
- ✓ Desenvolver uma metodologia para preparação das mantas híbridas;
- ✓ Avaliar a influência na morfologia, estabilidade térmica e estrutura química das fibras de ramie lavadas em relação às fibras *in natura*;
- ✓ Verificar se os tempos de cura e pós-cura propostos pela literatura estão adequados à resina utilizada;
- ✓ Avaliar a influência do tamanho das fibras nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos;
- ✓ Avaliar o efeito da variação da fração de fibra de vidro e de ramie nas propriedades físicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos;
- ✓ Avaliar o efeito do aumento do teor de fibra em matriz poliéster nas propriedades físicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fibras

Atualmente a utilização de materiais de fonte renovável desempenha um papel importante na economia de alguns países, ajudando na prevenção da poluição ambiental e também na geração de empregos. As fibras lignocelulósicas se inserem neste contexto, pois há um crescente interesse em substituir as fibras de vidro pelas naturais em compósitos poliméricos (SATYNARAYANA *et al.*, 2007; MARGEM *et al.*, 2010). A Figura 1 mostra um diagrama com a classificação das fibras naturais e sintéticas:

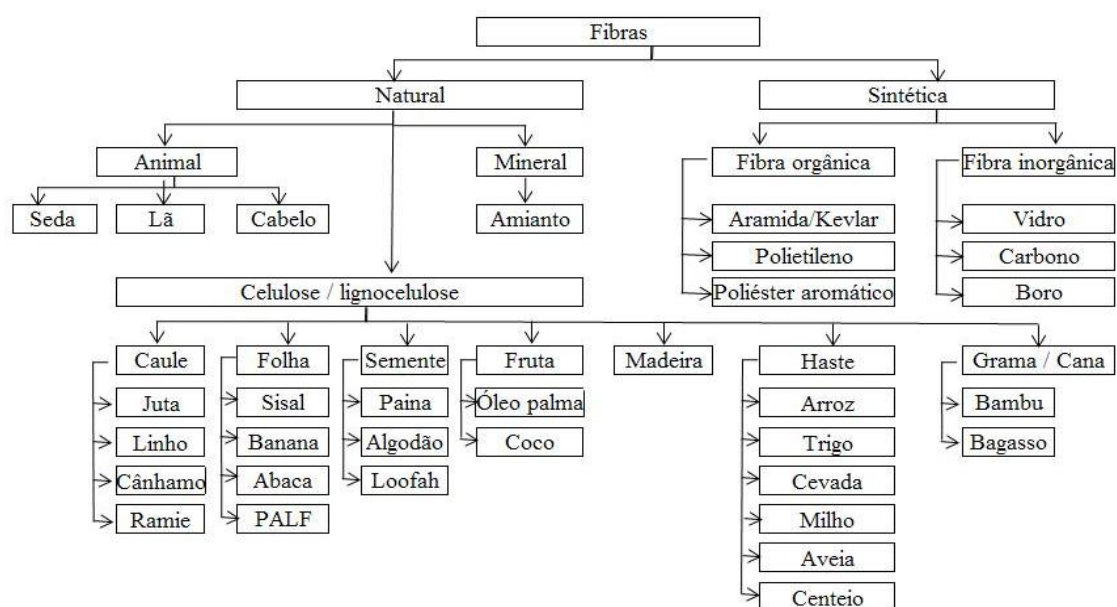


Figura 1. Classificação de fibras naturais e fibras sintéticas. Adaptado de Jawaid & Khalil (2011).

As fibras sintéticas são classificadas em fibras orgânicas (aramida, Kevlar, polietileno e poliéster aromático) e fibras inorgânicas (vidro, carbono, boro, carboneto de sílica). O tipo de fibra sintética mais utilizada em compósitos com matriz polimérica é a de vidro devido principalmente ao seu baixo custo, alta resistência à tração, e grande inércia química (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

As fibras naturais são classificadas de acordo com sua origem: animais, minerais e lignocelulósicas. As fibras lignocelulósicas se subdividem em categorias de acordo com a parte da planta na qual são extraídas, por exemplo: do caule (juta, cânhamo, linho ramie e kenaf), da folha (sisal, banana, curauá) e da semente (algodão, coco, óleo de palma) (LEVY NETO & PARDINI, 2006; SREEKUMAR *et al.*, 2007). Em relação às

fibras naturais extraídas do caule de plantas, estas são amplamente aceitas como melhores candidatas para utilização em compósitos devido as suas propriedades mecânicas satisfatórias (CICALA *et al.*, 2009).

A sua configuração geométrica de pequeno diâmetro e grande comprimento (alta razão de aspecto L/D) permite um alto valor na relação área interfacial fibra/matriz, ou seja, quanto maior o valor da razão de aspecto, maior será a área interfacial fibra/matriz disponível para transferência por unidade de volume da fibra (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

O uso de fibras naturais como agentes de reforço em compósitos poliméricos tem aumentado devido a algumas vantagens tais como baixo custo, biodegradabilidade e baixo peso específico, o que resulta em uma maior resistência mecânica e rigidez específica em comparação com a fibra de vidro. Além disso, o desgaste dos equipamentos é menor e não há irritação à pele durante o manuseio. Uma grande variedade de fibras pode ser aplicada como reforço, incluindo algodão, linho, cânhamo, ramie, sisal, juta, banana, bambu, curauá, buriti (SHIH, 2007; JOHN & THOMAS, 2008; PAUL *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2010).

No entanto, há algumas desvantagens no uso de fibras naturais em compósitos poliméricos que incluem alta absorção de água, não uniformidade na geometria e composição química (JOHN & THOMAS, 2008). Estas propriedades da fibra natural podem ser melhoradas pela combinação com fibras sintéticas, como vidro ou carbono, que aumentam a rigidez, e diminuem a absorção de água do compósito. Assim, um balanço entre impacto ambiental e desempenho mecânico pode ser encontrado (VELMURUGAN & MANIKANDAN, 2007).

Além disso, a maior desvantagem é a natureza polar e hidrofílica das fibras lignocelulósicas e a característica não polar de resinas termorrígidas (JOHN & THOMAS, 2008). O resultado é uma pobre interface entre fibra e matriz. Para melhorar a interação, a superfície da fibra pode ser tratada (tratamento alcalino, com isocianato, utilizando peróxido, silanos, branqueamento, acetilação, tratamentos com agentes de acoplamento, plasma), mas o custo e a complexidade podem tornar o processo inviável (RASSMANN *et al.*, 2010).

Vieira (2008) estudou o tratamento das fibras de sisal e verificou que aquelas tratadas com água destilada produziram compósitos com propriedades superiores aos compósitos com fibra *in natura*. Mesmo o tratamento sendo menos agressivo que o alcalino, esta lavagem é suficiente para retirada de sujidades e compostos que

prejudicam a adesão da fibra na matriz poliéster. Já os compósitos produzidos com fibras naturais que sofreram tratamento químico com hidróxido de sódio (NaOH) tiveram suas propriedades reduzidas, pois o NaOH remove e/ou reage com camadas superficiais e/ou componentes da fibra levando ao enfraquecimento do reforço vegetal.

Spinacé *et al.* (2009) submeteu a fibra de curauá a diferentes tratamentos: a) curauá primitivo, b) lavado com água da torneira em máquina de lavar convencional à 80°C, c) tratado com hipoclorito de sódio e d) com plasma de oxigênio a frio. As fibras lavadas com água apresentaram baixos valores de absorção de água, aumento da cristalinidade e rugosidade na superfície. Para as fibras tratadas com hipoclorito de sódio, o comportamento foi similar, enquanto que para as fibras tratadas com plasma de oxigênio a frio, uma redução na cristalinidade foi observada. Portanto, para remover impurezas melhorar a interação fibra-matriz sem tratamentos químicos, as fibras lavadas com água destilada se apresentam como alternativa.

As fibras são avaliadas em relação a sua estrutura química, natureza física e resistência mecânica, que podem variar de acordo com o cultivo, localização, exposição ambiental, parte da planta ou fruto, idade da planta, método de extração (SATYNARAYANA *et al.*, 2007; JAWAID & KHALIL, 2011). O conhecimento tanto das propriedades físico-químicas como das propriedades mecânicas é necessário a fim de aperfeiçoar o desempenho mecânico dos compósitos (ALAWAR *et al.*, 2009). Os principais componentes das fibras naturais são celulose, hemicelulose, lignina, pectina e ceras (JOHN & THOMAS, 2008). A Tabela 1 apresenta a composição química de algumas fibras conhecidas:

Tabela 1. Composição química de algumas fibras conhecidas (DE ROSA *et al.*, 2010; SATYANARAYANA *et al.*, 2007; JAWAID & KHALIL, 2011).

Fibra	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Pectina	Teor de umidade	Ceras	Extrativos
Juta	61,0-71,5	12,0-20,4	11,8-13,0	0,2	12,5-13,7	0,5	-
Ramie	68,6-76,2	13,1-16,7	0,6-0,7	1,9	7,5-17,0	0,3	-
Linho	64,1-71,9	16,7-20,6	2,0-2,2	1,8-2,3	8,0-12,0	1,7	-
Cânhamo	70,2-74,4	17,9-22,4	3,7-5,7	0,9	6,2-12,0	0,8	-
Curauá	70,7-73,6	21,1	7,5-11,1	-	-	0,8-0,9	2,5-2,8
Algodão	82,7	5,7	-	-	1,0	-	6,3
Sisal	65,8	12,0	9,9	-	1,2	-	0,8-0,1
Banana	60,0-65,0	19,0	5,0-10,0	-	-	-	4,6

As fibras lignocelulósicas podem ser consideradas compósitos naturais, constituídos principalmente de fibrilas de celulose incorporadas em matriz de lignina. As fibrilas de celulose são alinhadas ao longo do comprimento da fibra, o que torna máxima a resistência à tração e flexão, além de fornecer rigidez. A eficiência do reforço da fibra natural está associada à natureza da celulose e sua cristalinidade (JOHN & THOMAS, 2008).

Portanto, o mais importante dos componentes químicos das fibras é a celulose. A celulose é uma macromolécula linear formada por unidades β -*D* anidroglicose ligadas entre si por ligações 1,4-glicosídicas (LIU *et al.*, 2008). A estrutura química da celulose contém três grupos hidroxilas. Dois destes grupos formam ligações intermoleculares, enquanto que o terceiro grupo forma ligações intramoleculares de hidrogênio (MWAIKAMBO & ANSELL, 2001).

A estrutura da hemicelulose é ramificada, amorfa e tem massa molar mais baixa que a da celulose. Devido a sua estrutura aberta, possui vários grupos acetila e hidroxila, é parcialmente solúvel em água e é higroscópica. A lignina é amorfa, com estrutura altamente complexa; é um polímero de natureza aromática com alto peso molecular que tem como base estrutural unidades de fenilpropano, mas tem a menor absorção de água dentre os componentes das fibras naturais (SPINACÉ *et al.*, 2009). É o componente que dá rigidez à planta (JOHN & THOMAS, 2008).

Os extrativos vegetais são compostos orgânicos (terpenoides, ácidos graxos, flavonoides, esteroides e outros compostos aromáticos) e são assim chamados devido a sua facilidade de serem extraídos da parte lignocelulósica com água, solventes orgânicos ou volatilizados a vapor (MOTA, 2010).

As propriedades físicas das fibras naturais, tais como estrutura cristalina, grau de cristalinidade, ângulo micro-fibrilar, grau de polimerização, teor de porosidade, comprimento da fibra, diâmetro e densidade influenciam diretamente nas propriedades mecânicas das fibras naturais (ALAWAR *et al.*, 2009). Uma característica importante das fibras naturais é a sua baixa densidade quando comparada com as fibras de vidro (2500 kg/m^3), produzindo-se compósitos com peso reduzido.

A Tabela 2 informa algumas das propriedades físicas de fibras naturais conhecidas. O comprimento das fibras é bem variado, desde 5-55 mm para o cânhamo até 10-300 mm para a banana, assim como o diâmetro: 5-38 μm para o linho, até 100-300 μm para o sisal. Além do teor de lignina, outro fator que determina a rigidez da fibra é o ângulo micro-fibrilar. Se a micro-fibrila está orientada paralela ao eixo da

fibra, a fibra será rígida, inflexível e terá alta resistência à tração (JOHN & THOMAS, 2008).

Tabela 2. Propriedades físicas de algumas fibras conhecidas (SATYANARAYANA *et al.*, 2007; JAWAID & KHALIL, 2011).

Fibra	Densidade (kg/m ³)	Comprimento da fibra (mm)	Diâmetro (µm)	Ângulo micro-fibrilar (<i>o</i>)
Juta	1450	60	18-20 / 20-30	7,9-17,1
Ramie	1500	120	40-50	7,5-12
Linho	1400	10-65	5-38	
Cânhamo	1480	5-55	10-51	
Curauá	920	-	97	18,8
Algodão	1510	35	19	33-34
Sisal	1260-1330	3	18/100-300	20
Banana	1350-1500	10-300	50-250	10-12

A Tabela 3 apresenta algumas das propriedades mecânicas de fibras naturais conhecidas.

Tabela 3. Propriedades mecânicas de algumas fibras conhecidas (SATYANARAYANA*¹ *et al.*, 2007; ALAWAR*² *et al.*, 2009; JAWAID & KHALIL*³, 2011; CHEN*⁴ *et al.*, 2010).

Fibra	Resistência a tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Referência (*)
Juta	393-773	13-27	1,16-1,5	2
Ramie	878	44	2,0	4
	500-870	44	1,2	1
Linho	800-1500	60-80	1,2-1,6	3
Cânhamo	550-900	70	1,6	3
Curauá	1250-3000	30-80	4,5-6,0	1
Algodão	400	12	3,0-10,0	3
Sisal	530-630	17-22	3,6-5,1	1
Banana	711-789	27-32	2,5-3,7	1
	355	34	5,3	3
Vidro-E	2000-3500	70	2,5	3
Vidro-S	4570	86	2,8	3

Um critério decisivo para a escolha do tipo adequado de fibra é o seu módulo de elasticidade. Quando o módulo de elasticidade específico é considerado, as fibras vegetais exibem valores comparavelmente maiores do que as fibras de vidro. Estas propriedades específicas são a maior vantagem do uso de fibras vegetais em compósitos para aplicações que requerem estas propriedades aliadas à redução de massa. As fibras lignocelulósicas exibem um valor significativamente maior de alongamento na ruptura que se traduzirá em melhor tolerância a danos no compósito (SANTOS, 2006).

Para efeito de comparação com outras fibras vegetais e sintéticas, de acordo com a Tabela 3, a fibra de ramie possui elevado módulo elástico, alongamento e resistência à tração em comparação com outras fibras naturais tais como juta, sisal, kenaf, banana. Em relação às fibras sintéticas, estas possuem melhor desempenho mecânico em relação às fibras vegetais.

3.1.1 Fibra de Ramie

A China e as Filipinas são os maiores produtores mundiais da fibra de ramie, seguidos pelo Brasil, cujo estado do Paraná concentra grande parte da cultura. Também é produzida na Coreia e em Taiwan. O ramie é uma planta da família *Urticaceae* e a sua fibra é oriunda do líber da *Boehmeria Nivea* e da *Boehmeria Tenacissima*, cujas fibras são longas, variando entre 150 e 200 mm (PAIVA Jr. *et al.* 2004; LEÃO, 2008). A Figura 2 mostra uma planta de onde é extraída a fibra de ramie.



Figura 2. Planta de ramie oriunda da *Boehmeria Nivea* (RAMIE, 2010).

Além disso, as fibras são muito finas, lembram a seda, são naturalmente da cor branca e possuem alto brilho. Outra vantagem é a boa resistência às bactérias e ao ataque de insetos, são estáveis em meio alcalino e não são prejudicadas por alguns ácidos (LU *et al.*, 2006).

O ramie é uma das mais antigas fibras utilizadas pelo homem, e seu uso é reportado em muitos textos antigos (Paiva Jr. *et al.*, 2004). Pode ser utilizado em diversos segmentos, tais como na fabricação de tecidos, cordas e barbantes, na geração de celulose para produção de papel-moeda, na fabricação de mangueiras, pneus, fios de paraquedas, entre outras. A produção nacional, que já atingiu 54.599 toneladas em 1972, apresentou redução e na safra de 1994/95 teve seu pior desempenho, que foi de 2.922 toneladas. As principais justificativas para redução desta cultura no Brasil é o fato de que os produtos chineses são colocados no país a preços inferiores ao custo de produção local, além disso, a importação de fibras, fios e tecidos foi facilitada (OLIVEIRA, 1997).

A composição química (em peso) da fibra de ramie é: celulose (68,6-76,2%); hemicelulose (13,1-16,7%); lignina (0,6-0,7%); pectina (1,9%); ceras (0,3%) e teor de umidade (7,5-17%) (DE ROSA *et al.*, 2010). Em relação às propriedades mecânicas, Margem *et al* (2010) reportou que a excelente resistência à tração da fibra de ramie (em comparação com outras fibras naturais) tem motivado pesquisas sobre sua aplicação em compósitos híbridos. Estes valores de resistência à tração das fibras vegetais podem ser verificados na Tabela 3 (seção 3.1).

O comprimento crítico e a tensão cisalhante calculados por *pull out* para a fibra de ramie são, 0,47 mm e 79 MPa, respectivamente. Estes resultados possibilitam aplicação com alto desempenho mecânico se comparado à fibra de vidro, que possui 0,34 mm e 56 MPa de comprimento crítico e tensão cisalhante, respectivamente (ANGELINI, 2000).

3.1.2 Fibra de Vidro

As fibras de vidro são usadas tanto em reforços termoplásticos como termorrígidos. Possuem baixo custo, alta resistência à tração, alta resistência química, alta estabilidade dimensional e excelentes propriedades de isolamento. As fibras sintéticas degradam muito lentamente ou não degradam (VELMURUGAN & MANIKANDAN, 2007). As desvantagens dessa fibra são associadas ao seu baixo

módulo de elasticidade (em comparação a outras fibras sintéticas), auto-abrasividade e a baixa resistência à fadiga quando agregada. As fibras de vidro são isotrópicas e, portanto, o módulo de elasticidade nas direções axial e transversal ao filamento é idêntico (LEVY NETO e PARDINI, 2006). Estes materiais são empregados desde a indústria automobilística, aeronáutica, naval, embalagens até a indústria civil.

Geralmente, as fibras de vidro são recobertas por emulsões e agentes silanos que as protegem da abrasão e/ou de outras fontes de defeitos superficiais que podem ocorrer durante a fabricação. O recobrimento, juntamente com o material que constitui a matriz, promove a formação de uma barreira efetiva entre o ambiente e o agente de reforço. Além disso, facilita o manuseio, o processamento das fibras de reforço e promove adesão interfacial, conferindo resistência, rigidez e durabilidade ao compósito final (SANTOS, 2006).

3.2 Matriz Termorrígida

Os polímeros termorrígidos geralmente são utilizados em áreas onde os termoplásticos não podem competir devido a suas propriedades ou custo. Por exemplo, os fenólicos constituem a primeira opção quando o requisito é a resistência ao fogo. Resinas epóxi, éster cianato e poliimida são empregadas em aplicações aeronáuticas e eletrônicas onde os termoplásticos não conseguem substituir suas excelentes propriedades (PASCAULT *et al.*, 2002).

Dentre as matrizes poliméricas termorrígidas, as resinas poliésteres insaturadas são extremamente versáteis em propriedades e aplicações. São amplamente produzidas industrialmente devido às vantagens quando comparadas às outras resinas termorrígidas, tais como capacidade de cura a temperatura ambiente, baixo custo, fácil manuseio e um bom balanço entre propriedades mecânicas, elétricas e químicas, além de transparência (MISHRA *et al.*, 2003; SHARIFAH *et al.*, 2005).

Os polímeros termorrígidos geralmente são amorfos devido a não possibilidade de ordenar partes da estrutura em rede devido às restrições impostas pela presença de reticulação. Um dos mais importantes parâmetros que caracterizam polímeros termorrígidos é a identificação de sua temperatura de transição vítrea (T_g). A maioria dos polímeros termorrígidos são formulados e selecionados com o objetivo de que a T_g seja maior do que a sua temperatura de uso (T_{uso}), portanto, se comportam como materiais vítreos (PASCAULT *et al.*, 2002).

3.2.1 Resina Poliéster

A primeira tentativa de produção de poliéster foi feita no ano de 1847 pelo químico sueco *Jons Jacob Berzelius*, fazendo reagir ácido tartárico com glicerol, tendo sido repetido posteriormente, com variações, por outros cientistas na Europa. No entanto, só no início de 1941 se iniciou a aplicação comercial do poliéster insaturado (SILVA, 2008). No Brasil, a primeira fábrica de resina poliéster surgiu em 1954, sendo o setor automotivo o grande responsável pelo surgimento da indústria brasileira de compósitos. É possível utilizar a resina poliéster com ou sem reforço, porém uma vez reforçada, transforma-se em um excelente produto de engenharia com ótimas propriedades físico-mecânicas podendo substituir materiais como ferro, aço e concreto (ABMACO, 2008; CALLISTER, 2002).

As resinas poliésteres são extremamente versáteis em propriedades e aplicações e têm sido popularmente utilizadas como matriz em compósitos. São amplamente produzidas na indústria e a cura ocorre pela reação de polimerização que forma ligações cruzadas ao longo das cadeias poliméricas lineares. Em contraste com outras resinas termorrígidas, nenhum subproduto é formado durante a reação de cura, portanto as resinas podem ser moldadas e laminadas a baixas pressões e temperaturas (SHARIFAH *et al.*, 2005).

As resinas poliésteres constituem uma família de polímeros de alto peso molecular, resultantes da condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, classificando-se como resinas saturadas ou insaturadas, dependendo especificamente dos tipos de ácidos utilizados. Para obtenção do poliéster insaturado são utilizados ácidos saturados, insaturados e um biálcool (glicóis) (EMBRAPOL, 2012).

As resinas poliésteres insaturadas são as mais rotineiramente utilizadas no processo de moldagem por transferência de resina (RTM), e as peças obtidas possuem propriedades que fazem delas itens de acabamento ou semi-estruturais. Podem ser classificadas em: ortoftálicas, tereftálicas, isoftálicas ou bisfenólicas. A resina ortoftálica é a mais comum, de menor custo, para uso básico. Em sua composição, são utilizados como ácidos modificadores o ftálico ou seu anidrido. Suas propriedades mecânicas são inferiores as demais, devido à dificuldade de se obter polímeros de alto peso molecular. Já a resina tereftálica possui resistência física superior à ortoftálica, porém baixa resistência à UV. A resina isoftálica é a que possui melhores características

mecânicas, químicas e térmicas que as anteriores. E, dentre todas, a resina bisfenólica possui as melhores características químicas e térmicas (ABMACO, 2008).

As resinas, após serem sintetizadas, são diluídas em solvente reativo (estireno) e a mistura líquida resultante será processada. Para a cura acontecer à temperatura ambiente, o sistema resina e estireno precisa ser ativado por iniciadores (peróxidos) e aceleradores (LIMA, 2008). Geralmente, a cura é seguida de uma ou duas pós-curas a altas temperaturas, onde a primeira pós-cura garante que nenhuma modificação química posterior irá ocorrer e a segunda pós-cura elimina a tensão mecânica. Além disso, um ciclo otimizado garante alcançar um alto grau de conversão da resina e minimizar o tempo total necessário para cura completa (DELAHAYE *et al.*, 1998; BUREAU *et al.*, 2001; HSIAO *et al.*, 2006).

3.3 Compósitos

O termo compósito se refere à combinação, em nível macroscópico, de duas fases distintas denominadas de matriz e reforço. A matriz, ou fase dispersante, pode ser um material cerâmico, polimérico ou metálico. A fase dispersa, também chamada de reforço, pode ser constituída de fibras (de vidro, carbono, cerâmicas, naturais, entre outras) ou partículas (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

3.3.1 Compósitos Poliméricos com Fibras Naturais ou Sintéticas

A Diretiva Européia aprovada em 2002 e denominada ELV (*End-of-Life Vehicle*), tem como objetivo combater a poluição resultante de veículos que chegaram ao fim da sua vida útil, tornando as montadoras responsáveis pelo destino dos veículos produzidos. Com isso, nos últimos anos, devido à preocupação ambiental, houve um crescente interesse na utilização de recursos renováveis (fibras naturais) como reforço em matriz polimérica, em substituição à fibra de vidro, embora ainda haja questionamentos em relação à vantagem de produção, processamento e durabilidade do compósito produzido a partir da fibra natural em relação ao de fibra de vidro (SUMMERSCALES *et al.*, 2010).

Dentre os vários estudos realizados, pode-se citar a incorporação de fibras de sisal em matriz poliéster (JOSEP *et al.*, 1999), fibras curtas de banana em polipropileno (PAUL *et al.*, 2010), fibra de buriti em cardenol-formaldeído (SANTOS *et al.*, 2010).

Em relação à utilização de ramie como reforço, a excepcional resistência à tração desta fibra tem motivado investigações sobre a sua aplicação em compósitos poliméricos (LU *et al.* 2006; MARGEM *et al.*, 2010). Margem *et al.* (2010) estudou a incorporação da fibra de ramie em resina epóxi através da análise dinâmico-mecânica do compósito, e os resultados mostraram que a incorporação da fibra tende a aumentar o módulo de armazenamento, indicando que a mobilidade dos segmentos de cadeia da resina é afetada pela interação com a fibra de ramie.

YU *et al.* 2009 prepararam compósitos com poli(ácido lático) (PLA) reforçados com fibras de ramie e compósitos com fibras de juta no tamanho de 10 mm e analisaram as suas propriedades térmicas e mecânicas. As fibras foram incorporadas ao PLA em um moinho de dois rolos. Após, os compósitos foram moldados em placas por compressão a quente. Os compósitos obtidos apresentaram melhores propriedades mecânicas do que a resina, corroborando com os resultados da análise dinâmico-mecânica, em que o módulo de armazenamento aumentou com a incorporação de fibras. O teor de 30% de reforço apresentou melhor desempenho mecânico (a faixa testada foi de 10 a 50%). Em relação aos compósitos contendo fibra de ramie, estes apresentaram melhor desempenho mecânico do que aqueles contendo juta, devido à maior resistência da fibra de ramie.

Para complementar este trabalho, YU *et al.* 2010 estudaram o efeito do tratamento da superfície da fibra nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos produzidos pelo mesmo método anterior, em matriz PLA reforçado com ramie. Neste caso, a fibra foi tratada com silano e hidróxido de sódio. Os resultados mostraram um aumento nas propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) dos compósitos tratados, sendo que o tratamento com hidróxido de sódio se destacou dos demais. Da mesma forma, o valor do módulo de armazenamento na região vítrea foi mais elevado para as fibras com tratamento alcalino, enquanto que menores valores foram encontrados para o pico de tan delta, ou seja, uma melhor adesão fibra-matriz ocorreu entre a fibra de ramie tratada com hidróxido de sódio em matriz de PLA.

3.3.2 Compósitos Poliméricos Híbridos

Compósitos híbridos são sistemas em que um tipo de reforço é incorporado a uma mistura de diferentes matrizes, ou dois ou mais reforços são incorporados a uma matriz, e ainda, pode ser a combinação das duas situações anteriores (JAWAID &

KHALIL, 2011). Neste caso, a incorporação de fibra de ramie e fibra de vidro à resina pura levam ao desenvolvimento de compósitos híbridos. As propriedades dos compósitos com fibras naturais podem ser aprimoradas pela hibridização com as fibras sintéticas (por exemplo, fibra de vidro), com o objetivo de melhorar, entre outras propriedades, rigidez, resistência e absorção de água dos compósitos (JAWAID & KHALIL, 2011).

Os compósitos híbridos são um campo emergente na ciência dos polímeros que ganhou atenção devido às aplicações em vários setores, tais como indústria de construção, componentes de aeronaves, automobilísticos e nas áreas rurais (JAWAID & KHALIL, 2011). O conceito de hibridação proporciona uma maior flexibilidade ao engenheiro para adaptar as propriedades do material de acordo com os requisitos do produto (VELMURUGAN *et al.*, 2007) e o comportamento dos compósitos híbridos parece ser uma soma ponderada dos componentes individuais em que há em equilíbrio entre as vantagens e desvantagens inerentes a qualquer material compósito (MISHRA *et al.*, 2003).

Silva (2010) estudou o desenvolvimento de compósitos poliméricos híbridos utilizando matriz poliéster e fibras de curauá e de vidro, e verificou que os processos de lavagem, secagem e seleção de fibras facilitam a adesão entre a fibra e a matriz. Além disto, o processo de produção de mantas realizado manualmente gerou boa reprodutibilidade nos resultados. Dentre os tamanhos de fibra estudados, cujo intervalo foi de 10 a 50 mm, houve melhora nas propriedades mecânicas com o aumento do tamanho da fibra, sendo o melhor resultado para 50 mm de comprimento. A secagem da fibra foi realizada a 105 °C por 50 min.

Em contrapartida, Vieira (2008) confeccionou compósito (poliéster/sisal) com 10, 30 e 50 mm e concluiu que as fibras com 50 mm tiveram dificuldades de dispersão no molde, apresentando redução nas propriedades mecânicas. A avaliação do comprimento das fibras demonstrou que o tamanho de fibra de 30 mm foi o ideal em função da adequação desta fibra ao molde de compressão utilizado naquele trabalho. A secagem da fibra foi realizada a 105 °C por 120 min.

3.3.3 Compósitos Híbridos Poliéster/Ramie

Jawaid & Khalil (2011), em revisão, citaram estudos relevantes relacionados a compósitos poliméricos híbridos, e um número limitado de estudos foi relatado para a

hibridização de ramie e outra fibra natural ou sintética. Paiva Júnior *et al.* (2004) estudaram compósitos poliméricos híbridos ramie/algodão moldados por compressão, utilizando resina poliéster. A resistência à tração de compósitos foi determinada como uma função da fração volumétrica e orientação das fibras de ramie. A configuração das fibras de ramie se apresenta paralelas (0) ao eixo de tração e em várias sequências de empilhamento (0/90), em que as fibras de ramie estão dispostas longitudinalmente e transversalmente. Foi concluído que as fibras de ramie têm grande potencial como reforço em compósitos com matriz poliéster, em que a um volume aproximado de 60% de reforço (45% de ramie mais 15% de algodão), no sentido paralelo ao eixo de tração, ocorreu um aumento na resistência à tração de 338% em relação à resina. Para os testes na direção transversal, os compósitos tiveram um desempenho mecânico abaixo do valor da resina pura.

3.4 Moldagem por Transferência de Resina (RTM)

A Moldagem por Transferência de Resina ou RTM (*Resin Transfer Molding*) constitui um promissor processo de fabricação de materiais compósitos. Neste processo, uma preforma seca de fibra é colocada em um molde, a resina é injetada sob alguma combinação de pressão e/ou vácuo e, depois da cura, a peça pode ser retirada (AMORIM *et al.*, 2006). De acordo com ABMACO (2008), a moldagem por injeção de resina (RTM) é um processo de deposição dos compósitos em que uma resina termofixa – com viscosidade relativamente baixa – é injetada a baixa pressão (resina acelerada e catalisada) através de um reforço seco (mantas, pré-forma, e eventualmente, tecidos) colocado dentro de um molde fechado.

A moldagem por transferência de resina (RTM) é um processo utilizado na indústria automotiva e aeronáutica, que preenche a lacuna entre o trabalhoso processo *hand lay-up* e a moldagem por compressão, os quais exigem altos investimentos. O RTM permite a produção de peças grandes e complexas, tais como painéis de carroceria, que exigem um ótimo acabamento superficial (ROUISSON *et al.*, 2006; SREEKUMAR *et al.*, 2007).

Se comparado a outras técnicas, como a de compressão, estudos mostraram um melhor desempenho na moldagem por transferência de resina. Sreekumar *et al.* (2007) comparou as propriedades físicas e mecânicas de compósitos com fibras de sisal

moldados por RTM e preparados pela técnica de compressão. Os resultados revelaram um aumento na resistência à tração, módulo de Young e resitência à flexão para os compósitos moldados por RTM, assim como redução no teor de vazios e absorção de água.

Além do melhor desempenho mecânico, outras vantagens apresentadas por este processo em relação às técnicas convencionais são: diminuição de tempo de mão de obra levando-se à bons tempos de ciclo; bom acabamento superficial, que pode ser melhorado com revestimento em *gel coat*; boas tolerâncias dimensionais e boa reprodutibilidade (desde que os parâmetros de processo sejam respeitados); bom controle de processo; redução de manuseio de material; baixo custo quando comparado com outros processos, com baixo investimento em ferramental (quando comparado à compressão); redução de resíduos, com economia de resina e reforço, além de eliminação de rebarbas que são comuns nos processos convencionais e permite alto teor de fibra incorporado (ABMACO, 2005, SUMMERSCALES *et al.*, 2005; RASSMANN *et al.*, 2010).

O RTM permite alterar os parâmetros de processo, tais como temperatura e pressão, antes, durante ou após a moldagem, com o objetivo de melhorar os tempos de ciclo e a qualidade do produto final.

Rassmann *et al.* (2010) estudaram o efeito da variação de parâmetros de processo no RTM, tais como a pressurização a 600 KPa, sobre as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos, e concluíram que a baixas frações volumétricas de fibra, a pressurização do molde melhora a resistência à tração e flexão, e diminui a absorção de água. A melhora nos resultados pelo aumento da pressurização provavelmente ocorreu devido à diminuição no teor de vazios, que é um fator determinante no desempenho dos compósitos poliméricos. O esperado, de acordo com Levy Neto & Pardini (2006), é que se obtenha um teor de vazios inferior a 1% vol, para não prejudicar o seu desempenho mecânico.

3.5 Ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar

A região interlaminar (interface entre camadas) de um compósito de matriz polimérica é uma fina região de material polimérico que se encontra entre duas camadas do compósito reforçado. É uma região bastante importante para o desempenho mecânico desses materiais por garantir uma boa adesão entre as camadas que

constituem o compósito. Se na região interlaminar ocorrer uma trinca e esta se propagar, pode haver um descolamento entre camadas e consequentemente, falha do material (delaminação) (BEIM, 2008).

Vários testes vêm sendo desenvolvidos com o propósito de caracterizar a resistência ao cisalhamento interlaminar ILSS. A Figura 3 apresenta geometrias utilizadas em diferentes ensaios de resistência interlaminar.

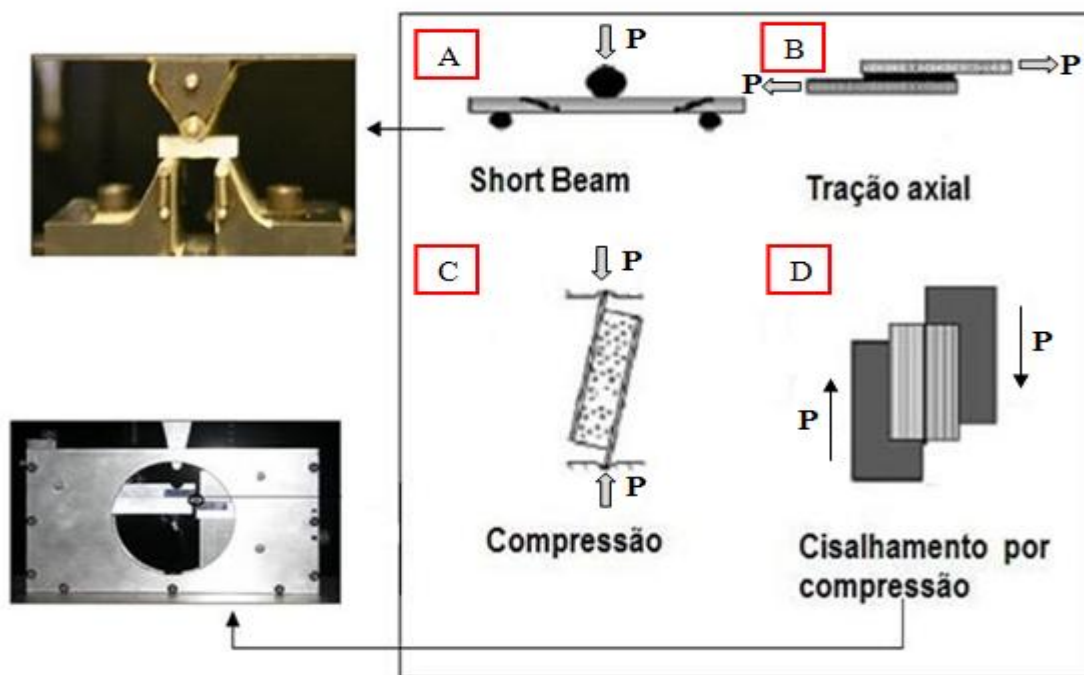


Figura 3. Geometrias utilizadas em diferentes ensaios de resistência interlaminar (FAN *et al.* 2008).

Vários métodos de ensaio (Figura 3B e 3C) usam tração axial ou carga de compressão para falhar a amostra em cisalhamento. Nestes métodos, o plano de falha esperado é efetivamente carregado na tensão ou compressão simultaneamente com o cisalhamento. Portanto, a falha não corresponde necessariamente ao ILSS. O teste de cisalhamento por compressão é projetado para criar carga de cisalhamento ao longo da interface do laminado e forçar a amostra a quebrar na forma de cisalhamento puro (Figura 3E) (FAN *et al.* 2008).

A Figura 3A mostra o esquema utilizado para realização do ensaio de resistência *Short Beam* definido pela ASTM D2344-84. Este ensaio tem se tornado um método amplamente utilizado para caracterizar a resistência à falha interlaminar de compósitos poliméricos reforçados com fibras, uma vez que este método requer dispositivos simples e as amostras são de fácil preparação (FAN *et al.* 2008; SELMI *et al.* 2012). Outra vantagem deste ensaio é o de fornecer uma estimativa da qualidade da moldagem,

já que a influência do teor de vazios, cuja presença no compósito pode comprometer suas propriedades mecânicas, é bastante pronunciada na resistência ao cisalhamento interlaminar (SILVA, 2010).

Estudos relatam que há dois tipos de vazios que influenciam a resistência ao cisalhamento interlaminar: os vazios maiores (*discrete larger voids*) e os vazios menores distribuídos (*small distributed voids*). De acordo com estudos, os vazios maiores agem como iniciadores de fissuras (*cracks*) enquanto que o aumento na tensão devido à redução da seção transversal foi o principal fator na falha dos compósitos com vazios menores distribuídos (JOHN & BROWN, 1998).

A principal desvantagem do ensaio *Short Beam* é que nem todas as amostras falham transversalmente. Algumas falhas ocorrem por flexão, ou danos localizados sob a célula de carga, ou por uma combinação destes com cisalhamento transversal (FAN *et al.* 2008). A Figura 4 ilustra as falhas típicas encontradas em corpos de prova ensaiados pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos. Para o resultado ser significativo o modo de falha deve ser do tipo cisalhante ou ocorrer deformação plástica, com evidência de falha por delaminação ao longo do plano horizontal. Geralmente, a aparência macroscópica da falha em cisalhamento é sem brilho e esbranquiçada (Paiva *et al.*, 2007).

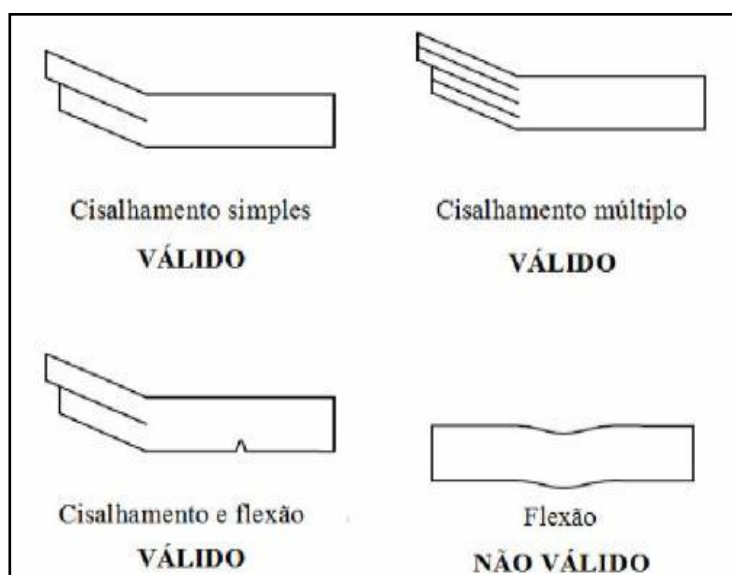


Figura 4. Falhas típicas encontradas em corpos de prova ensaiados por *Short Beam* (SANTANA, 2010).

Além do ensaio *Short Beam*, o teste de cisalhamento *Iosipescu* (ASTM D 5379) e o ensaio de cisalhamento por tração a $\pm 45^\circ$ ($\pm 45^\circ$ Tensile Shear - ASTM D 3518) foram reportados na literatura por Herrera-Franco & Drzal (1991). De acordo com os

autores, estes três métodos foram escolhidos para teste de adesão em compósitos com fibras por serem técnicas práticas e confiáveis para se caracterizar a resistência ao cisalhamento interlaminar.

Selmi *et al.* (2012) estudaram o comportamento interlaminar de compósitos laminados com 5 camadas de fibras de vidro unidirecionais, aleatórias e híbridos, através de teste de cisalhamento *Short Beam*. A principal característica das amostras testadas por *Short Beam* foi o fato de que a curva força (N) x deslocamento (mm) apresentou linearidade durante a fase inicial de carregamento, continuando até que um limite elástico seja atingido. Neste momento, o comportamento da carga do compósito mostra uma queda. Depois de testadas, as amostras foram examinadas para avaliar o dano induzido dentro dos compósitos híbridos e não híbridos. A Figura 5 apresenta um exemplo de falha por cisalhamento interlaminar.

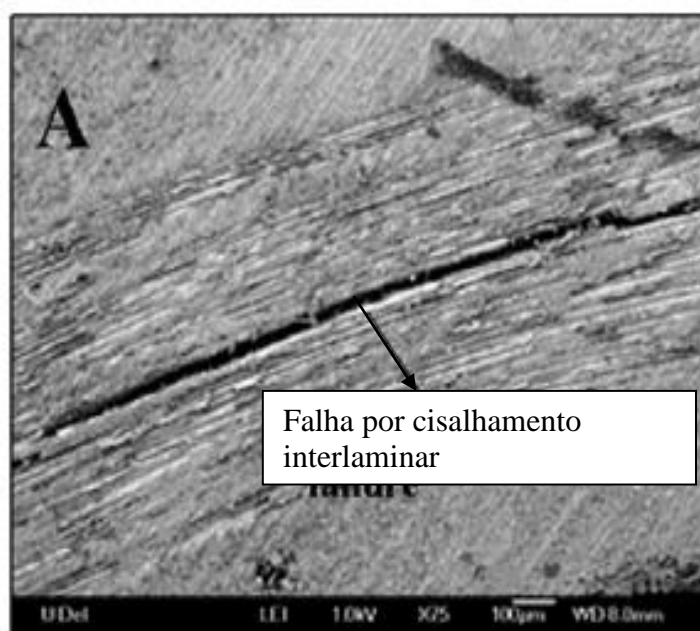


Figura 5. Micrografia (MEV) exemplificando o modo de falha por cisalhamento interlaminar (FAN *et al.*, 2008).

No ensaio *Short Beam*, a máxima resistência ao cisalhamento ocorre no plano neutro onde a tensão normal é zero. Isto resulta em uma combinação de modos de falha, tais como ruptura da fibra, micro flambagem e fratura ao cisalhamento interlaminar. Para os compósitos estudados por Selmi *et al.* (2012), a falha ao cisalhamento interlaminar das amostras tomaram a forma de danos localizados sob a célula de carga, fendas transversais ao lado da tensão e delaminação (separação entre as camadas

adjacentes). Os mecanismos de falha puderam ser sumarizados em: dano na matriz, fragmentação da fibra, múltiplas fendas e descolamento interfacial.

3.6 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) tem sido usada como uma técnica de caracterização de polímeros e consiste na aplicação de uma força oscilatória, que causa uma tensão senoidal ao ser aplicada na amostra, e esta responde imediatamente através de uma deformação, também senoidal, sob variação da frequência ou temperatura. Pelo fato dos materiais poliméricos serem viscoelásticos, a deformação apresentada como resposta é defasada (atrasada) de um ângulo delta (δ) em relação à tensão aplicada (MENARD, 1999; CANEVAROLO, 2004), conforme mostra a Figura 6.

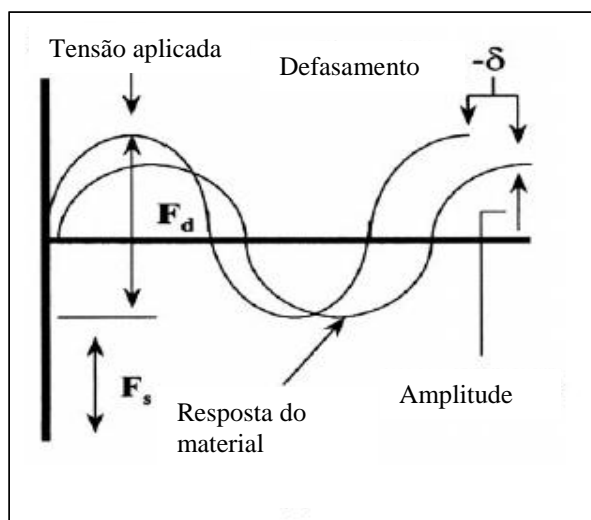


Figura 6. Funcionamento do DMTA (MENARD, 1999).

Desta forma, a deformação se apresenta fora de fase, devido ao tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares associados à relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela. Com o valor da amplitude da deformação no pico da onda senoidal e do defasamento pode-se estimar o módulo de elasticidade e o amortecimento (*damping*) (MENARD, 1999; CANEVAROLO, 2004), conforme representado na Figura 7.

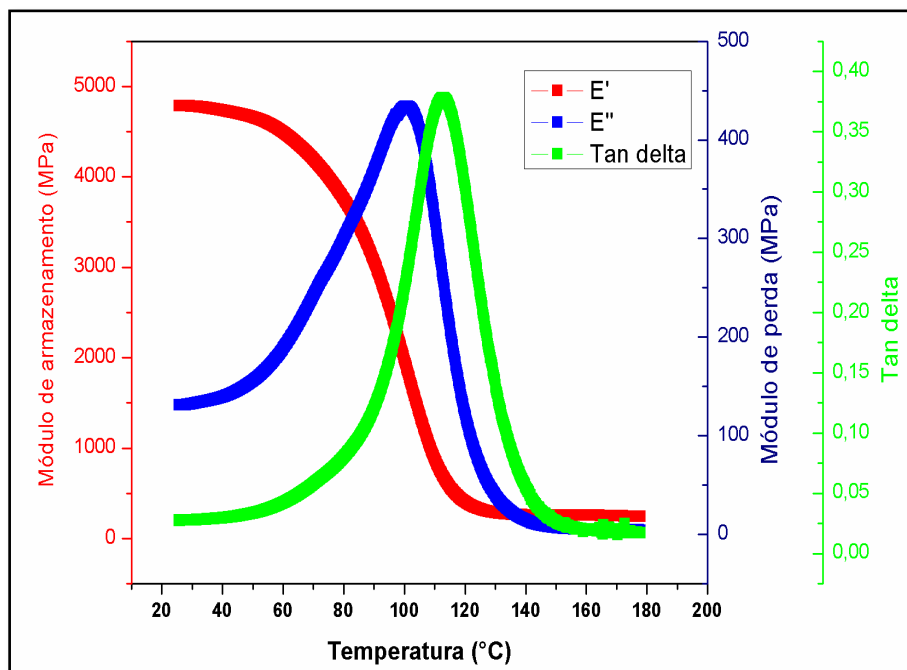


Figura 7. Gráficos representativos dos módulos e de tan delta em função da temperatura (do autor).

Na análise dinâmico-mecânica, o módulo de armazenamento (E') é a contribuição da componente elástica e é um indicativo da habilidade do material em retornar a energia armazenada. O módulo de perda (E'') é a contribuição da componente viscosa e é um indicativo da energia dissipada pelo sistema (CASSU & FELISBERTI, 2005). O módulo de perda alcança um valor máximo e decresce com o aumento da temperatura. Vários autores (CASSU & FELISBERTI, 2005; ORNAGHI 2009; POTHAN *et al.*, 2010; JAWAID *et al.*, 2012) relacionaram o máximo do pico da curva E'' versus temperatura (situação de máxima dissipação de energia) à temperatura de transição vítrea (T_g) do material.

A razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento fornece o fator de perda mecânico ou *damping*, mais conhecido como tan delta. O parâmetro tan delta confere um balanço entre a fase elástica e viscosa da estrutura do polímero (HAMEED *et al.*, 2007). Além disso, o valor do pico está associado com a movimentação parcial da estrutura do polímero, em que pequenos grupos e segmentos de cadeia inicialmente “congelados” começam a se movimentar de forma cooperativa. É um indicativo da temperatura de transição vítrea, que está associada à mudança do estado vítreo para o elástico (POTHAN *et al.*, 2003).

Não existe uma única definição aceita para a temperatura de transição vítrea (T_g). Pode-se dizer que é a região de contorno em um espaço tridimensional definido pelo tempo, temperatura e tensão que se situa entre a região vítrea e o platô elastomérico

(PASCAULT *et al.*, 2002) ou a T_g é geralmente definida como a temperatura em que o tempo de relaxação é de 100s (ANGEL, 1995). Pela análise dinâmico-mecânica, a T_g é usualmente considerada como sendo o valor do pico do tan delta, embora alguns autores utilizem também o módulo de perda.

Assim, a técnica de DMA em sistemas poliméricos traz contribuições a respeito das estruturas químicas desses materiais como resultado da movimentação molecular envolvendo os segmentos de cadeia. Ainda, esta análise permite avaliar o processo de relaxação, tais como a relaxação α (transição vítrea), e as relaxações de menor magnitude, como as relaxações secundárias. As relaxações estão geralmente associadas a mudanças conformacionais de grupos ou segmentos da cadeia polimérica, resultantes de rotações em torno das ligações químicas. O tempo de relaxação é uma medida da mobilidade das cadeias e depende da estrutura molecular e da temperatura (CASSU & FELISBERTI, 2005).

3.6.1 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) em Compósitos Poliméricos

A análise dinâmico-mecânica permite calcular a efetividade do reforço por meio dos valores do módulo de armazenamento (E') do compósito na região vítrea e na região elastomérica em relação à resina pura. Os valores encontrados (coeficiente C) são um indicativo da máxima transferência de tensão entre fibra e matriz (IDÍCULA *et al.*, 2005). Outro objetivo importante reportado por autores (POTHAN *et al.*, 2003; HAMEED *et al.*, 2007; ORNAGHI *et al.*, 2011) é a possibilidade de estimar a energia de ativação (E_a) necessária para iniciar uma reação ou transição.

Um segundo pico na curva do módulo de perda foi relatado inicialmente por Eklind & Maurer (1996), ao estudarem a dependência da frequência e temperatura na interfase de blendas poliméricas. Este máximo adicional foi demonstrado que corresponde a transições micromecânicas, explicada pelas mudanças nos valores relativos dos módulos dos constituintes pela presença de uma interfase matriz-partícula na blenda.

Após, outros autores (POTHAN *et al.* 2003; POTHAN *et al.* 2010; UMA DEVI *et al.* 2010) também relataram a presença deste segundo pico abaixo da temperatura de transição vítrea em compósitos poliméricos. De acordo com Pothan *et al.* (2003), esta transição micromecânica causada pela camada intermediária resulta em um novo pico a temperaturas abaixo da T_g da matriz pura. Ou seja, o segundo pico ocorre

provavelmente devido à transições micromecânicas decorrentes da camada de polímero imobilizada, que atua como uma camada intermediária.

Ao estudar compósitos híbridos, Pothan *et al.* (2010) verificaram que a curva do módulo de perda apresentou um pico adicional com o aumento da fração de fibra de vidro. Uma Devi *et al.* (2010) também relatou a presença de um segundo pico causado pela relaxação adicional, observado a temperaturas abaixo da T_g em todos os compósitos híbridos estudados. A relaxação adicional foi claramente observada nas frações de 90/10 e 80/20 (folha de abacaxi/vidro), e a presença da camada intermediária foi mais proeminente no compósito 80/20. Acredita-se que este efeito pode ser devido à presença de uma forte interfase no compósito.

Podem-se encontrar estudos relatados à caracterização dinâmico-mecânica de compósitos híbridos composto por duas fibras naturais. Como exemplo, Idicula *et al.* (2005) estudaram compósitos poliméricos de fibra de banana e sisal, inicialmente na proporção de 1:1, variando o volume de fibra na matriz, entre 20 a 50%. A redução no módulo em temperaturas acima da região de transição vítrea (T_g) é reduzida de forma drástica pelos compósitos reforçados com fibra, onde a fração de volume de 40% possui melhores resultados, devido à máxima transferência de tensão entre a fibra e a matriz. Acima deste valor, há um aumento no contato entre as fibras, diminuindo a efetividade do reforço.

Verificou-se também que o valor para altura do pico de tan delta (*damping*) é menor no volume de 40%, devido ao melhor arranjo das fibras nesta fração, que previnem a propagação de trincas, apresentando melhor interação interfacial com a matriz. Quando a concentração de fibra é menor, o pico de tan delta é maior, e o arranjo das fibras tende a ser mais ineficiente, conseqüentemente é mais fácil de ocorrer falhas na região interfacial.

Os estudos relacionados às propriedades dinâmico-mecânicas geralmente são dirigidos à influência do teor de fibra incorporado na matriz polimérica (POTHAN *et al.*, 2003; IDÍCULA *et al.*, 2005; HAMEED *et al.*, 2007), sendo que a análise dinâmico-mecânica de compósitos híbridos fibra natural/vidro é recente. Vários autores estudaram compósitos contendo diferentes tipos de fibras. Nayak *et al.* (2009) estudaram a influência de bambu/vidro em matriz de polipropileno nas propriedades térmicas, reológicas e dinâmico-mecânicas. Pothan *et al.* (2010) estudaram o comportamento dielétrico e dinâmico-mecânico de compósitos híbridos banana/vidro em matriz poliéster. Ornaghi Jr. *et al.* (2011) avaliaram compósitos híbridos curauá/ vidro.

Uma Devi *et al.* (2010) estudaram as propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos de fibras de vidro (GF) e fibras da folha de abacaxi (PALF) em matriz de poliéster insaturado. A razão volumétrica das fibras PALF/GF distribuídas aleatoriamente (IM) variou de 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50. Também foram produzidos compósitos híbridos com 3 camadas: GPG (vidro/natural/vidro) e PGP (natural/vidro/natural). O volume total de 40% de reforço foi mantido constante e o tamanho da fibra natural utilizado foi de 30 mm, enquanto que o da fibra de vidro foi de 50 mm. O compósito híbrido PALF/GF 80/20 apresentou maiores valores de módulo de armazenamento e menores valores de tan delta, embora tenha apresentado um menor valor para o impacto. Os compósitos IM e GPG foram mais efetivos quando comparados com o PGP.

Ornaghi Jr. *et al.* (2010) avaliaram o desempenho de compósitos poliméricos híbridos vidro/sisal através de ensaio dinâmico-mecânico e verificaram que, com o aumento da temperatura, houve um declínio do módulo de armazenamento (E') para todos os compósitos. Isso pode ser atribuído ao aumento da mobilidade molecular das cadeias poliméricas acima da T_g . Ainda, a efetividade do reforço aumentou para os compósitos com maior volume total de fibra, devido à prevenção de propagação de trincas pelas fibras vizinhas. Em relação ao módulo de perda (E''), houve um aumento no alargamento e altura do pico, que podem ser atribuídos à inibição do processo de relaxação devido ao aumento dos segmentos rígidos da cadeia polimérica. Já o aumento do módulo de perda na região vítrea com a incorporação de fibra de vidro ocorreu pelo aumento da fricção interna no contorno fibra/matriz promovendo maior dissipação de energia.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A Figura 8 ilustra as fibras de ramie em forma de corda, sem pigmentação e com aditivo anti-mofo, adquiridas da empresa Sisalsul Fibras Naturais (São Paulo, SP, Brasil).



Figura 8. Fibra de ramie.

A Figura 9 ilustra as fibras de vidro em forma de *roving* (bobina de fios) obtidas da empresa CPIC Fiberglass do Brasil, código EC 2400 P207, com densidade de 2,5 g/cm³, para aplicação em *spray up*.



Figura 9. Fibra de vidro.

A resina poliéster ortoftálica insaturada UCEFLEX UC 5530-M foi fornecida pela empresa Elekeiroz S.A (Várzea Paulista, SP, Brasil). É desenvolvida para atendimento de processos de injeção, tem média reatividade, baixa viscosidade, é pré-acelerada e apresenta cura rápida e uniforme, tem pequena contração durante a polimerização e excelentes propriedades mecânicas finais.

A Tabela 4 apresenta a especificação da resina, que tem como principal aplicação a indústria automobilística, náutica e construção civil, podendo ser utilizada com ou sem carga, pelo processo de moldagem por transferência de resina (RTM).

Tabela 4. Especificação para resina poliéster UCEFLEX UC 5530-M (Boletim técnico).

Variáveis	Unidades	Valores
Viscosidade (25°C)	cP	90 - 120
Gel Time(25°C)	min.	6 - 11
Teor de Estireno	%	45 máximo

*Catálise para obtenção do gel time: 100g de resina pura à 25 °C, 0,9 cc de peróxido de acetilacetona contendo de 4 a 4,3% de oxigênio ativo (AAP) e 0,1cc de DMA.

Adicionou-se à resina 0,1% em peso de DMA e 0,50 % em peso de peróxido de LPT, atingindo-se um tempo de gel entre 6 a 11 minutos.

Para a reação de cura foi utilizado um peróxido orgânico líquido, comercialmente denominado Butanox LPT da companhia Akzo Nobel, adquirido na Disfibra (Caxias do Sul, RS, Brasil) e citado na literatura como MEKP (peróxido de metil etil cetona em 35% de diisobutilftalato).

O acelerador di(metil) anilina (DMA) foi fornecido pela Rudnik (Cotia, SP, Brasil), código AARTI-E.

O agente desmoldante poli(álcool vinílico) (PVA) foi adquirido na Revestsul (Caxias do Sul, RS, Brasil). É utilizado para evitar o contato direto da resina com o molde, formando uma película plástica sobre o molde. Pode ser aplicado manualmente ou por spray.

4.2 Métodos

Os tamanhos de fibra utilizados para avaliação do tamanho ideal para o molde de RTM foram de 25, 35, 45 e 55 mm. A secagem foi realizada a 105 °C por 60 min, a

forma de distribuição da fibra na manta foi manual e aleatória (VIEIRA, 2008; ORNAGHI Jr., 2009; SILVA, 2010).

Além do tamanho da fibra, outras variáveis utilizadas na moldagem dos compósitos foram: fração volumétrica de fibra de vidro (FV) em relação à fibra de ramie (FR) (0:100) / (25:75) / (50:50) / (75:25) e o teor de fibra incorporado no compósito (10, 21 e 31% vol.). Desta forma, a amostra 0:100/21/45 corresponde ao compósito com 100% de fibra de ramie, teor de fibra de 21% cujas fibras possuem 45 mm de comprimento. A Figura 10 apresenta as duas etapas de moldagem dos compósitos.

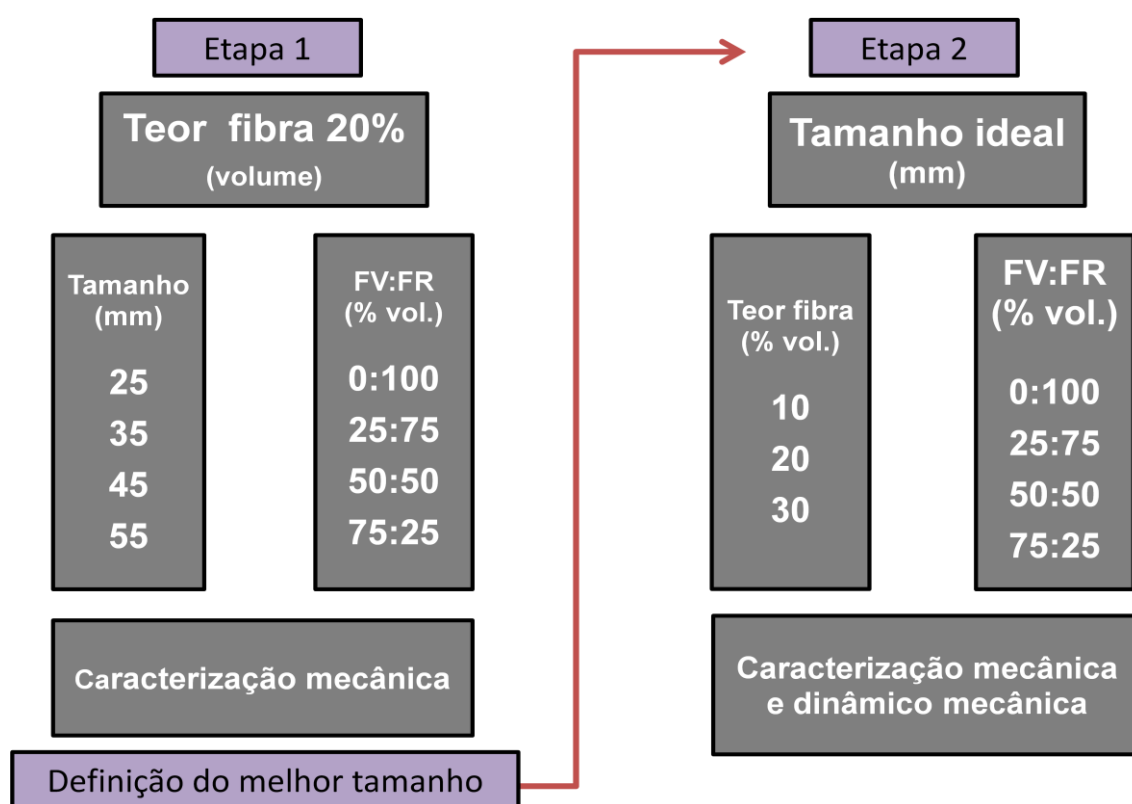


Figura 10. Etapas da moldagem dos compósitos.

Na primeira etapa, os tamanhos de fibras utilizados foram de 25, 35, 45 e 55 mm, com teor de fibra incorporado de 21%. Após análise dos resultados dos ensaios mecânicos, um tamanho ideal de fibra foi escolhido. Mantendo-se o tamanho, placas com teor de fibra de 10 e 31% foram moldadas na segunda etapa.

O fluxograma da Figura 11 descreve de maneira geral todas as etapas de obtenção e caracterização do material desenvolvido.

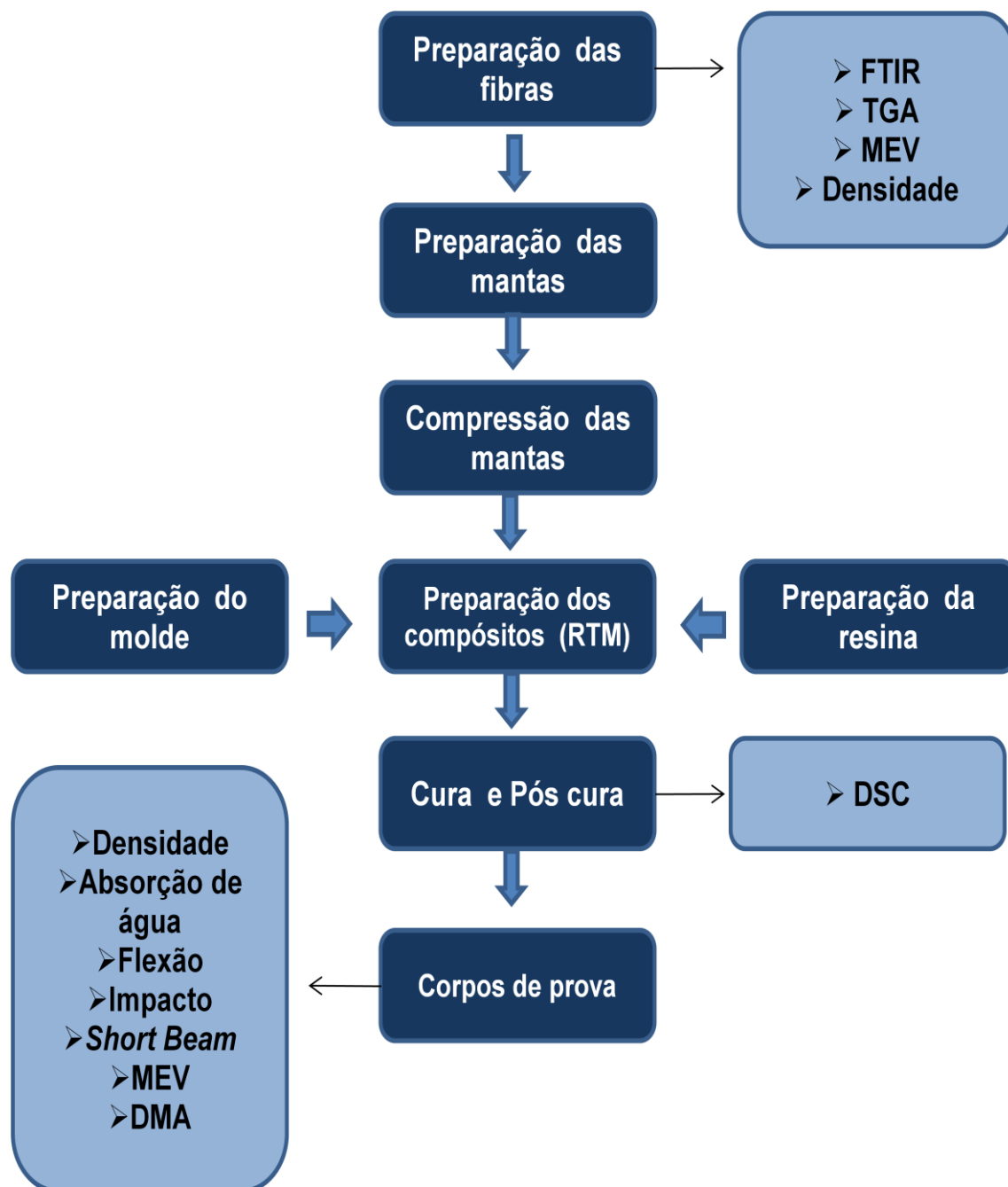


Figura 11. Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho.

4.2.1 Preparação das Fibras de Ramie

As fibras de ramie e de vidro foram cortadas nos tamanhos de 25, 35, 45 e 55 mm com auxílio de um gabarito (Figura 12.a). Em seguida, as fibras naturais foram mergulhadas em um Becker com água destilada (Figura 12.b) durante 10 min, para então serem distorcidas e dispostas em uma bandeja (Figura 12.c) para posterior lavagem (com água destilada a 20 - 25 °C) por 50 min (Figura 12.d). Após, as fibras foram secas em estufa com circulação de ar, a uma temperatura de 105 °C durante 1 h (Figura 12.e). Depois de retiradas da estufa, foram penteadas (Figura 12.f), para separação das fibras de menor tamanho e estão prontas para a preparação das mantas híbridas (Figura 12.g).

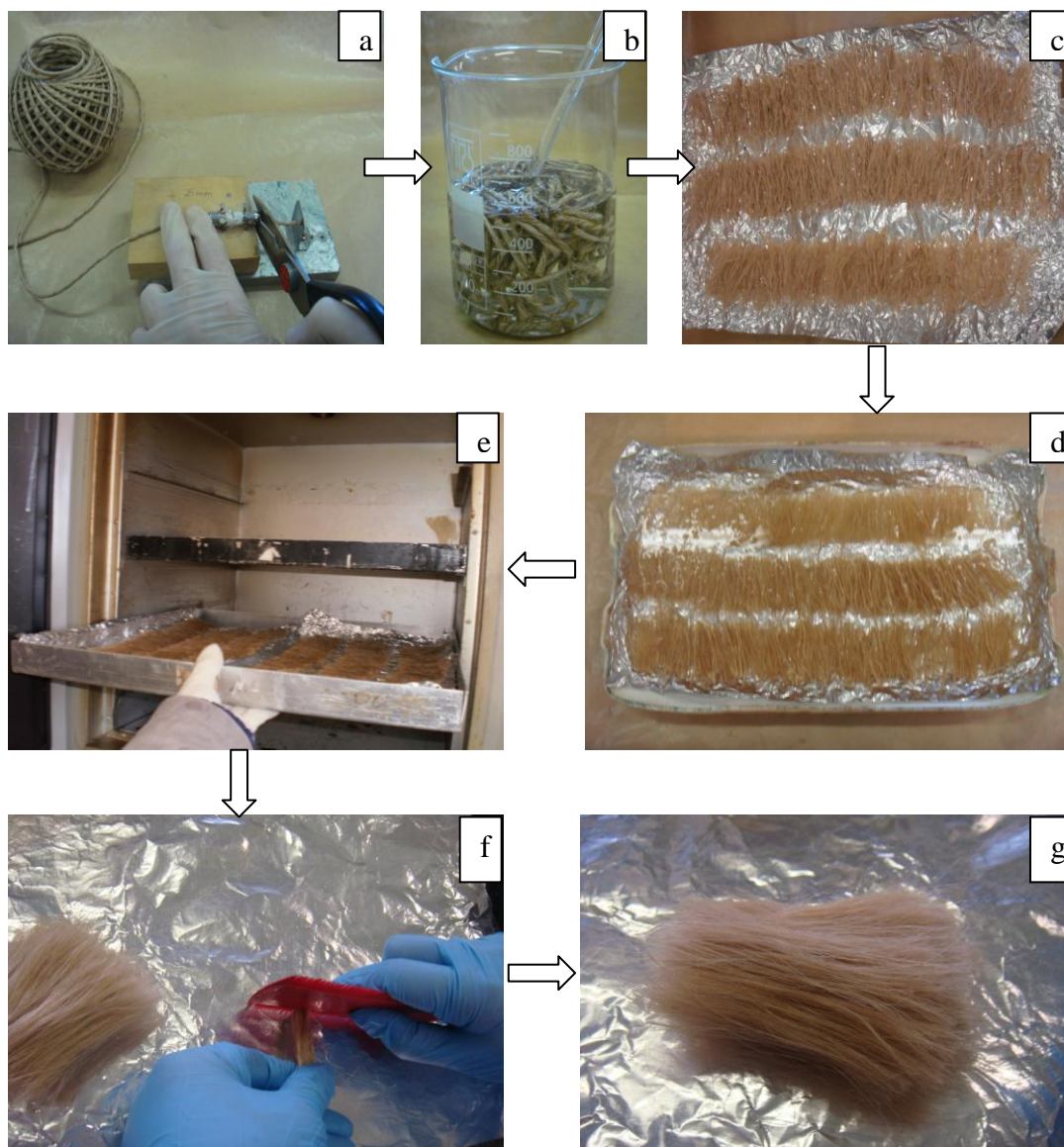


Figura 12. Método de preparação das fibras de ramie lavadas.

4.2.2 Preparação das Mantas de Fibra

As fibras de ramie e de vidro foram pesadas de acordo com o percentual de fração volumétrica de fibra de vidro (FV) e de fibra de ramie (FR) a ser utilizada (FV: FR): (0:100) / (25:75) / (50:50) / (75:25). A seguir, foram misturadas manualmente e distribuídas aleatoriamente em um molde, conforme mostrado na Figura 13. Antes da moldagem a manta foi prensada durante 10 min a 80 °C e 5000 kgf.

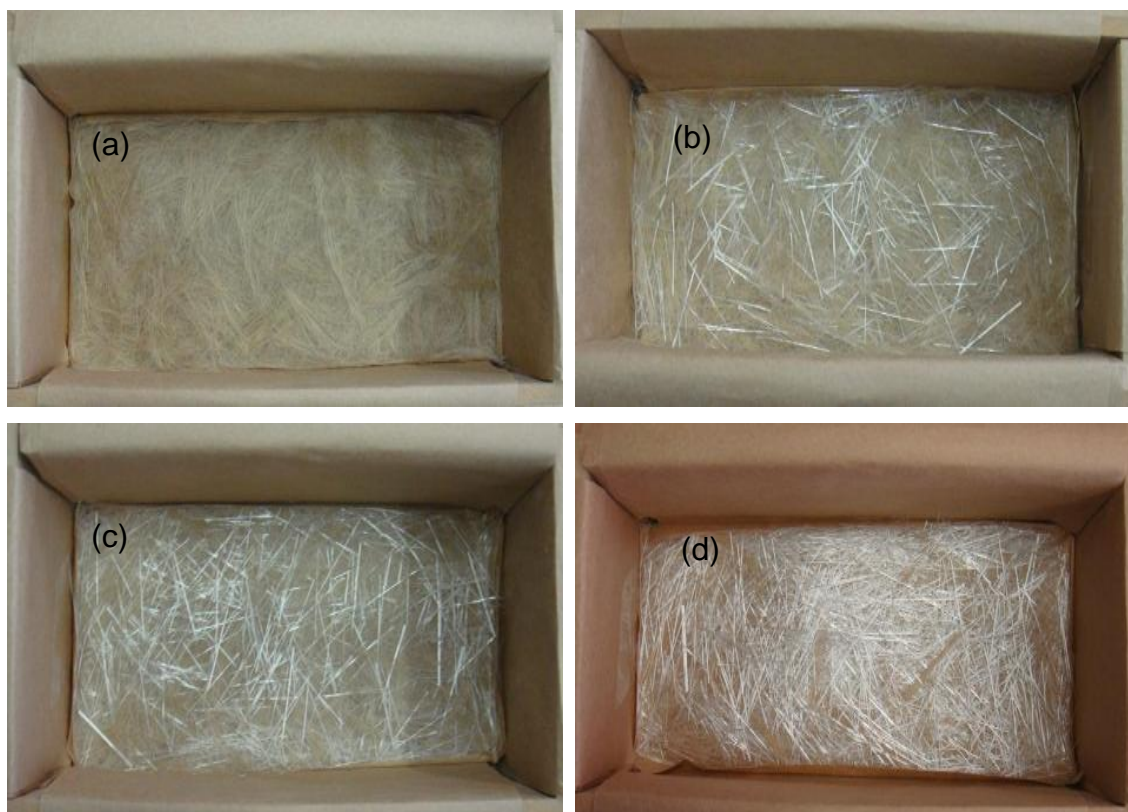


Figura 13. Mantas (a) 0:100/10/45 (b) 25:75/10/45 (c) 50:50/10/45 (d) 75:25/10/45.

4.2.3 Moldagem dos Compósitos Híbridos

Antes da moldagem o desmoldante PVA foi aplicado ao molde. A resina poliéster foi misturada (por aproximadamente 1 min) a 0,5% (em peso) de Butanox LPT e 0,1% (em peso) de DMA, respectivamente. Os compósitos foram preparados através da moldagem por transferência de resina, conforme representado na Figura 14:



Figura 14. Moldagem por transferência de resina.

Os parâmetros de processo no RTM foram: temperatura do molde entre 20 e 25 °C, pressão entre 0,25 e 0,5 bar e tempo de cura de 1 h *in situ*. A Figura 15 ilustra placas de compósitos moldadas nos diferentes comprimentos de fibra.

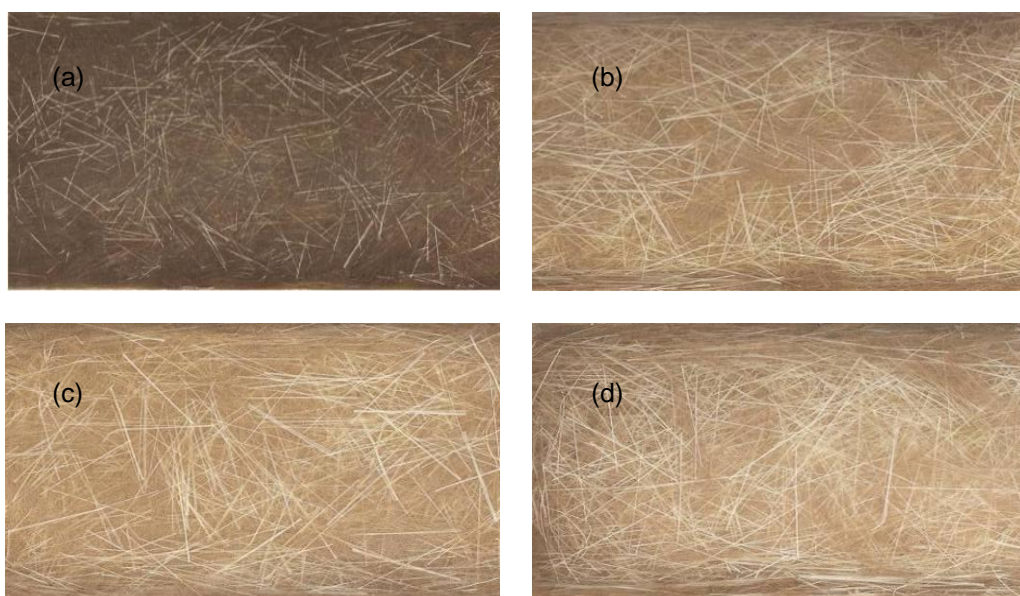


Figura 15. Placas de compósitos a) 50:50/21/25 b) 50:50/21/35 c) 50:50/21/45 d) 50:50/21/55.

4.2.4 Condições de Cura e Pós-Cura

As condições de cura para a resina poliéster foram de 24 h a 25 °C, pós-cura de 6 h a 80 °C e 2 h a 120 °C, definidas de acordo com os melhores resultados obtidos na literatura (DELAHAYE *et al.*, 1998; BUREAU *et al.*, 2001).

4.2.5 Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram obtidos a partir de placas de 280 x 133 mm², cortados em serra fita de acordo com layout apresentado na Figura 16, e posteriormente lixados para que suas dimensões atendessem as normas de cada ensaio.

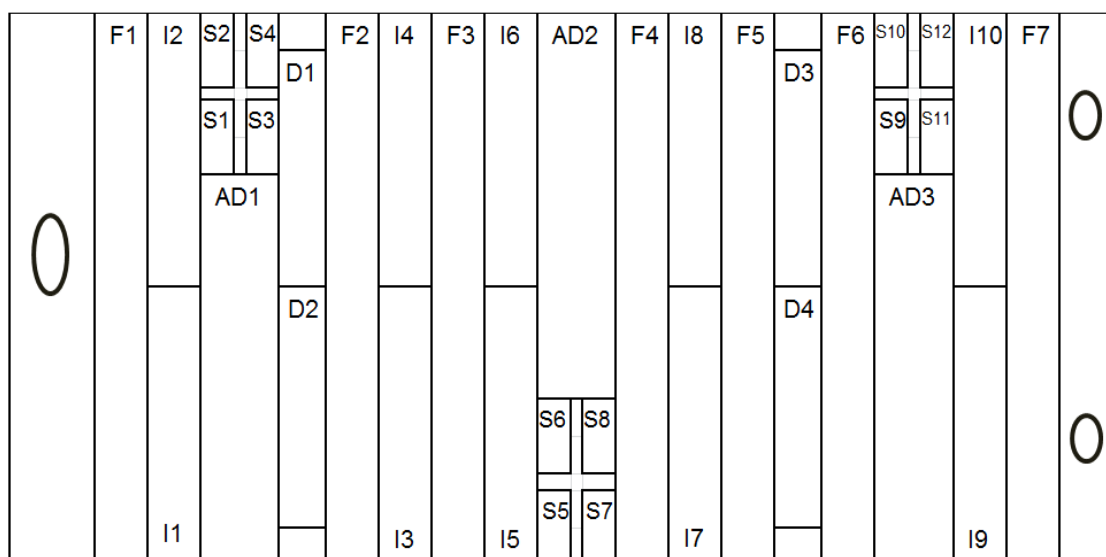


Figura 16. Layout de corte dos corpos de prova, onde F1 a F7 – Flexão; I1 a I10 – Impacto; AD1 a AD3 – Absorção de Água; S1 a S12 – *Short Beam*; D1 a D4 – DMA.

A definição do sentido de corte (sentido transversal e longitudinal) foi realizada através de ensaio de flexão, em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL-3000, de acordo com a norma D7264M-07 e ensaio de impacto foi Izod sem entalhe, com martelo de 7,5 J, em um equipamento de impacto modelo CEAST, atendendo a norma D256-04. A placa utilizada continha um teor de 21% de fibra, tamanho de 45 mm e frações de fibra de vidro e ramie de (50:50).

De acordo com a Tabela 5, os resultados foram semelhantes tanto no sentido transversal quanto longitudinal, portanto, para um maior aproveitamento da placa, o sentido transversal foi o escolhido.

Tabela 5. Resultado dos ensaios de flexão e impacto no sentido transversal e longitudinal.

Amostra	Flexão (MPa)	Impacto (J/m)
Transversal	105.6 ± 9.9	1042.9 ± 195.6
Longitudinal	96.4 ± 19.7	1157.5 ± 160.6

Os corpos de prova foram mantidos em sala climatizada durante 48 horas antes da realização dos ensaios, a uma temperatura de 23 ± 2 °C e umidade de $50 \pm 5\%$.

4.2.6 Caracterização da Fibra de Ramie e Vidro

A densidade das fibras de ramie lavadas foi determinada através de ensaios de picnometria a gás, utilizando um multi-picnômetro (Marca Quantachrome, Modelo MVP-1) com gás Hélio. A determinação da densidade utilizando-se um picnômetro com hélio como gás de intrusão é a mais utilizada visto que o hélio, por ser inerte e possuir pequeno tamanho dos seus átomos, penetra nos poros de menor tamanho e nas fissuras resultando em um valor mais aproximado da densidade verdadeira do material. A técnica consiste em determinar o volume verdadeiro de um sólido por variação da pressão de gás em uma câmara de volume conhecido (MOURA & FIGUEIREDO, 2002; SANTOS *et al.* 2006).

As mudanças na composição química da superfície da fibra de ramie *in natura* e lavada foram verificadas através da análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Nicolet IS10 – Termo Scientific), cujo espectro foi obtido pela técnica de refletância total atenuada (ATR), na região de $400 - 4000$ cm^{-1} .

A estabilidade térmica das amostras de fibra (10 mg) foi observada através das análises termogravimétricas (TGA – Shimadzu TGA-50) e realizada a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min), na faixa de 20 a 900 °C.

A mudança na superfície da fibra antes e depois da lavagem foi confirmada utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV – SHIMADZU, modelo Superscan SS-550, operando de 10 a 15 kW). Para determinar o diâmetro da fibra, foram realizadas 30 medições através da microscopia de varredura, para cada condição. As amostras ficaram na estufa a 70 °C com circulação de ar por 24 h, para remoção da umidade. Depois disso, as fibras foram fixadas em *stubs* (suportes de alumínio), com auxílio de uma fita adesiva condutora dupla face de carbono. Em cada amostra foi depositada uma camada de ouro antes da realização das análises.

4.2.7 Verificação da Cura da Resina Poliéster

Para verificar a cura da resina, a análise de DSC foi realizada para a resina líquida adicionada ao peróxido e ao DMA, e para placas de resina nas condições de cura e pós-cura definidas. A taxa de aquecimento no DSC foi de 10 °C/min e a corrida foi realizada de 20 °C a 190 °C porque em aproximadamente 200 °C ocorre o início da degradação do material, de acordo com análise termogravimétrica realizada previamente.

4.2.8 Caracterização dos Compósitos

Os compósitos moldados por RTM foram caracterizados através de ensaios físicos (densidade e absorção de água), mecânicos (flexão, *short beam* e impacto) e dinâmico-mecânicos.

Os ensaios de densidade e absorção de água foram realizados de acordo com as normas ASTM D792-98 e D570-10, respectivamente. Os corpos de prova para o ensaio de densidade (25 x 13 x 4 mm³) foram pesados em balança analítica, mergulhados em água e novamente pesados. O cálculo da densidade foi realizado conforme a Equação 1:

$$\rho = \frac{(a \times b)}{(a-c)} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: ρ é a densidade (g/cm³); a é a massa da amostra (g); b é a densidade da água (g/cm³) e c é a massa da amostra imersa na água (g).

Os corpos de prova para o ensaio de absorção de água com dimensões de 76,2 x 25,4 x 4 mm³ permaneceram em estufa a 50 °C por 24 h e posteriormente foram pesados e imersos em água destilada por 24 h. Após, foram retirados e novamente pesados. A cada semana os corpos de prova foram pesados, até a saturação (aumento médio é menor do que 1% em peso em relação à amostra anterior ou 5 mg), totalizando 4 semanas. O ensaio foi realizado em triplicata, e o percentual de absorção de água (w) em 24 h e na saturação foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$w = \frac{(w_i - w_f)}{w_i} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Em que w_i e w_f são os pesos inicial e final das amostras.

O ensaio de flexão em três pontos (configuração *three point bending*) foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL-3000, de acordo com a norma ASTM D7264M-07. Amostras de $128 \times 13 \times 4 \text{ mm}^3$ foram preparadas e o teste foi conduzido usando célula de carga de 2 kN a velocidade de 1,8 mm/min. Sete amostras foram testadas em cada caso e o valor médio foi reportado.

O ensaio de impacto Izod sem entalhe foi realizado em um equipamento de impacto modelo CEAST, atendendo a norma D256-04. Amostras ($63,5 \times 12,7 \times 4 \text{ mm}^3$) foram preparadas, e a máxima energia utilizada no martelo foi de 7,5 J para os compósitos híbridos, 2 J para os compósitos com fibra natural e 1 J para a resina. O valor médio de dez amostras para cada condição foi utilizado.

O MEV foi realizado no equipamento Scanning Electron Microscope (JEOL JSM-6060) operando de 10 a 15 kW, com amostras fraturadas criogenicamente. As amostras foram secas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ com circulação de ar por 24 h. Depois disso, os compósitos foram dispostos em *stubs* (suportes de alumínio) utilizando fita adesiva condutora dupla face de carbono. Em todas as amostras foram depositados uma camada de ouro antes da realização das análises. A microscopia óptica foi realizada no equipamento da marca Nikon, modelo Epiphot 200 da Universidade de Caxias do Sul.

Para a realização do ensaio *Short Beam*, as dimensões da amostra foram determinadas de acordo com a norma ASTM 2344 pela seguinte relação: comprimento da amostra = espessura $\times 6$ e largura da amostra = espessura $\times 2$. A razão span/espessura utilizada foi de 4:1, como pode ser visualizado pela Figura 17, e a velocidade do ensaio foi de 1,0 mm/min.

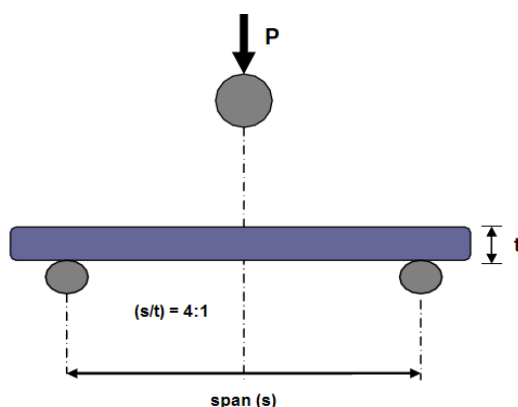


Figura 17. Configuração do ensaio *Short Beam*.

A resistência *Short Beam* foi calculada pela Equação 3:

$$F^{\text{SBS}} = (0,75P_m) / (bh) \quad (\text{Equação 3})$$

Em que: F^{SBS} é a resistência *Short Beam* (MPa),
 P_m é a força máxima observada durante o ensaio (N),
 b e h são a largura e espessura da amostra (mm).

Todas as amostras foram condicionadas à temperatura de 23 ± 2 °C e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa por 48 h antes da realização dos ensaios.

4.2.9 Caracterização Dinâmico-Mecânica dos Compósitos

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas no equipamento *Dynamic Mechanical Analyzer* DMA 2980 na opção de viga dupla (*dual cantilever*), que é indicada para compósitos com matriz termorrígida (Figura 18).

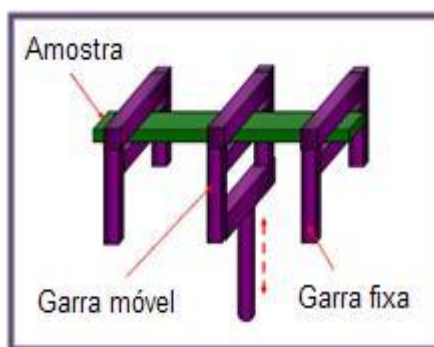


Figura 18. Garra utilizada na análise dinâmico-mecânica: viga dupla (dual cantilever).

Na determinação da frequência, o valor ideal seria aquele que simulasse as condições dinâmicas de uso. Só que estas condições variam ao extremo. Portanto, com base em valores de referência utilizados na literatura (HAMEED *et al.*, 2007; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2007; JAYANARAYANAN *et al.*, 2008; REZAI *et al.*, 2009), a frequência padrão utilizada foi de 1 Hz. Ao avaliar a influência da frequência nas propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos, a escolha dos valores foi realizada levando-se em consideração a variação logarítmica da frequência de 1 Hz (MENARD, 1999; CANEVAROLO, 2004).

Na escolha da taxa de aquecimento, deve-se levar em consideração o fato de que é necessária uma distribuição homogênea da temperatura na amostra, evitando-se assim valores acima do recomendado na literatura. De acordo com a norma DIN 53445, a taxa ideal fica entre 1 a 2 °C/min. Canevarolo (2004) indica valores para a taxa de aquecimento de 1 a 3 °C/min. O valor máximo reportado na literatura para estudos

relacionados a materiais compósitos foi de 5 °C/min (JAYANARAYANAN *et al.*, 2008; GU, 2009; REZAI *et al.*, 2009; JAWAID *et al.*, 2012).

A taxa de aquecimento utilizada foi de 3 °C/min. em uma faixa de temperatura de 20 °C a 180 °C. As dimensões das amostras retangulares foram de 60 x 10 x 4 mm³. As frequências variaram de 0,1, 1, 10 e 100 Hz para as amostras com 21% de reforço. Para as amostras com 10 e 31% de reforço, a frequência de 1 Hz foi utilizada. Cada amostra foi testada uma vez, e o erro sistemático para a temperatura foi calculado em ± 0,0007 °C.

A efetividade do reforço no módulo de armazenamento foi calculada com base em estudos realizados (POTHAN *et al.*, 2003; IDICULA *et al.*, 2005; ORNAGHI *et al.*, 2010; UMA DEVI *et al.*, 2010) através do coeficiente de efetividade C, pela Equação 4:

$$C = \frac{(E_v - E_e)_{\text{compósito}}}{(E_v - E_e)_{\text{resina}}} \quad (\text{Equação 4})$$

Na qual E_v e E_e são os valores para o módulo de armazenamento na região vítrea e elastomérica, respectivamente. Os valores foram obtidos para os compósitos com 45 mm de comprimento a 1 Hz de frequência. Quanto menor o valor de C, mais efetivo é o reforço. Para ficar mais evidente o efeito do reforço com aumento da temperatura, o coeficiente C foi calculado com valores de módulo na região elastomérica variando em quatro diferentes temperaturas, que correspondem a 100, 120, 140 e 160 °C, sendo que na região vítrea a temperatura foi fixada em 40 °C, conforme ilustrado na Figura 19.

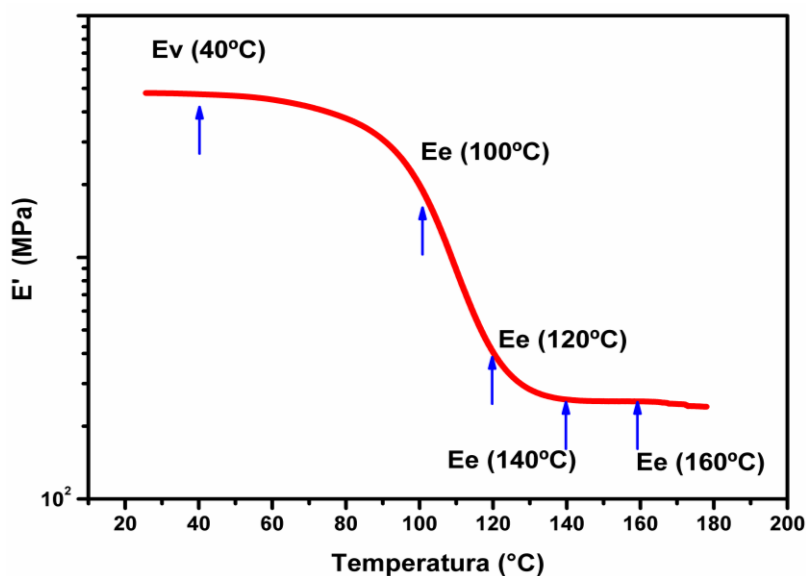


Figura 19. Diferentes valores de E' utilizados para o cálculo de C (o autor).

A temperatura de transição vítrea, a altura do pico, largura na metade da altura assim como a área de relaxação das curvas do módulo de perda e do tan delta foram determinados com auxílio do programa *OriginPro 8.1* → Analysis → Peaks and Baselines → Peak analyser → Integrate peaks.

A energia de ativação (E_a) foi calculada com base no efeito da frequência na temperatura de transição vítrea dos compósitos estudados (a T_g muda para maiores temperaturas com o aumento da frequência). A energia de ativação para o processo de relaxação na região de transição vítrea (transição α) pode ser explicada pela relação de Arrhenius, como já reportado na literatura (POTHAN *et al.*, 2003; HAMEED *et al.*, 2007; ORNAGHI *et al.*, 2011), de acordo com a Equação 5:

$$\log f = \log f_o - E_a/2.303RT \quad (\text{Equação 5})$$

Em que f é o valor da frequência, f_o é a frequência quando a temperatura se aproxima do infinito, $T(K)$ é a temperatura do pico de tan delta (T_g), e R (J/mol.K) é a constante dos gases ideais. O valor da inclinação da reta de $\log f$ versus $1/T$ corresponde a $(E_a/2,303R)$. Substituindo-se o valor de $R = 8,314$ J/mol. K, a energia de ativação para o processo de relaxação foi então calculada. Quanto menor o valor da inclinação da reta, menor o valor da energia de ativação.

De acordo com estudos anteriores (CORREA *et al.*, 2007), o fator de adesão A foi calculado de acordo com a Equação 6:

$$A = \frac{1}{1 - \Phi_f} \frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_m} - 1 \quad (\text{Equação 6})$$

Os cálculos foram realizados em função do amortecimento mecânico relativo entre o compósito e a matriz ($\tan \delta_c / \tan \delta_m$) e da fração volumétrica do reforço (Φ_f) a uma dada temperatura (neste caso, a temperatura utilizada foi a de transição vítrea).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Fibras e da Resina

O valor encontrado para a densidade das fibras de ramie lavadas foi de $1,49 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$, corroborando com o resultado encontrado por Jawaid & Khalil (2011) de $1,50 \text{ g/cm}^3$. A densidade da fibra de vidro foi confirmada, resultando no valor de $2,53 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$.

A Figura 20 mostra os espectros da fibra de ramie *in natura* (FN) e lavada (FL) analisados por ATR-FTIR. Os espectros revelaram um pico largo e intenso na região de 3340 cm^{-1} que são característicos dos grupos hidroxilas presentes na estrutura da celulose, água e lignina. Os picos em 2920 e 2850 cm^{-1} são bandas características das vibrações do (C-H) presente nos componentes da celulose e hemicelulose. A banda em 1730 cm^{-1} é atribuída ao grupo carbonila (C=O) da hemicelulose (DE ROSA *et al.*, 2011; BRÍGIDA *et al.*, 2010; REDDY *et al.*, 2009).

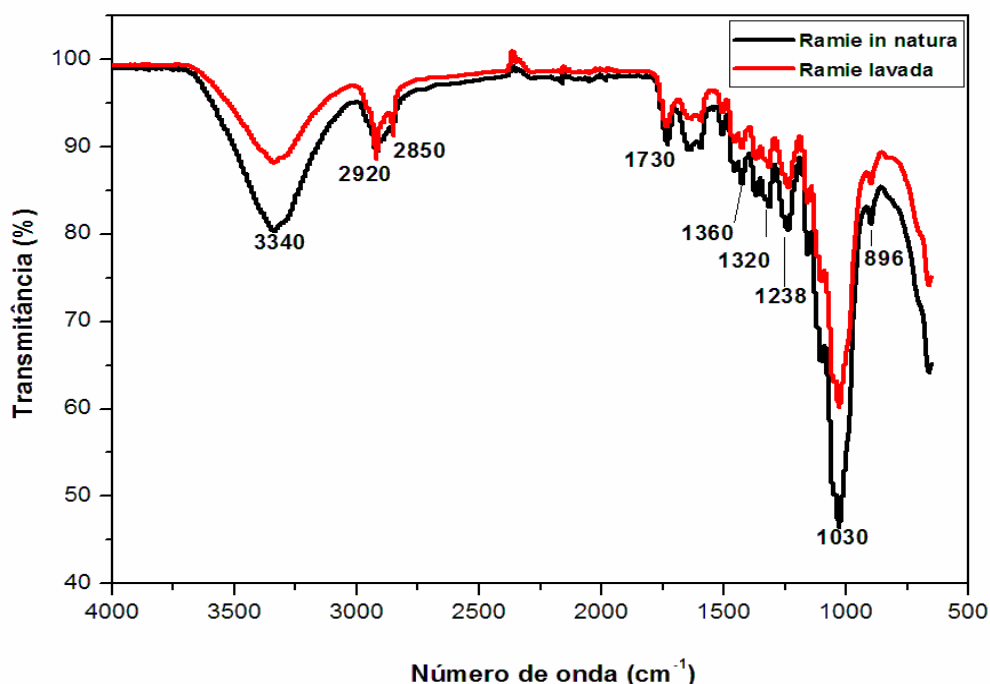


Figura 20. Espectros de ATR-FTIR da fibra de ramie *in natura* (FN) e lavada (FL).

Os dois picos observados em 1320 e 1360 cm^{-1} no espectro indicam a vibração de grupos (C-H) e (C-O) do anel aromático presente em polissacarídeos da celulose (DE ROSA *et al.*, 2011). A banda em 1238 cm^{-1} é relatada para a vibração (C-O) dos ésteres, éter e grupos fenólicos atribuídos a presença de ceras na superfície da fibra (BRÍGIDA

et al., 2010). O pico de absorção em 1030 cm^{-1} está relacionado às vibrações do estiramento (C-O) e (O-H) pertencentes ao polissacarídeo da celulose. E finalmente, o pico observado em 896 cm^{-1} é atribuído a presença de ligações *b*-glicosídicas em monossacarídeos da celulose (DE ROSA *et al.*, 2011).

As bandas de absorção observadas no FTIR para as fibras de ramie lavadas são semelhantes às bandas da fibra de ramie *in natura*, portanto não há uma alteração significativa na estrutura química da fibra lavada em relação à fibra *in natura*.

Os resultados obtidos para a análise termogravimétrica (TGA) da fibra de ramie *in natura* (FN) e lavada (FL) estão apresentados nas Figuras 21.a e 21.b, respectivamente.

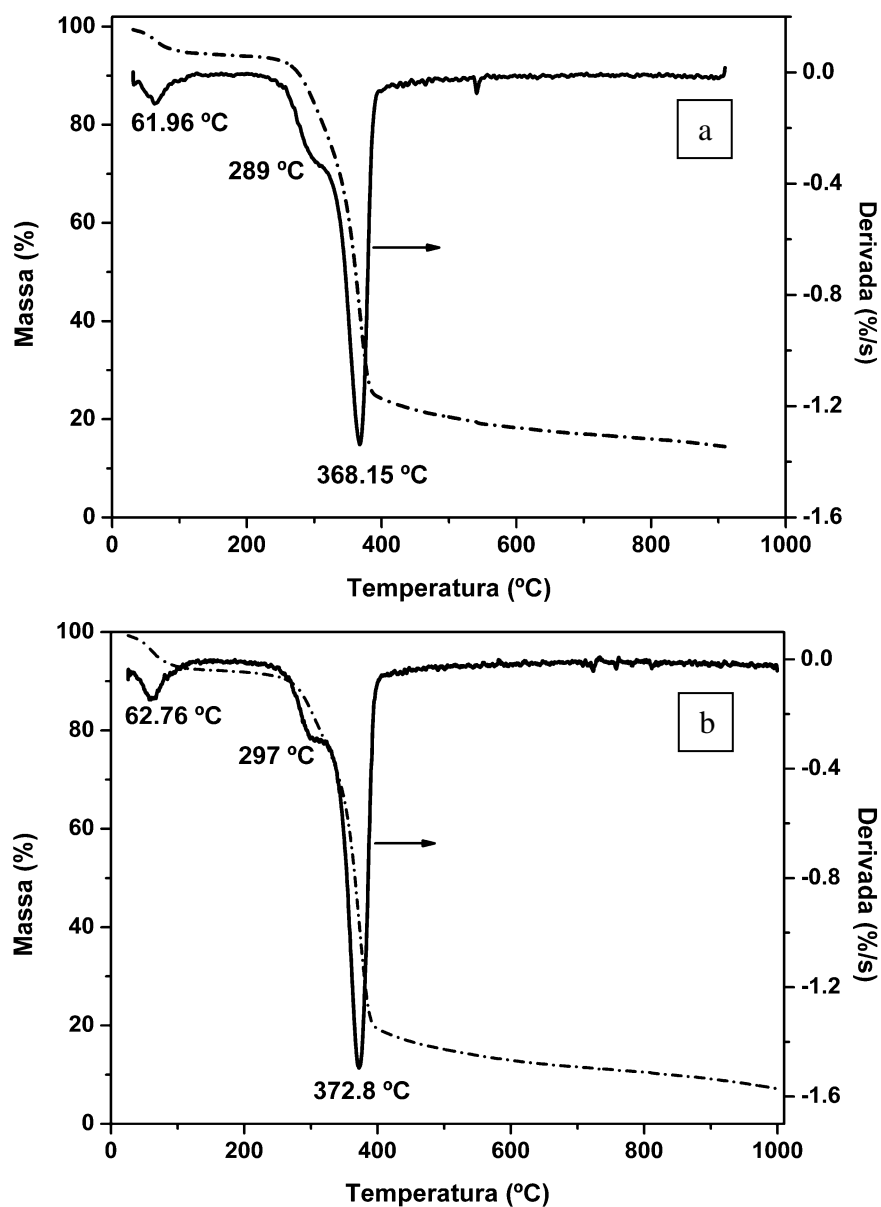


Figura 21. Termograma de TGA da fibra de ramie (a) *in natura* (FN) e (b) lavada (FL).

A perda de massa inicial observada entre 40 e 110 °C é atribuída à vaporização de água das fibras. A degradação da fibra de ramie inicia a altas temperaturas, mais precisamente a partir de 225 °C. Um segundo processo de perda de massa com máxima degradação em 289 °C (FN) e 297 °C (FL) está associado à decomposição dos constituintes amorfos (hemicelulose) enquanto que o terceiro (368,15 °C para FN e 372,8 °C para FL) corresponde à perda de massa promovida pela decomposição térmica da celulose presente na fibra. A decomposição da lignina ocorre lentamente em toda faixa de temperatura devido a sua complexa estrutura (BENINI, 2011; DE ROSA *et al.*, 2011).

O processo de lavagem promoveu um aumento na estabilidade térmica da fibra, pois houve deslocamento para maiores temperaturas dos picos de degradação de 289 °C para 297 °C e 368,15 °C para 372,8 °C. A remoção de resíduos pelo processo de lavagem pode ser verificada pelas diferenças do percentual de massa residual que permanecem a 800 °C (16% para as fibras naturais e 10,5% para as fibras lavadas).

Estudos anteriores mostraram que a lavagem com água destilada promoveu um aumento de 10 °C na temperatura de máxima degradação térmica da celulose presente na fibra lavada de curauá (SPINACÉ *et al.*, 2009). De acordo com Benini (2011), ao estudar fibras do bagaço de cana e da casca do coco verde, o aumento na estabilidade térmica está relacionado à remoção dos constituintes amorfos.

As Figuras 22.a e 22.b apresentam a micrografia para a fibra de vidro e a fibra de ramie, respectivamente.

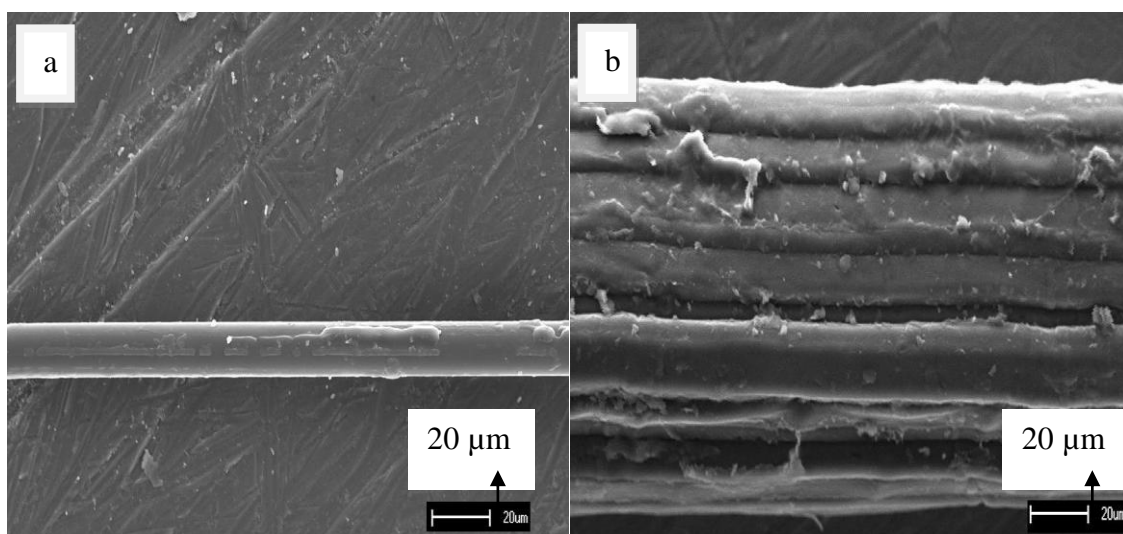


Figura 22. Micrografia (MEV) para a fibra (a) de vidro (b) de ramie *in natura* (x500)

Analisando a Figura 22.a, as fibras de ramie se apresentam como um feixe com múltiplos filamentos, os quais também são chamados de fibras elementares ou microfibrilas (ANGELINI, 2000; JOHN, 2008).

A Figura 23 apresenta fibras de ramie (a) *in natura* e (b) lavadas. As fibras lavadas apresentaram uma superfície com desagregação de filamentos, devido à remoção de substâncias amorfas.

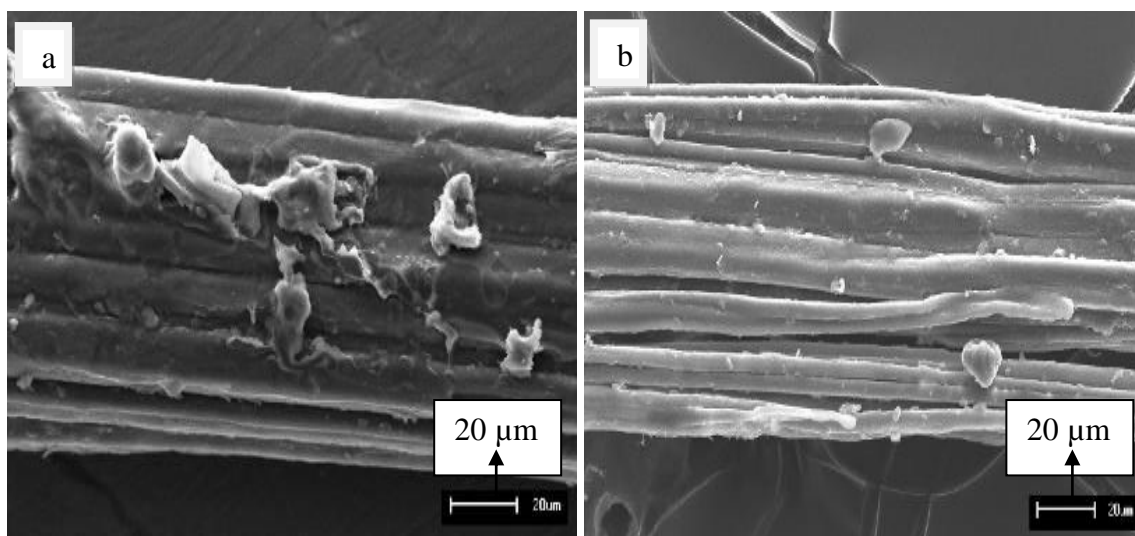


Figura 23. Micrografia (MEV) da fibra (a) *in natura* (x500) (b) lavada (x500).

A presença de sujidades e outros compostos na fibra *in natura* podem prejudicar a sua adesão na matriz poliéster. Para melhorar a interface entre a fibra natural e a matriz polimérica, com objetivo de se obter compósitos com melhor desempenho mecânico, as fibras de ramie foram lavadas.

Vieira (2008) estudou o tratamento das fibras de sisal e verificou que as fibras de sisal quando tratadas com hidróxido de sódio produziram compósitos com propriedades mecânicas inferiores as fibras não tratadas. Ainda, quando lavadas com água destilada produziram compósitos com propriedades mecânicas superiores à *in natura*. Pela micrografia (MEV), constatou-se que a lavagem com água destilada removeu compostos que podem prejudicar a adesão na fibra. Além da remoção de sujidades, conforme relatado por Silva (2010), o processo de lavagem com água, secagem e separação de fibras auxiliou também na desagregação dos filamentos, facilitando a molhabilidade das fibras.

O diâmetro médio observado na micrografia (MEV) para fibras *in natura* foi de $77,7 \pm 19,8 \mu\text{m}$, enquanto que para fibras lavadas foi de $69,5 \pm 19,6 \mu\text{m}$. As

microfibrilas apresentaram um diâmetro médio de $12 \pm 4 \mu\text{m}$. Desta forma, as fibras de ramie apresentaram valores que ficaram dentro da faixa encontrada na literatura: 18 – 80 μm (JAWAID, 2011), não apresentando redução do diâmetro pelo processo de lavagem com água destilada das fibras.

As fibras de vidro (Figura 24) se apresentaram na forma dispersa (24.a), e em maior parte na forma de feixes (24.b). A fibra de vidro apresentou um diâmetro médio de $12 \pm 2 \mu\text{m}$, já os feixes de fibras de vidro utilizados na preparação das mantas apresentaram largura de aproximadamente $310 \pm 90 \mu\text{m}$.

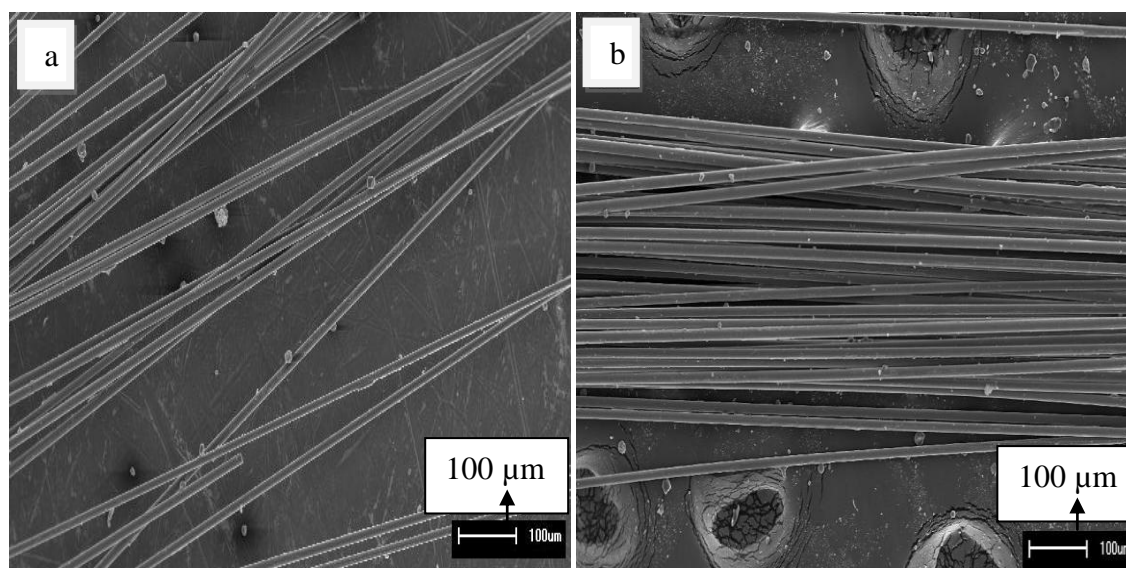


Figura 24. Micrografia (MEV) para a distribuição das fibras de vidro (a) dispersas (x100) (b) em feixes (x100)

Por meio da análise de DSC, na primeira corrida de aquecimento, percebe-se que o aumento de temperatura promoveu o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas e possibilitou a reação de sítios de reticulação residuais (SOBRINHO, 2005). Desta forma, a primeira corrida permite verificar o perfil exotérmico característico da reação de reticulação da resina poliéster devido à cura incompleta do sistema. A Figura 25 apresenta o resultado da análise de DSC para a resina líquida e para diferentes condições de cura e pós-cura.

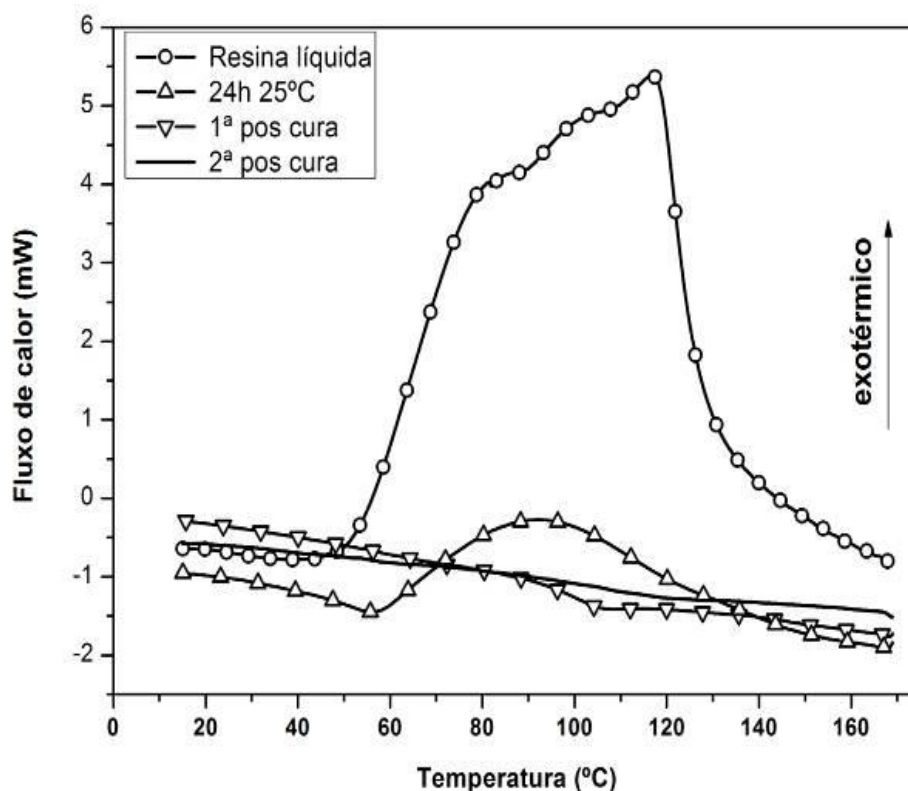


Figura 25. DSC para a resina líquida e para diferentes condições de cura e pós-cura.

De acordo com a Figura 25, na primeira corrida de aquecimento para a resina líquida a curva apresentou um perfil característico de reação exotérmica. A resina curada por 24 h a 25 °C apresentou o mesmo perfil característico, com menor intensidade, indicando uma possível reação de reticulação devido à cura incompleta do sistema. A primeira pós-cura apresentou uma inflexão e a cura completa para a resina ocorreu na segunda pós-cura.

O resultado dessa análise mostrou que, para a resina analisada após 24 h e 25 °C, a cura incompleta promoveu um sistema instável quimicamente, em virtude da presença de sítios de reticulação residuais. Já para a resina nas condições de pós-cura, por não apresentarem perfil de reação exotérmica, estas se apresentam curadas, onde a primeira pós-cura garante que nenhuma modificação química irá ocorrer e a segunda pós-cura elimina possíveis tensões mecânicas, validando assim as condições propostas pelos autores Bureau *et al.* (2001) e Delahaye *et al.* (1998) para a resina utilizada neste trabalho.

5.2 Caracterização Física e Mecânica dos Compósitos – Influência do Comprimento e Hibridização das Fibras

De acordo com estudos (VIEIRA, 2008; ORNAGHI Jr., 2009; SILVA, 2010), a escolha do melhor tamanho de fibra depende de alguns fatores, tais como: tipo de fibra, tamanho e distribuição da fibra no molde. Em experiência prévia, foi definida a faixa do comprimento das fibras: ficou impossibilitada a preparação das mantas em comprimentos inferiores a 25 mm pela dificuldade de cortar, pentear e separar as fibras; e em comprimentos que excedem 55 mm ficou evidenciada uma curvatura na fibra (*bending*) na preparação da manta. Como já reportado na literatura (JOSEP *et al.*, 1999) este fato causa redução no comprimento efetivo da fibra, com conseqüente queda nas propriedades mecânicas do compósito.

A fração de fibra de vidro incorporada variou de 0 a 75% (vol.). Não foi possível moldar compósitos com 100% de fibra de vidro no método escolhido para preparação das mantas, já que as fibras de vidro foram arrastadas pela resina durante o processamento.

Portanto, nesta primeira etapa, serão apresentados os resultados para os compósitos moldados nos comprimentos de fibras de 25, 35, 45 e 55 mm, variando-se as frações volumétricas de fibra de vidro (FV) e de fibra de ramie (FR) em (75:25) / (50:50) / (25:75) / (0:100) (FV:FR), mantendo-se o teor de fibra incorporado em 21% vol.

5.2.1 Ensaios Físicos: Densidade e Absorção de Água dos Compósitos

A Tabela 6 apresenta os valores de densidade para os compósitos com o teor final de reforço corrigido para 21% vol. (devido a variações na espessura final do compósito). Pode-se observar que houve um aumento da densidade com o aumento do percentual de fibra de vidro incorporado no reforço. Isso se deve ao fato da fibra de vidro apresentar densidade de 2,5 g/cm³, que é superior a densidade da fibra natural (1,49 g/cm³) e da resina (1,20 g/cm³).

Tabela 6. Valores de densidade para os compósitos (21% vol.).

Tamanho da fibra	(FV:FR)	Densidade (g/cm ³)	Tamanho da fibra	(FV:FR)	Densidade (g/cm ³)
25 mm	0:100	1,20 (±0,01)	45 mm	0:100	1,21 (±0,01)
	25:75	1,25 (±0,01)		25:75	1,28 (±0,01)
	50:50	1,32 (±0,03)		50:50	1,33 (±0,03)
	75:25	1,40 (±0,02)		75:25	1,41 (±0,02)
35 mm	0:100	1,16 (±0,01)	55 mm	0:100	1,16 (±0,01)
	25:75	1,27 (±0,01)		25:75	1,25 (±0,01)
	50:50	1,33 (±0,03)		50:50	1,33 (±0,01)
	75:25	1,39 (±0,02)		75:25	1,40 (±0,04)

Densidade (g/cm³) para a resina = 1,20 (±0,01)

De uma maneira geral, em relação ao comprimento da fibra não houve variação significativa na densidade dos compósitos, considerados os desvios. Dentre as frações de fibra de vidro e ramie estudadas, apenas os compósitos contendo 100% de fibra de ramie (0:100) apresentaram densidades inferiores para os compósitos com comprimentos de fibra de 35 e 55 mm. Conseqüentemente, estes compósitos apresentam um maior teor de vazios, quando comparados com aqueles contendo fibras com 25 e 45 mm de comprimento.

A Tabela 7 apresenta os valores da absorção de água para os compósitos e para a resina. A absorção de água nos compósitos aumentou rapidamente no estágio inicial (24h), e após atingiu um nível de saturação, na qual não houve mais aumento significativo na absorção de água com o passar do tempo.

A absorção de água em um compósito fibroso é dependente da temperatura, do teor e orientação da fibra, da permeabilidade da fibra, da proteção superficial, da área de exposição superficial, da difusividade, do teor de vazios e também do caráter hidrofílico de seus constituintes. Em um compósito, uma pequena quantidade de água absorvida já é o suficiente para alterar as propriedades mecânicas dos mesmos (SREEKUMAR et al., 2007).

Analisando a Tabela 7, verificou-se que houve uma redução nos valores de absorção de água com o aumento do percentual de fibra de vidro incorporado no reforço. Isso é devido a este tipo de fibra absorver uma menor quantidade de água do que a fibra natural por possuir um caráter mais hidrofóbico (JAWAID *et al.*, 2011). Desta forma, pode-se dizer que o processo de hibridização foi efetivo no sentido de diminuir a absorção de água do compósito com fibra natural.

Tabela 7. Valores de absorção de água para os compósitos (21% vol.).

Tamanho da fibra	(FV:FR)	Absorção de água 24 h (%)	Absorção de água na saturação (%) (672 horas)
25 mm	0:100	1,39 ($\pm 0,31$)	3,91 ($\pm 0,90$)
	25:75	1,33 ($\pm 0,62$)	3,64 ($\pm 1,42$)
	50:50	1,11 ($\pm 0,36$)	2,76 ($\pm 0,67$)
	75:25	0,64 ($\pm 0,06$)	1,69 ($\pm 0,16$)
35 mm	0:100	5,01 ($\pm 0,11$)	8,08 ($\pm 0,19$)
	25:75	3,60 ($\pm 1,38$)	6,49 ($\pm 1,30$)
	50:50	2,17 ($\pm 0,56$)	4,03 ($\pm 0,80$)
	75:25	2,16 ($\pm 0,25$)	3,30 ($\pm 0,39$)
45 mm	0:100	1,38 ($\pm 0,47$)	3,46 ($\pm 0,36$)
	25:75	1,08 ($\pm 0,39$)	2,87 ($\pm 0,89$)
	50:50	0,68 ($\pm 0,28$)	2,04 ($\pm 0,58$)
	75:25	0,55 ($\pm 0,26$)	1,41 ($\pm 0,51$)
55 mm	0:100	3,01 ($\pm 0,55$)	5,58 ($\pm 0,92$)
	25:75	2,62 ($\pm 0,95$)	5,53 ($\pm 1,97$)
	50:50	2,80 ($\pm 0,80$)	4,68 ($\pm 1,29$)
	75:25	2,43 ($\pm 0,38$)	3,51 ($\pm 0,65$)

Absorção de água para a resina a 24 h (%) = 0,19 ($\pm 0,03$) e na saturação (%) = 0,64 ($\pm 0,06$)

Em relação à resina, a quantidade de água absorvida é baixa, devido à rede de ligações cruzadas formadas após a cura. De acordo com Sreekumar *et al.* (2007), a resina absorve uma quantidade de água pela presença de micro *cracks*, vazios e também pelo caráter hidrofílico da resina poliéster.

Não houve uma tendência em relação ao comprimento da fibra. O que se pode perceber é um aumento significativo nos valores de absorção de água para os compósitos com 35 e 55 mm de comprimento, em relação àqueles com 25 e 45 mm. Isto pode ser justificado por uma maior presença de vazios e, devido à distribuição das fibras serem aleatórias, os compósitos podem apresentar uma maior exposição de fibra natural na superfície. De acordo com Costa *et al.* (2001), um fato significativo é que os vazios favorecem a absorção de água pela matriz polimérica, implicando em um aumento potencial dos vazios pré-existent.

A Figura 26 apresenta a micrografia por MO para os compósitos (0:100) e (50:50) nos diferentes tamanhos. De acordo com a Figura 26, pode-se verificar uma maior presença de vazios para os compósitos contendo fibras com comprimento de 35 mm (26.b) e 55 mm (26.d). Os compósitos contendo fibras de 25 mm e 45 mm ocasionalmente apresentaram vazios, conforme mostrado nas Figuras 26.a e 26.c, respectivamente.

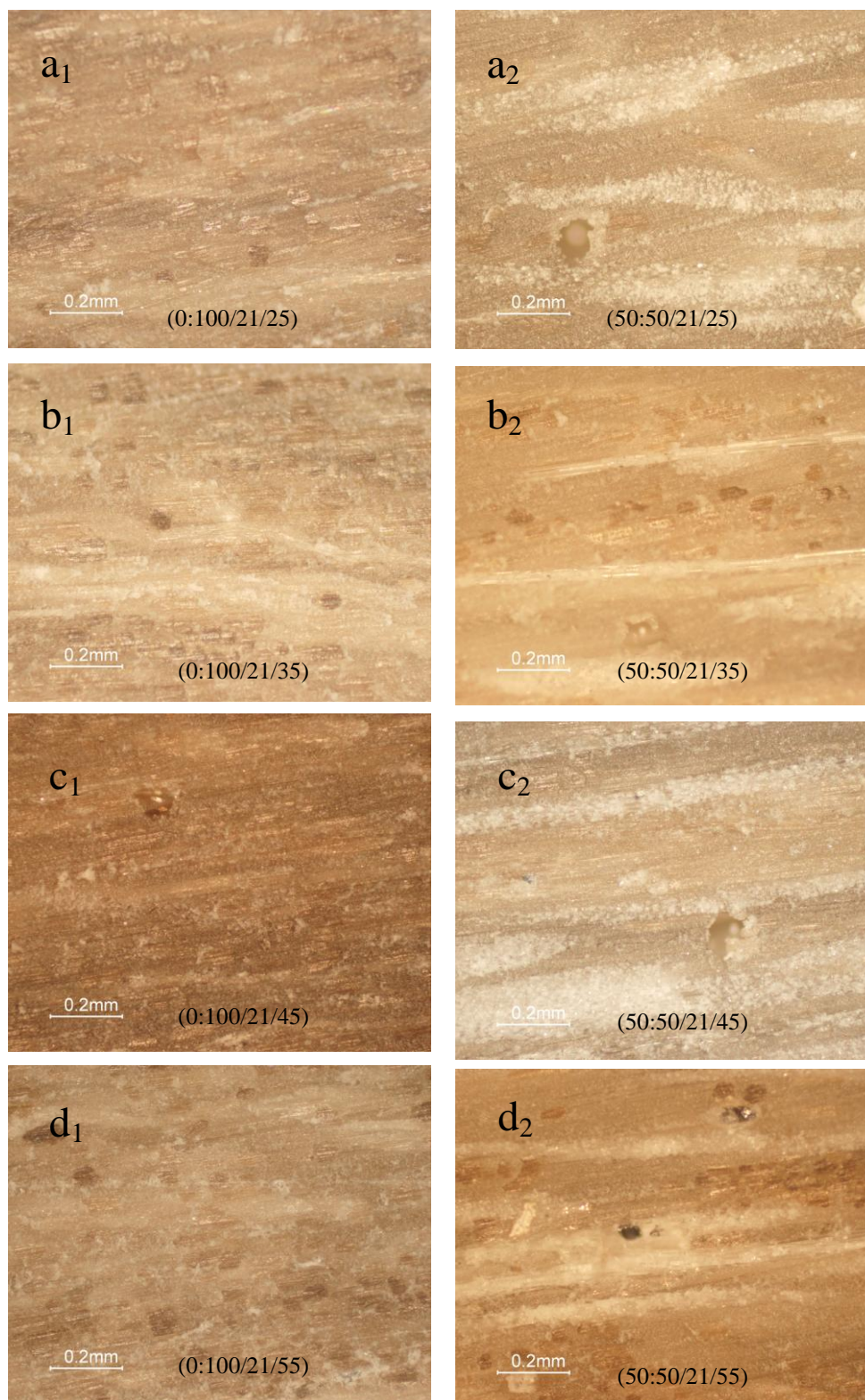


Figura 26. Micrografia (MO) dos compósitos (0:100) e (50:50) após ensaio de absorção de água em diferentes tamanhos (a) 25 mm (b) 35 mm (c) 45 mm e (d) 55 mm.

Outro fator que justifica as diferenças de valores para os diferentes comprimentos é o fato da distribuição das fibras serem realizadas de forma aleatória, e isto permite uma maior heterogeneidade das camadas mais externas do compósito. Da

Silva *et al.* (2008) estudaram a influência da absorção de água em compósitos laminados híbridos vidro/curauá (LH), laminados com fibra natural (LC) e com fibra sintética (LV), em matriz de resina poliéster. Os autores concluíram que o processo de hibridização diminuiu a absorção de água na saturação de 3,4% para 2,2%, se comparado ao compósito contendo apenas fibra natural (LC), e atentou ao fato de que a configuração adotada para o compósito híbrido teve papel fundamental no mecanismo de absorção. Isso ocorreu pela utilização de fibra de vidro nas camadas externas, que atuaram como barreira de proteção às camadas internas de fibra de curauá, diminuindo a absorção de água como um todo.

5.2.2 Ensaio Mecânicos: Resistência à Flexão, ao Impacto e ao Cisalhamento Interlaminar

Os principais parâmetros que afetam as propriedades mecânicas dos compósitos são: comprimento, proporção e orientação da fibra e adesão interfacial entre fibra e matriz (VENKATESHWARAN *et al.*, 2012). Neste item, será discutida a influência do comprimento, assim como das diferentes frações de fibra de vidro nas propriedades mecânicas (flexão, impacto e *Short Beam*) da resina e dos compósitos estudados.

A Figura 27 mostra os resultados para a resistência à flexão dos compósitos e da resina em função do comprimento e da fração de fibra. Todos os compósitos apresentaram maior resistência à flexão quando comparados com a resina. O valor de resistência à flexão encontrado para a resina pura foi de 36.4 ± 5 MPa. Com a incorporação de fibra de ramie (0:100/20/45), a resistência à flexão aumentou em aproximadamente 57%. Também foi observado um aumento na resistência à flexão com o aumento da fração volumétrica de fibra de vidro.

Dados da literatura apresentados na Tabela 3 (seção 3.1) forneceram valores de resistência à tração (2000-3500 MPa e 500-880 MPa) e de módulo de Young (70 GPa e 44 GPa) para as fibras de vidro-E e ramie, respectivamente. A partir destes valores, conclui-se que o aumento na resistência à flexão com o aumento da fração de fibra de vidro foi devido a uma maior resistência e rigidez características desta fibra, em comparação com a de ramie. É importante mencionar que, no teste de flexão em três pontos, ocorrem falhas por cisalhamento e *bending* (curvatura). Desta forma, aumentando a fração de fibra de vidro, a resistência à flexão é melhorada devido ao aumento da resistência ao cisalhamento (MISHRA *et al.*, 2003).

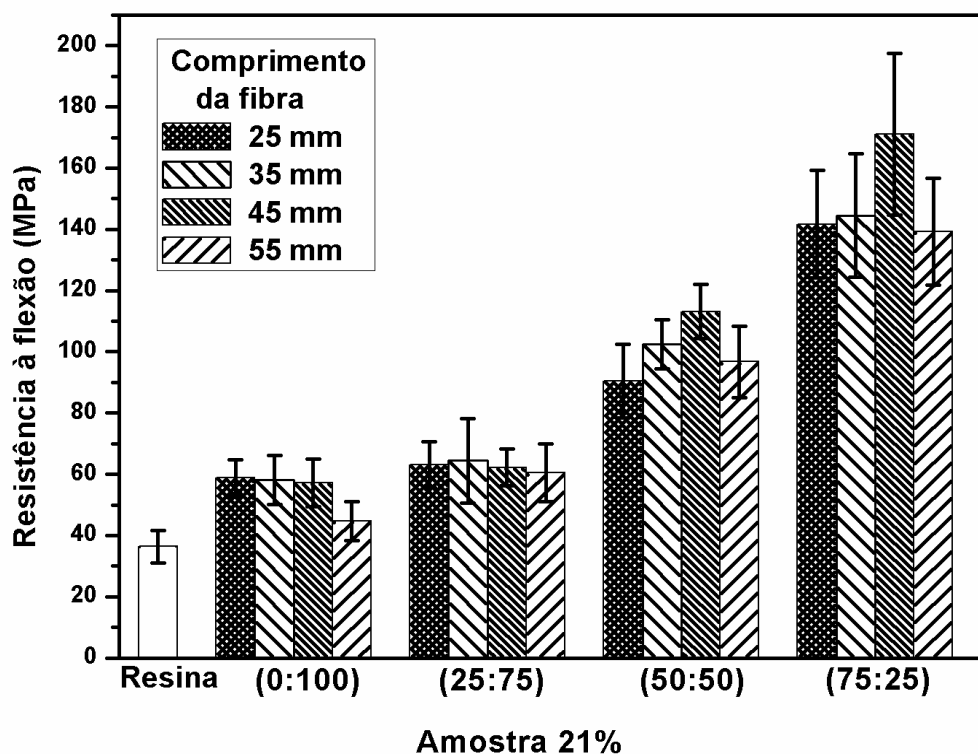


Figura 27. Resultados para a resistência à flexão dos compósitos e da resina.

Em relação ao comprimento, não houve influência significativa nos valores de resistência à flexão para os compósitos 0:100 e 25:75. O comprimento de 45 mm apresentou melhor desempenho para as frações de 50:50 e 75:25. Os menores valores encontrados para os compósitos contendo fibras com 55 mm de comprimento podem ter ocorrido pela dificuldade de distribuição e homogeneização das fibras no molde, conforme já relatado anteriormente por Joseph *et al.* (1999), ao estudar compósitos de matriz poliéster reforçada com fibras curtas de sisal.

Para os compósitos contendo 100% de fibra de vidro, não foi possível realizar a moldagem das placas, conforme já descrito na metodologia, pois as fibras de vidro foram arrastadas pela resina durante o processamento. Ornaghi Jr. *et al.* (2011) estudaram compósitos híbridos contendo fibra de vidro e curauá pelo método de compressão, e obtiveram valores de $175 \pm 15,6$ MPa para os compósitos contendo 75% de fibra de vidro e $194 \pm 25,1$ MPa para os compósitos contendo 100% de fibra de vidro. Com base em estudos anteriores, pode-se supor que os compósitos contendo 100% de fibra de vidro teriam valores de resistência à flexão superiores, mas próximos aos compósitos (75:25).

A Tabela 8 apresenta os valores para o módulo elástico e alongamento na ruptura para os compósitos com 21% de reforço e para a resina. Pode-se observar que

houve um aumento no módulo com o aumento da fração de fibra de vidro incorporada, pelo fato da fibra de vidro apresentar maior módulo (maior rigidez) do que a fibra de ramie.

A mesma tendência foi encontrada para o alongamento na ruptura, ao contrário do que se esperava, uma vez que, de acordo com Joseph *et al.* (1999), o aumento do alongamento é um indicativo de uma redução da rigidez da matriz com a incorporação de fibra. A resina apresentou um valor de 1,8% de alongamento na ruptura, enquanto que para os compósitos, o valor do alongamento iniciou-se em torno de 1,5% para aqueles contendo 100% de fibra de ramie, e foram aumentando até aproximadamente 2,8% para os compósitos (75:25). Estes valores seguem a tendência encontrada para o alongamento na ruptura da fibra de vidro, que é de 2,5%, e para a fibra de ramie, que fica na faixa de 1,2% a 2% (Tabela 3, seção 3.1).

Tabela 8. Valores de módulo elástico e alongamento para os compósitos (21% vol.).

Tamanho da fibra	(FV:FR)	Módulo elástico (MPa)	Desvio	Alongamento na deformação máxima (%)	Desvio
25 mm	0:100	5580	375	1,5	0,1
	25:75	6455	553	1,2	0,1
	50:50	6999	670	2,0	0,5
	75:25	8725	656	2,6	0,4
35 mm	0:100	3250	345	1,4	0,2
	25:75	5220	655	2,1	0,4
	50:50	6739	265	2,1	0,8
	75:25	7131	426	2,9	0,4
45 mm	0:100	3925	350	1,9	0,1
	25:75	6050	425	1,9	0,5
	50:50	7161	335	2,3	0,2
	75:25	8852	528	2,8	0,2
55 mm	0:100	4501	535	1,4	0,3
	25:75	7456	416	1,6	0,5
	50:50	5503	288	2,9	0,4
	75:25	7147	252	2,7	0,6

Módulo elástico (MPa) e alongamento (%) para a resina = 3701 ± 88 e $1,8 \pm 0,4$

Não houve uma tendência em relação ao comprimento da fibra, tanto nos valores de módulo elástico quanto no alongamento na ruptura.

A Figura 28 apresenta o efeito das diferentes frações de fibra de vidro e ramie, em diferentes comprimentos, na resistência ao impacto. As propriedades de impacto de

materiais compósitos estão diretamente relacionados a sua resistência global, que é altamente influenciada pela natureza dos seus materiais constituintes, interface fibra-matriz, construção e geometria dos compósitos, e as condições do ensaio (JAWAID *et al.*, 2010).

De acordo com a Figura 28, todos os compósitos mostraram valores de resistência ao impacto consideravelmente maiores quando comparados com a resina. A resistência ao impacto obtida para a resina foi de $48,6 \pm 6$ MPa. Com a incorporação da fibra de ramie (0:100/21/45) a resistência aumentou em aproximadamente 309%.

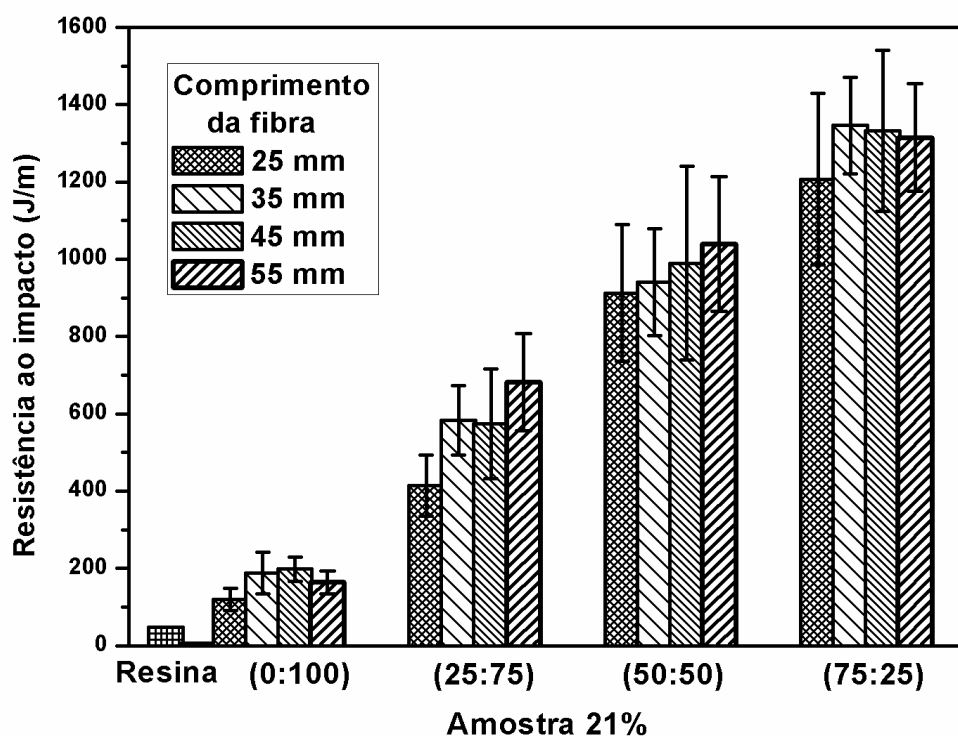


Figura 28. Resultados para a resistência ao impacto dos compósitos e da resina.

O importante papel das fibras na resistência ao impacto pode ser explicado basicamente pela interação das fibras com a matriz na formação de trincas, atuando como um agente de transferência de tensão (MISHRA, 2003). Em um compósito, a carga é transferida através de cisalhamento, e quando a força de cisalhamento excede a força de interação fibra-matriz, a fibra se solta da matriz. A fratura da fibra foi predominante quando o nível de tensão exceder a tensão da fibra ocasionado um arrancamento das mesmas da matriz (*pull out*) (VELMURUGAN & MANIKANDAN, 2007).

Além disso, a resistência ao impacto aumentou com o aumento da fração de fibra de vidro incorporada. Para o compósito 50:50/21/45, a resistência aumentou em

80,2% em comparação com o compósito 25:75/21/45. Para o compósito 75:25/21/45, houve um aumento de 142,6% em comparação com o compósito 25:75/21/45.

A adesão da fibra na matriz desempenha um importante papel na resistência ao impacto dos compósitos, e este aumento pode ser atribuído a dissipação de energia na interface a fim de separar as fibras na matriz. O mecanismo é mais proeminente na interface fibra de vidro/poliéster em comparação com ramie/poliéster, por isso houve um aumento na resistência ao impacto com o aumento da fração de fibra de vidro, conforme já verificado anteriormente por Ornaghi *et al.* (2010).

Foi relatado por Angrizani *et al.* (2006) um aumento na resistência ao impacto com o aumento do comprimento da fibra, devido à maior dissipação de energia ao longo do comprimento da fibra e conseqüentemente, maior absorção de energia é alcançada. Conforme mostrado na Figura 28, considerando os desvios, esta tendência não se mostrou significativa para todas as frações de vidro/ramie.

Os valores para a resistência *Short Beam* dos compósitos em função do comprimento e da fração de fibra foram calculados levando-se em consideração os cuidados para se evitar falhas não válidas para cisalhamento, como por exemplo, de flexão. Para isso, foram descartadas as curvas que não seguissem o comportamento já descrito na seção 3.5 por Selmi *et al.* (2012). Exemplos de curvas selecionadas estão ilustrados na Figura 29.

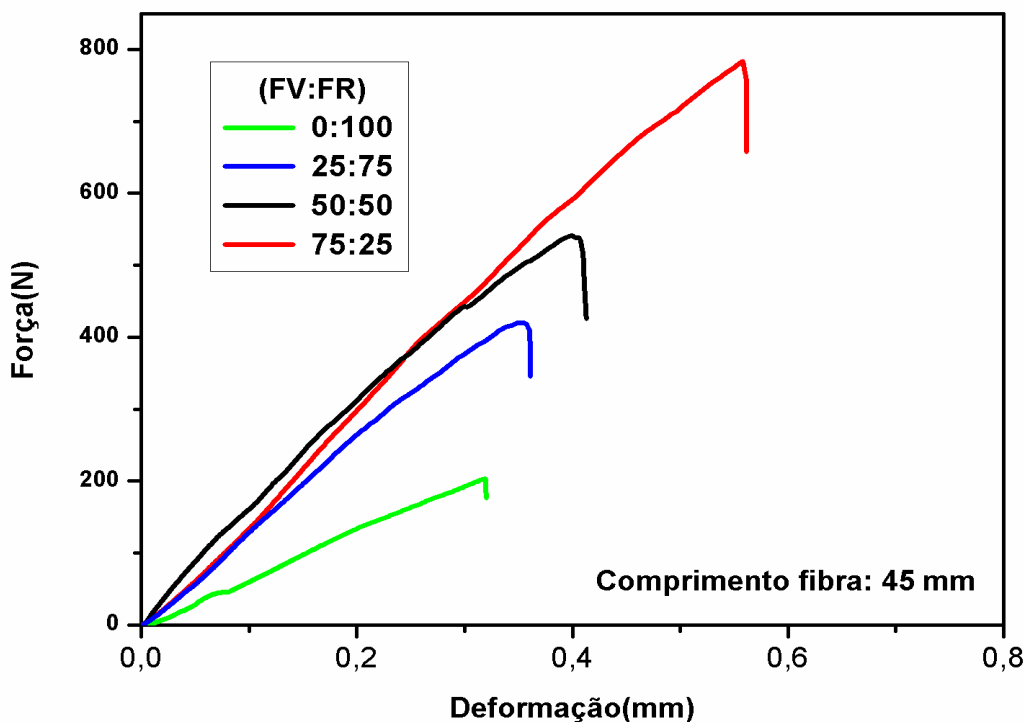


Figura 29. Curvas representativas do ensaio *Short Beam* dos compósitos contendo 21% vol. de fibras.

A Figura 30 ilustra diferentes tipos de falhas identificadas nas amostras depois de realizado o ensaio *Short Beam*.

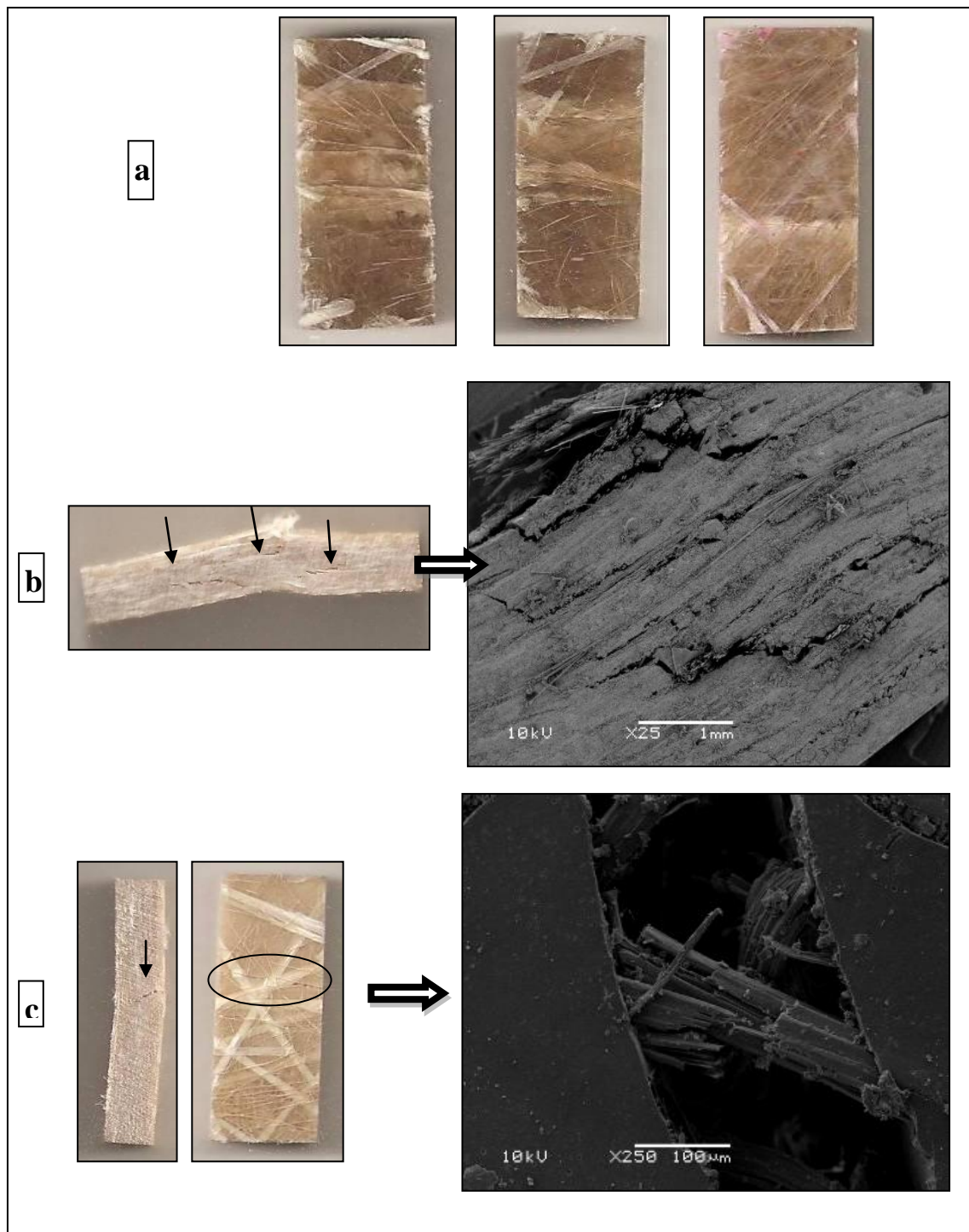


Figura 30. Tipos de falhas identificadas nas amostras após realizado ensaio *Short Beam* dos compósitos a) (75:25/21/45); b) (75:25/21/35); c) (25:75/21/55).

A Figura 30.a apresenta três corpos de prova do compósito (75:25/21/45), cuja aparência macroscópica é sem brilho e esbranquiçada, e de acordo com Paiva *et*

al.(2007), é característica da falha em cisalhamento. A Figura 30.b apresenta a figura de uma amostra do compósito (75:25/21/35), cuja falha de fratura ao cisalhamento interlaminar pode ser melhor visualizada na micrografia por MEV, onde visualiza-se fendas transversais ao carregamento. A Figura 30.c mostra uma amostra do compósito (25:75/21/55), onde uma fissura na matriz com ruptura de fibras pode ser observado, e com fenda paralela ao sentido do carregamento. Como a curva para o corpo de prova apresentou características do ensaio de flexão, esta amostra foi eliminada e não foi considerada.

A Figura 31 apresenta os resultados da resistência *Short Beam* dos compósitos em função do comprimento e da fração de fibra. Em relação a influência da fração de fibra incorporada, houve um aumento na resistência ao cisalhamento interlaminar com o aumento da fração de fibra de vidro. A resistência ao cisalhamento interlaminar, de acordo com Ahmed & Vijayarangan (2008) depende primeiramente das propriedades da matriz e da resistência interfacial fibra-matriz. Portanto, este aumento pode ser justificado pela melhor resistência interfacial da fibra de vidro/poliéster do que da fibra de ramie/poliéster.

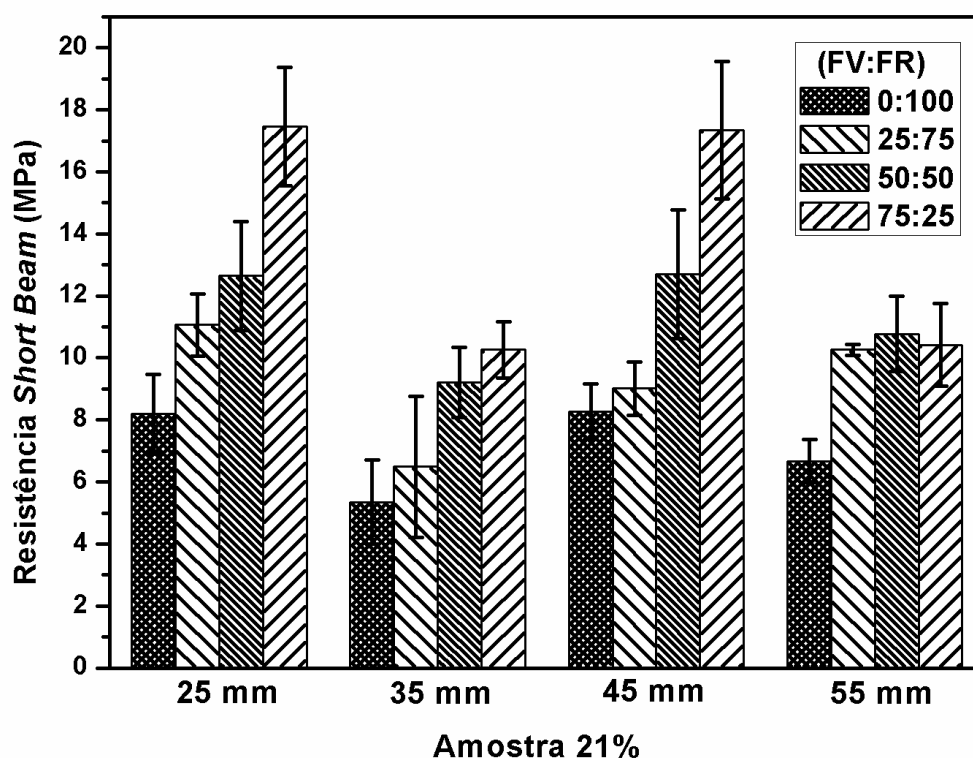


Figura 31. Resultados para a resistência *Short Beam* dos compósitos contendo 21% vol. de fibras.

De acordo com estudos realizados por Silva (2010) em compósitos com resina poliéster e fibras de curauá, a resistência *Short Beam* se mostrou independente do

comprimento das fibras na faixa analisada (10 a 50 mm). Considerando que o comprimento do corpo de prova utilizado para o ensaio foi de 24 mm, e os menores tamanhos de fibras foram de 25 mm de comprimento, pode-se esperar que não ocorram variações significativas na resistência *Short Beam* dos compósitos estudados. De acordo com a Figura 32, os compósitos contendo 35 e 55 mm apresentaram valores inferiores aqueles contendo 25 e 45 mm de comprimento.

Sabe-se que este ensaio, além de caracterizar a resistência à falha interlaminar de compósitos poliméricos reforçados com fibras (FAN *et al.* 2008; SELMI *et al.* 2012), tem a vantagem de fornecer uma estimativa da qualidade da moldagem, já que a influência do teor de vazios, cuja presença no compósito pode comprometer suas propriedades mecânicas, é bastante pronunciada na resistência ao cisalhamento interlaminar (SILVA, 2010). Portanto, a partir deste ensaio, pode-se visualizar um comprometimento na resistência ao cisalhamento das placas moldadas nos comprimentos de 35 e 55 mm, provavelmente por uma maior influência do teor de vazios.

Estudos mostraram que existe uma influência entre o teor de vazios e ILSS. Judd e Wright apud John & Brown (1998) mostraram que, para uma variedade de resinas e fibras, o aumento em 1% no teor de vazios repercutiu em uma queda de 7% no ILSS e este comportamento se mostrou linear até um total de 4% de teor de vazios.

Este mesmo comportamento foi observado anteriormente nos ensaios físicos de absorção de água, em que ocorreu um aumento significativo nos valores de absorção para os compósitos contendo 35 e 55 mm, pelo teor de vazios ter sido mais pronunciados nestes tamanhos (Figura 26), e pela maior exposição da fibra natural na superfície do compósito.

Para os compósitos híbridos contendo 55 mm de comprimento, não houve aumento da resistência interlaminar. Além do teor de vazios ter influenciado, outra situação a se considerar é a distribuição das fibras, que foram realizadas de forma aleatória, fazendo com que determinadas áreas do compósito fiquem com concentrações diferentes de fibra natural/fibra de vidro do que o previsto. Considerando que o corpo de prova e a área de contato com o carregamento são pequenas, isso também pode ter influenciado na variação de valores e elevados desvios apresentados em alguns casos.

5.3 Caracterização Física e Mecânica dos Compósitos – Influência do Teor de Fibra

Na segunda etapa, serão apresentados os resultados para os compósitos moldados nos teores corrigidos de 10, 21 e 31% em volume de reforço, variando-se as frações volumétricas de fibra de vidro (FV) e de fibra natural (FN) em 75:25 / 50:50 / 25:75 / 0:100 (FV:FN) e mantendo-se o comprimento da fibra em 45 mm.

5.3.1 Ensaios Físicos: Densidade e Absorção de Água dos Compósitos

A Tabela 9 apresenta os valores de densidade para os compósitos com 45 mm de comprimento, variando-se o teor de fibra incorporado (10, 21 e 31%).

Tabela 9. Valores de densidade para os compósitos com 45 mm de comprimento.

Teor de fibra	(FV:FR)	Densidade (g/cm ³)
10%	0:100	1,19 (±0,01)
	25:75	1,23 (±0,01)
	50:50	1,25 (±0,02)
	75:25	1,29 (±0,02)
21%	0:100	1,21 (±0,01)
	25:75	1,28 (±0,01)
	50:50	1,33 (±0,03)
	75:25	1,41 (±0,02)
31%	0:100	1,21 (±0,01)
	25:75	1,30 (±0,02)
	50:50	1,38 (±0,03)
	75:25	1,52 (±0,03)
Densidade (g/cm ³) para a resina =		1,20 (±0,01)

Pode-se observar que manteve-se a mesma tendência de aumento na densidade com o aumento do percentual de fibra de vidro para os teores de reforço de 10% e 31%. Isso ocorre pelo fato da fibra de vidro apresentar densidade (2,5 g/cm³) superior à densidade da fibra natural (1,49 g/cm³) e da resina (1,20 g/cm³), conforme já discutido na seção 5.2.1.

Ao se analisar os compósitos (0:100) / (25:75) / (50:50) e (75:25), individualmente, nos diferentes teores, percebe-se que, conforme aumenta a fração de fibra de vidro, a densidade aumenta de forma mais considerável com o aumento do teor

de reforço. Isso ocorre pelo fato de se ter um percentual maior de fibra de vidro, com maior densidade ($2,5 \text{ g/cm}^3$), sendo incorporado ao compósito.

A Figura 32 mostra os resultados para a absorção de água para os compósitos com 45 mm de comprimento nos diferentes teores de fibra.

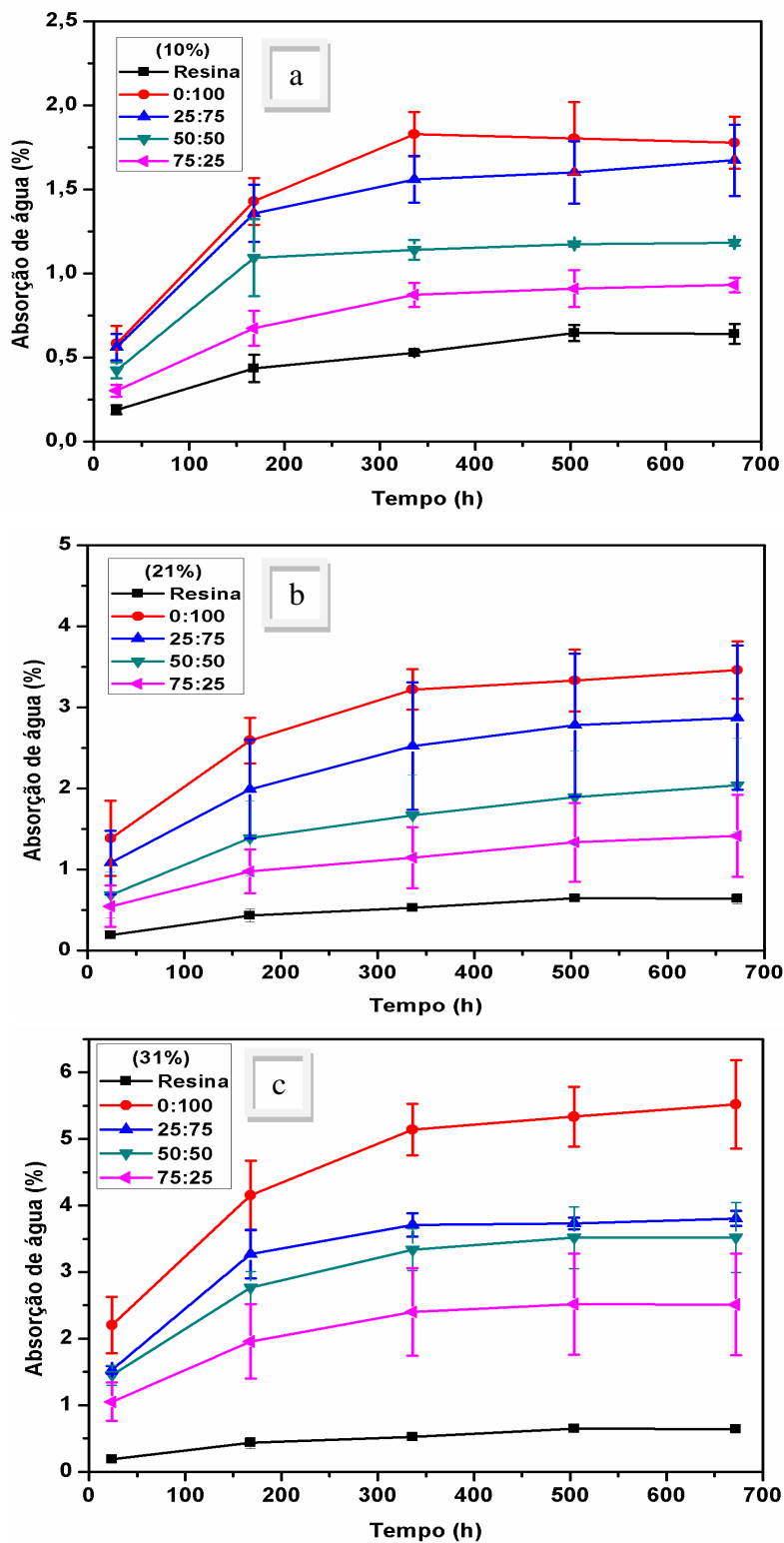


Figura 32. Dados de absorção de água para os compósitos com 45 mm de comprimento a) a 10% b) a 21% e c) a 31%.

Pode-se observar que se manteve a mesma tendência de redução nos valores de absorção de água com o aumento do percentual de fibra de vidro incorporado para os teores de 10% e 31%. Isso ocorreu pelo fato da fibra de vidro absorver uma menor quantidade de água do que a fibra natural, conforme já discutido na seção 5.2.1.

Analisando individualmente os compósitos (0:100) / (25:75) / (50:50) e (75:25), nos diferentes teores de fibras, houve um aumento nos valores da absorção de água com o aumento do teor de reforço incorporado. Isso ocorreu devido ao aumento do número de fibras com caráter hidrofílico no compósito, conforme já relatado anteriormente por Jawaid *et al.* (2011).

5.3.2 Ensaios Mecânicos: Resistência à Flexão, ao Impacto e ao Cisalhamento Interlaminar

A resistência à flexão dos compósitos híbridos em função do teor e fração de fibra é apresentada na Figura 33. Em relação à fração de fibra, conforme já discutido no item 5.2.3, para todos os teores houve um aumento da resistência à flexão com o aumento da fração de fibra de vidro.

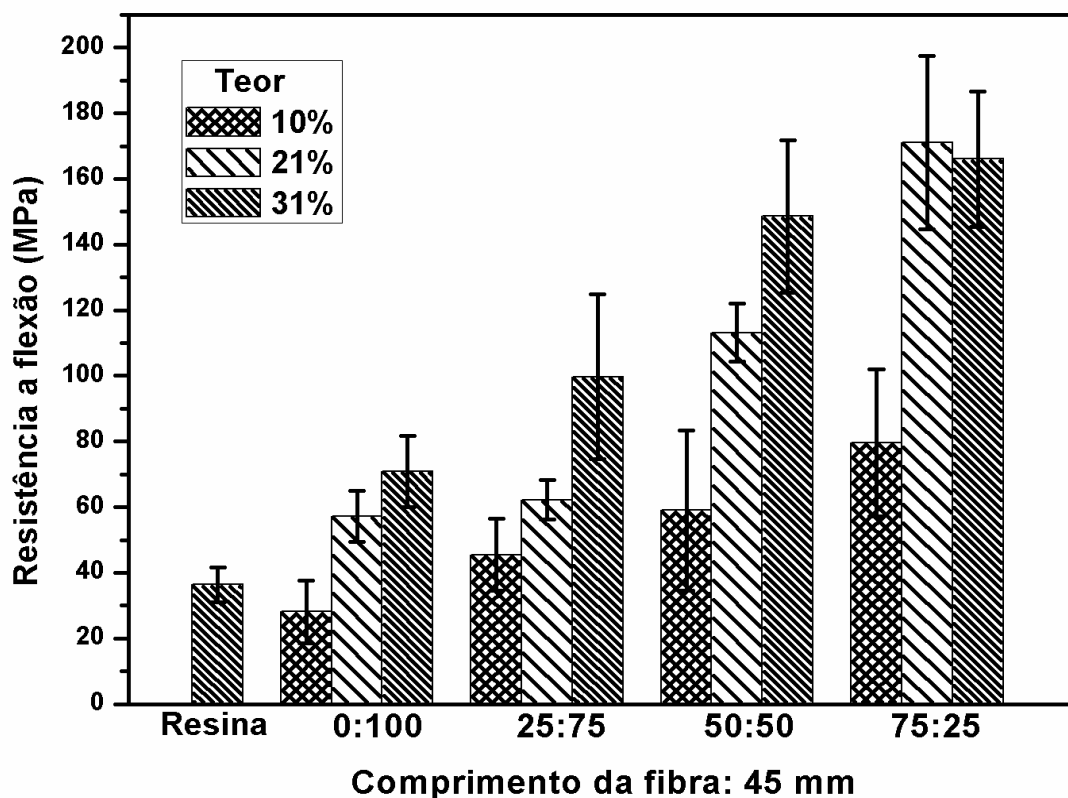


Figura 33. Resultados para a resistência à flexão para os compósitos (45 mm de comprimento) e para a resina.

Analisando o teor de reforço de 10% e considerando os desvios, pode-se dizer que apenas o compósito 75:25/10/45 apresentou todos os valores de resistência à flexão obtidos superiores aos encontrados para a resina. De acordo com Joseph *et al.* (1999), a baixos teores, a matriz não é ancorada suficientemente pelas fibras e deformações locais elevadas ocorrem na matriz a baixas tensões, o que faz com que a ligação fibra-matriz se rompa e a matriz seja diluída por fibras não reforçadas e arrancadas da matriz.

A partir de 21% de reforço, todos os valores de resistência à flexão são superiores à resina. Os maiores valores para a resistência à flexão ocorreram no teor de reforço de 31%. A adição de fibra de ramie ocasionou um aumento na resistência à flexão de 105% para o compósito 0:100/31/45, e de 390% para o compósito 75:25/31/45, quando comparados com a resina pura.

O efeito do teor de fibras no módulo elástico seguiu a mesma tendência apresentada para a resistência à flexão. Um máximo no módulo foi encontrado para os compósitos contendo 31% de volume, de acordo com dados apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de módulo elástico e alongamento para os compósitos (45 mm de comprimento).

Teor de fibra (45 mm)	(FV:FR)	Módulo elástico (MPa)	Desvio	Alongamento na deformação máxima (%)	Desvio
10%	0:100	3824	342	0,8	0,3
	25:75	4554	431	1,2	0,5
	50:50	4883	355	1,5	0,7
	75:25	5818	690	2,0	0,5
21%	0:100	3925	350	1,9	0,1
	25:75	6050	425	1,9	0,5
	50:50	7161	335	2,3	0,2
	75:25	8852	528	2,8	0,2
31%	0:100	6592	740	1,3	0,3
	25:75	8392	955	1,6	0,6
	50:50	10434	1022	2,3	0,2
	75:25	11150	1429	2,1	0,4

Módulo elástico (MPa) e alongamento (%) para a resina = 3701 ± 88 e $1,8 \pm 0,4$

Sangthong *et al.* (2009) estudou a influência do teor de fibra de sisal em matriz poliéster insaturada e observou também um aumento na resistência à flexão e no módulo elástico com até 30% de reforço incorporado. Para os compósitos com mais de 30% de reforço, as propriedades começam a decair. De acordo com os autores, em

maiores teores de fibra incorporados à matriz, é mais difícil para a resina penetrar entre as fibras, dificultando o molhamento das fibras, reduzindo assim a eficiência na transferência de tensão na interface fibra-matriz.

Nos compósitos estudados, o teor máximo em volume incorporado no molde foi de 31%. Acima deste teor, ficou impossibilitada a moldagem das placas pelo processo de RTM disponível em nosso laboratório. Isso se deve pela dificuldade na permeabilidade da resina devido ao alto teor de fibra incorporada, onde a maior dificuldade encontrada foi para os compósitos contendo 100% de fibra de ramie.

Houve um aumento nos valores do alongamento na ruptura de 10% para 21% de reforço. Embora a resistência à flexão e o módulo elástico tenham aumentado consideravelmente no teor de 31%, os valores para o alongamento na ruptura se mantiveram iguais ou diminuíram quando o teor de reforço passou de 21 para 31% de fibra incorporada. Joseph *et al.* (1999) estudou compósitos poliéster/sisal e, ao avaliar o efeito do teor de fibra nas propriedades mecânicas, verificou que o alongamento na ruptura aumentou com o aumento do teor de fibras, o que é tido como um indicativo de uma redução na rigidez da matriz com a adição de fibras naturais. E a partir de determinado teor, a tendência é de começar a diminuir, pela maior interação entre fibras, ou seja, maior contato fibra-fibra.

A Figura 34 mostra os resultados da resistência ao impacto dos compósitos híbridos em função do teor e da fração de fibra.

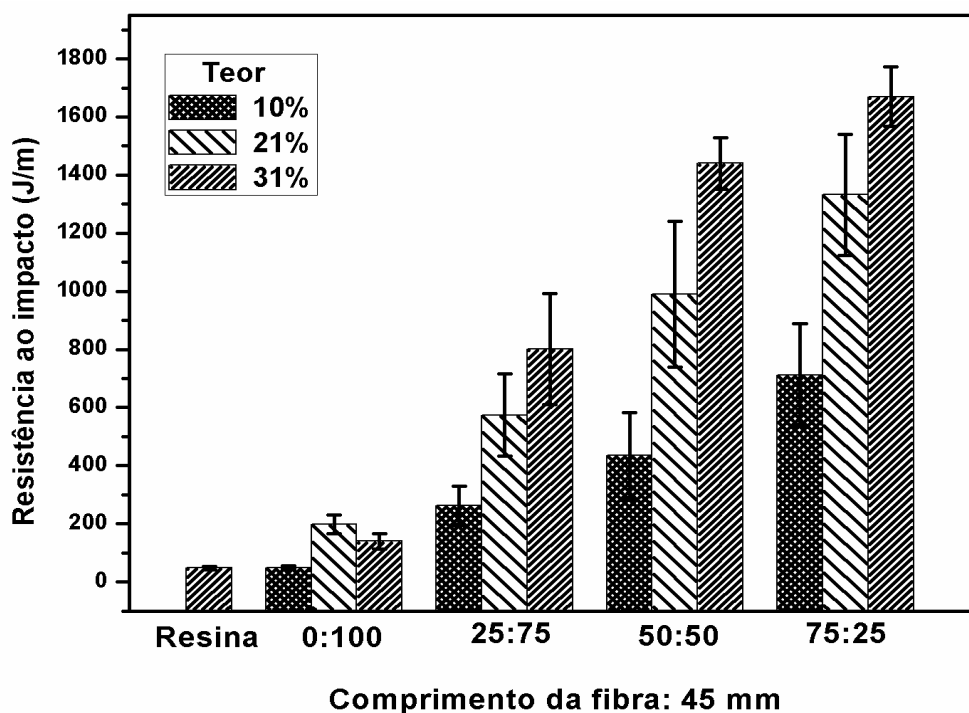


Figura 34. Resultados para a resistência ao impacto para os compósitos (45 mm) e para a resina.

Em relação à fração de fibra, conforme já discutido no item 5.2.3, para todos os teores houve um aumento da resistência ao impacto com o aumento da fração de fibra de vidro.

Houve um aumento da resistência ao impacto com o aumento do teor de fibra incorporado, que foi mais pronunciado de 10 para 21%, do que de 21 para 31%. Por exemplo, o compósito 50:50/21/45 teve um aumento de 128% em relação ao compósito 45/10/50:50. Para o compósito 50:50/31/45, este aumento foi de 45% em relação ao compósito 50:50/21/45.

Em relação ao compósito 0:100/31/45, este apresentou uma redução a 31% de reforço. A redução pode ter ocorrido pela dificuldade na moldagem da placa devido ao alto carregamento de fibra natural, que provavelmente dificultou a molhabilidade das fibras no momento da passagem da resina pela manta. Com isso a adesão da fibra à matriz diminuiu, ocasionando uma menor dissipação de energia na interface fibra/matriz, com conseqüente redução da dissipação de energia e da resistência ao impacto.

A Figura 35 apresenta o resultado para a resistência *Short Beam* dos compósitos em função da hibridização e do teor de fibra incorporado.

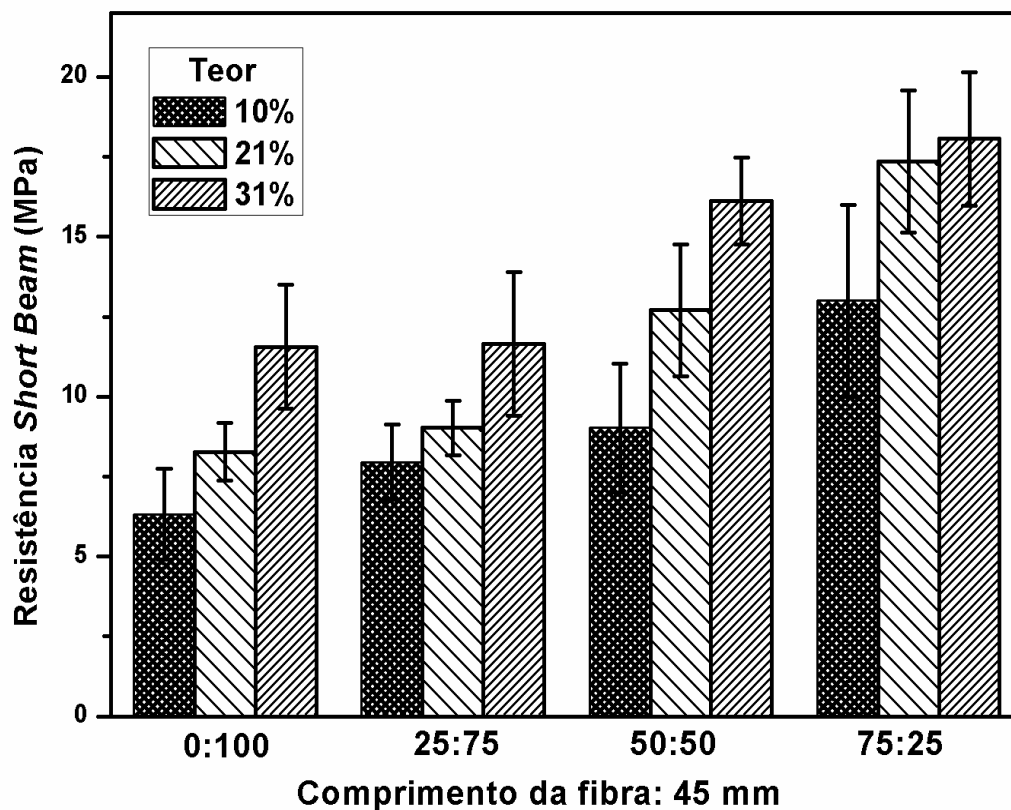


Figura 35. Resultados para a resistência *Short Beam* dos compósitos em função da hibridização e do teor de fibra incorporado.

Em relação à fração de fibra, conforme já discutido no item 5.2.3, para todos os teores houve um aumento da resistência *Short Beam* com o aumento da fração de fibra de vidro.

O aumento do teor de reforço acarretou em um aumento na resistência ao cisalhamento. O menor valor de resistência *Short Beam* ($6,3 \pm 1,4$ MPa) ocorreu para o compósito 0:100/10/45. Para o compósito 0:100/21/45, houve um aumento de aproximadamente 32% na resistência se comparado ao 0:100/10/45. Um percentual de aumento semelhante (40%) ocorreu aumentando o teor de reforço de 21% para 31%. O compósito 75:25/31/45 apresentou a máxima resistência ao cisalhamento interlaminar (18 ± 2 MPa).

Sabendo que a resistência ao cisalhamento interlaminar depende primeiramente da resistência interfacial fibra-matriz do que das propriedades das fibras (AHMED & VIJAYARANGAN, 2008), pode-se concluir que a 31% o reforço ainda é eficiente na transferência de tensão na interface fibra-matriz.

5.4 Análise por micrografia (MEV) da região fraturada dos compósitos

Pela análise fractográfica da superfície da fratura criogênica dos compósitos foi possível verificar a adesão entre a fibra de ramie e a matriz poliéster (Fig. 36.a) e a fibra de vidro e a matriz poliéster (Fig. 36.b) dos compósitos 25:75/21/45 e (c) fibra de vidro/poliéster para o compósito 75:25/21/45.

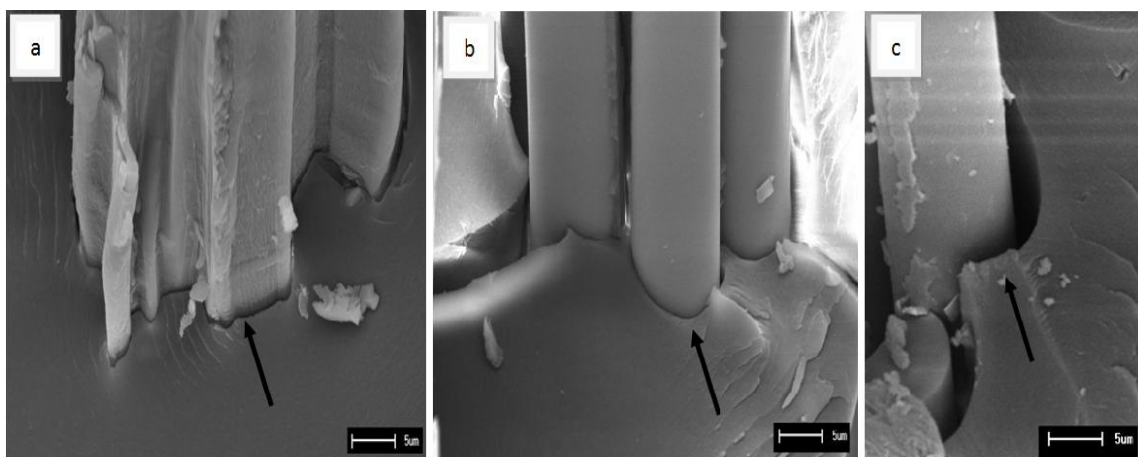


Figura 36. Micrografia (MEV) evidenciando (a) a adesão fibra de ramie/poliéster (25:75/21/45) e (b) fibra de vidro/poliéster (25:75/21/45) e (c) fibra de vidro/poliéster (75:25/21/45).

De acordo com a Figura 36, com o aumento da fração de fibra de vidro, há um maior agrupamento destas fibras, com conseqüente redução nas interações fibra/matriz.

Nas micrografias dos compósitos também foi possível observar a presença de alguns defeitos tais como arrancamento da fibra e fraca adesão fibra/matriz (Figura 37).

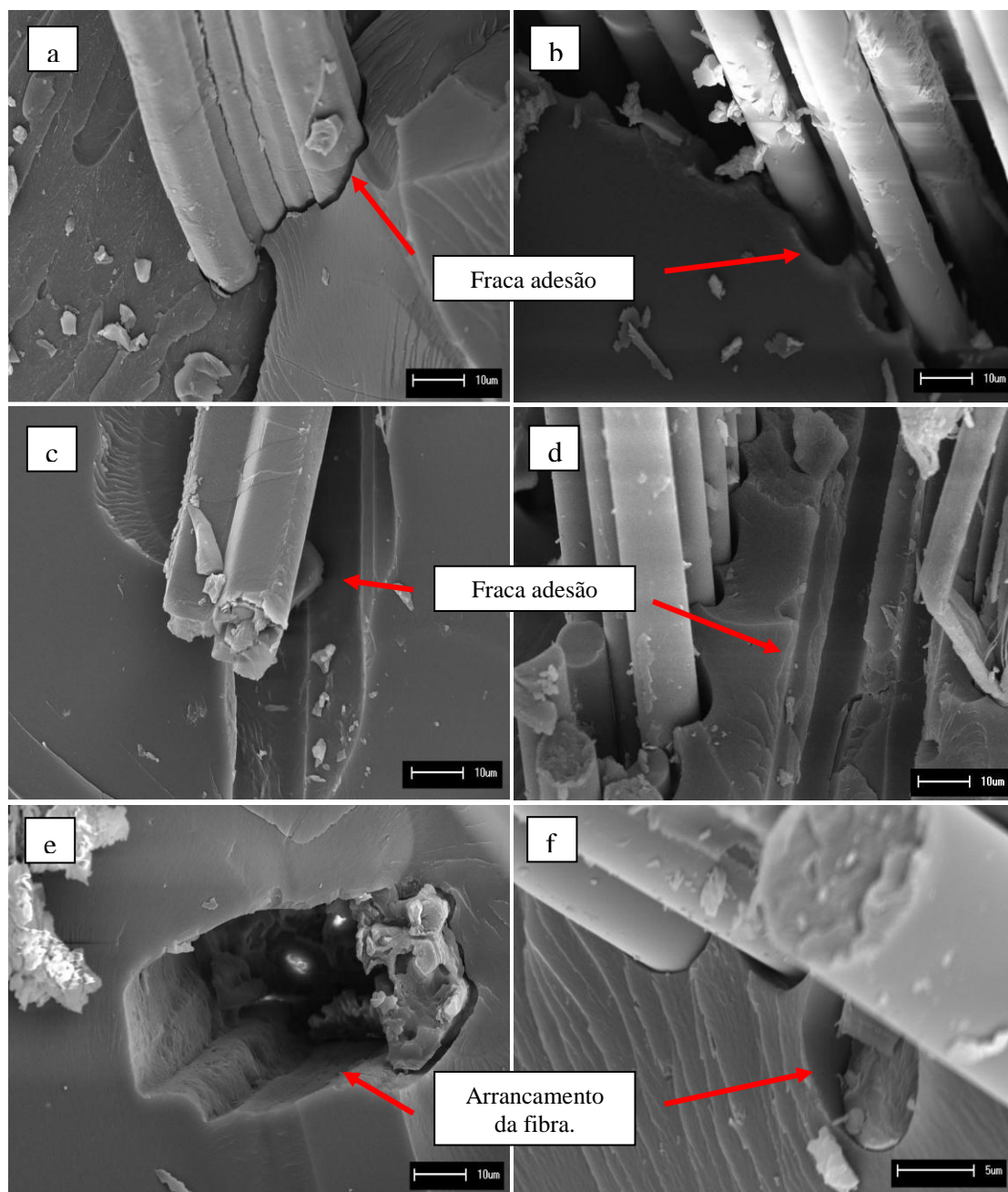


Figura 37. Micrografia (MEV) dos compósitos evidenciando a interação da matriz com (a, c, e) a fibra de ramie e (b, d, f) a fibra de vidro.

A Figura 37 apresenta algumas regiões dos compósitos em que ocorreram defeitos, tais como baixa adesão fibra/matriz (37.a-d) e arrancamento da fibra (37.e-f). Embora se tenha encontrado falhas por *pull out* da fibra de ramie nos compósitos, de uma maneira geral apenas parte da fibra de ramie foi arrancada da matriz (Fig. 37.d).

A Figura 38 apresenta a micrografia (MEV) para os compósitos 25:75 nos teores de 10% (Fig. 38.a,b), 20% (Fig. 38.c,d) e 31% (Fig. 38.e,f) evidenciando regiões com fibra de ramie (Fig. 38.a,c,e) e com fibra de vidro (Fig. 38.b,d,f).

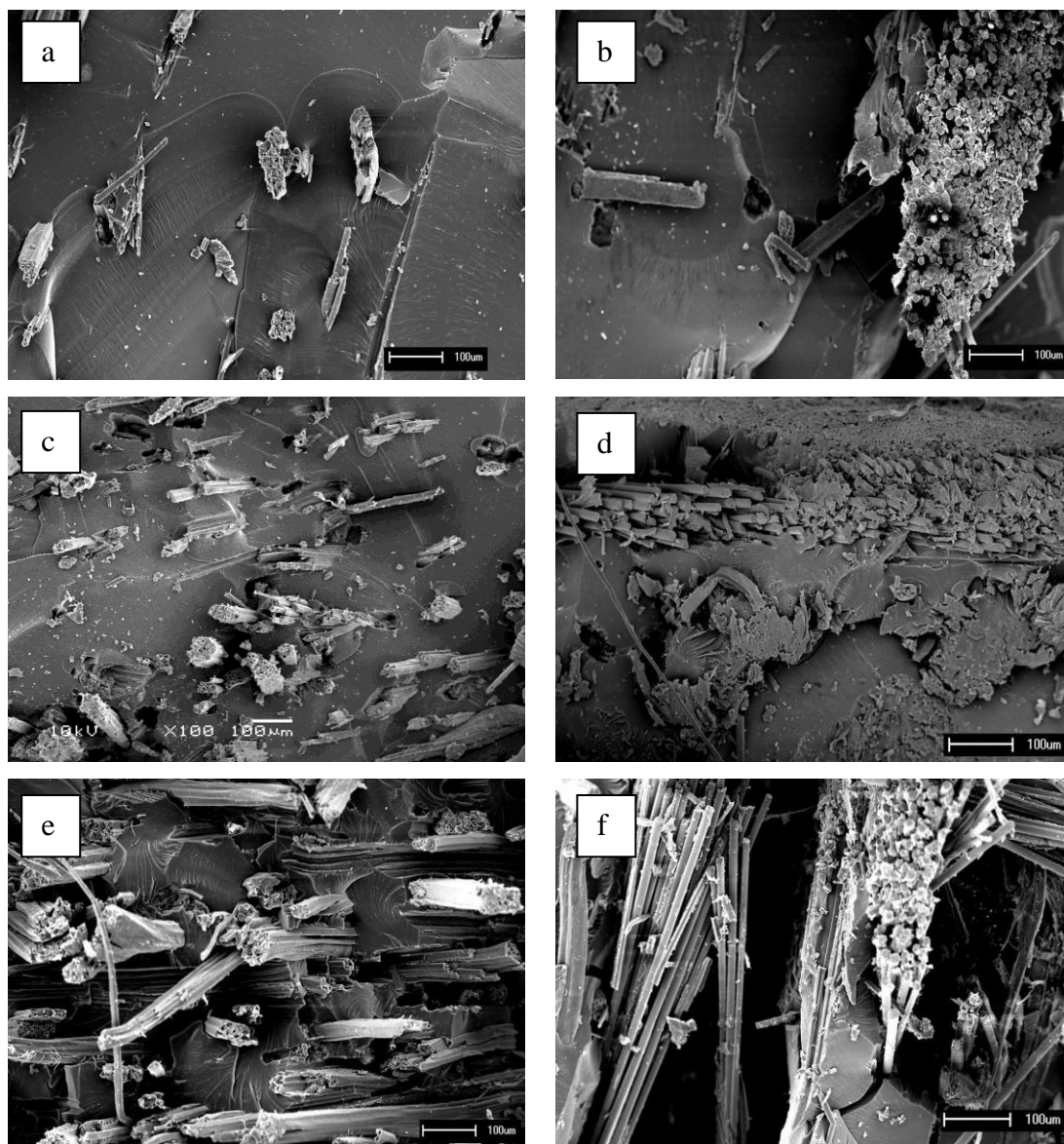


Figura 38. Micrografia (MEV) dos compósitos (a,b) 25:75/21/45 (c,d) 25:75/21/45 (e,f) 25:75/31/45.

De acordo com a Figura 38, a baixos teores (10%), o compósito apresenta algumas regiões com aglomerados de fibra de vidro (38.b), e fibras de ramie distribuídas na matriz (38.a). De acordo com resultados dos ensaios mecânicos, essa quantidade de fibra é suficiente para que o desempenho mecânico seja superior à resina para maiores teores de fibra de vidro. Os compósitos contendo maiores frações de fibra natural não apresentaram desempenho satisfatório a 10%. Em altos teores (31%), pode-se visualizar um maior contato fibra-fibra, que pode vir a prejudicar a adesão fibra matriz, mas neste caso as propriedades mecânicas ainda aumentaram neste teor.

5.5 Análise Dinamico-Mecânica (DMA) dos Compósitos - Efeito da Hibridização

5.5.1 Efeito da Hibridização no Módulo de Armazenamento

O efeito da temperatura no módulo de armazenamento da resina poliéster e dos compósitos híbridos em diferentes frações volumétricas de fibra de vidro e ramie a 1 Hz é apresentado na Figura 39.

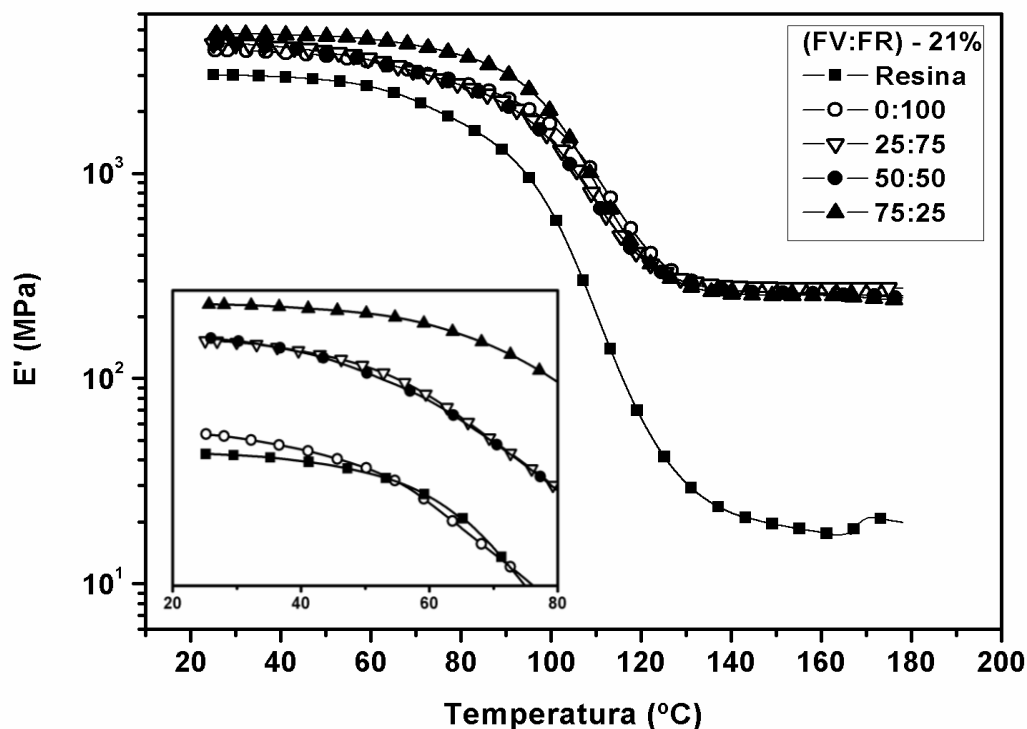


Figura 39. Módulo de armazenamento (E') em diferentes frações volumétricas de fibra de vidro e ramie (FV:FR) evidenciando a região vítrea.

Na região vítrea (em destaque), o módulo é determinado basicamente pela resistência das forças intermoleculares e também pela forma como as cadeias poliméricas estão empacotadas (POTHAN *et al.*, 2003). Pode-se verificar um aumento no módulo com a incorporação de reforço, pelo fato da incorporação de fibra conferir rigidez ao material. Além disso, pode-se verificar também aumento no módulo com o aumento da fração de fibra de vidro, já que esta possui maior módulo do que a fibra natural (NAYAK, 2009), e também pelo fato da fibra de vidro apresentar ligações mais fortes na interface com a cadeia polimérica (ORNAGHI, 2011).

Por exemplo, a resina possui módulo de armazenamento igual a 3 GPa, já com a incorporação de fibra de ramie, o valor aumenta para 3,2 GPa, e adicionando 25% de

fibra de vidro ao reforço tem-se um aumento para 4,27 GPa no módulo de armazenamento. O valor é máximo para os compósitos contendo 75% de fibra de vidro (4,78 GPa).

Com o aumento da temperatura, a rigidez do compósito diminui, apresentando uma redução abrupta no E' quando passa pela região de transição vítrea. Para os compósitos, a queda é influenciada pelo efeito do reforço de vidro/ramie na matriz polimérica e, conforme relatado por Idícula *et al.* (2005), está relacionado à rigidez e interação fibra/matriz. De um modo geral, a queda nos valores do E' pode ser também ser explicada com base no movimento microbrowniano das cadeias poliméricas do polímero ao se aproximar da T_g . De acordo com Ornaghi *et al.* (2011), os movimentos microbrownianos são relatados para o movimento cooperativo difusional de curto alcance dos segmentos da cadeia principal e a sua tensão de relaxação.

Analisando a Figura 39 fica claro que a queda no E' é menor para os compósitos em comparação com a resina. Isto pode ser atribuído à combinação dos efeitos hidrodinâmicos da fibra embebida em um meio viscoelástico e pela contenção mecânica introduzida pelo reforço (POTHAN, 2003).

O efeito do reforço pode ser calculado e o resultado é o coeficiente de efetividade C (Tabela 11). O coeficiente C é a razão entre o módulo de armazenamento (E') do compósito nas regiões vítrea e elastomérica em relação à resina pura. Para verificar o efeito do reforço com o aumento da temperatura, o coeficiente C foi calculado em quatro temperaturas diferentes (na região elastomérica). Por exemplo, C (40-160 °C) significa que 40 °C e 160 °C são as temperaturas na região vítrea e elastomérica onde os módulos de armazenamento foram obtidos, respectivamente. De acordo com ÍDICULA *et al.* (2005), a máxima efetividade ocorre quando há máxima transferência de tensão fibra-matriz e menores valores de C indicam melhor efetividade.

Tabela 11. Valores para o Coeficiente de Efetividade C para os compósitos (21%).

Amostra	T_g	C (40-100 °C)	C (40-120 °C)	C (40-140 °C)	C (40-160 °C)
0:100	116,25	0,50	0,18	0,11	0,09
25:75	111,94	0,62	0,23	0,11	0,09
50:50	111,77	0,64	0,23	0,12	0,10
75:25	112,69	0,53	0,26	0,14	0,11

A partir dos dados da Tabela 11, é possível verificar que menores valores de C ocorrem em temperaturas mais altas, ou seja, a 160 °C (região elastomérica), conforme

esperado. Isto confirma que o efeito do reforço no módulo é maior em valores acima do que abaixo da T_g . Além disso, menores valores de C eram esperados para maiores frações de fibra de vidro (ORNAGHI *et al.*, 2010). No entanto, os valores encontrados para C (40-160 °C) ficaram bastante próximos, tendendo a aumentar com o aumento da fração de fibra de ramie incorporada. Isso é indicativo de uma boa transferência de tensão fibra-matriz em altas temperaturas para os compósitos estudados, inclusive para aqueles contendo 100% de fibra de ramie.

Uma Devi *et al.* (2010) verificou este mesmo comportamento de aumento do coeficiente C com o aumento da fração de fibra de vidro, ao estudar compósitos híbridos (folha de abacaxi/fibras de vidro). De acordo com os autores, com o aumento da fração de fibra de vidro incorporada há um maior agrupamento destas fibras, diminuindo a efetividade na transferência de tensão fibra/matriz. A queda nas interações fibra/matriz a altas frações de fibra de vidro também pode ser visualizado na Figura 36 (seção 5.4).

5.5.2 Efeito da Hibridização no Módulo de Perda

A Figura 40 apresenta as curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura, para diferentes frações volumétricas de fibra de vidro e ramie (FV:FN). O módulo de perda (E'') alcança um máximo (alguns autores sugerem este máximo como sendo a temperatura de transição vítrea T_g) e decresce com o aumento da temperatura. Estudos (MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2007) relataram que este comportamento é resultado da livre movimentação das cadeias poliméricas a altas temperaturas.

Em outras palavras, o rápido aumento do módulo em um sistema indica um aumento na mobilidade estrutural devido ao processo de relaxação que permite grande quantidade de movimento ao longo das cadeias, o que não seria possível em temperaturas abaixo da T_g (POTHAN *et al.*, 2010). Também, é importante enfatizar que o pico máximo da curva do E'' *versus* temperatura corresponde a situação de máxima dissipação de energia mecânica, que na região de transição vítrea está associada com a mudança do estado vítreo para o estado elastomérico (CASSU & FELISBERTI, 2005).

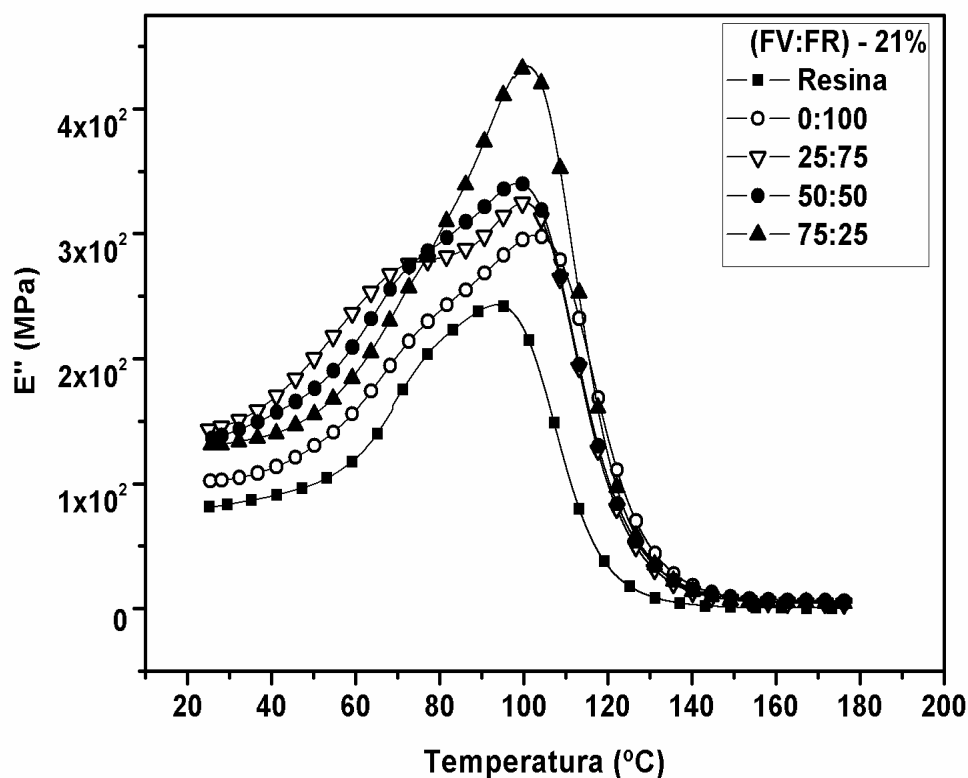


Figura 40. Módulo de perda (E'') em diferentes frações volumétricas de fibra de vidro e ramie (FV:FR).

De acordo com a Figura 40 percebe-se também a presença de um “ombro” (*small hump*) devido a uma provável relaxação adicional (UMA DEVI *et al.*, 2010) observada a temperaturas abaixo da T_g para todos os compósitos. O segundo pico é mais evidente para compósitos com maior fração de fibra natural (0:100, 25:75 e 50:50). A relaxação adicional pode ser relacionada a transições micromecânicas da camada imobilizada do polímero, que atua como camada intermediária (POTHAN *et al.*, 2003), ou seja, pelo efeito da presença de uma forte interfase no compósito (UMA DEVI *et al.*, 2010).

Além disto, pode-se verificar que, para as curvas dos compósitos onde há incorporação de vidro/ramie, estas se apresentaram mais achatadas. Resultados semelhantes foram apresentados por Pothan *et al.* (2010). No entanto, no compósito (75:25), o segundo pico não é evidente. Então, esta curva não se apresenta achatada, e conseqüentemente, a altura do pico é bem maior do que para os outros compósitos, conforme mostrado na Tabela 12.

Tabela 12. Altura do pico, largura do pico na metade da altura, área de relaxação e T_g no E'' .

Amostra	Altura do pico	Largura do pico na metade da altura	Área de relaxação	T_g (°C)
Resina	200	4058	8095	94
0:100	245	5818	11544	102
25:75	251	5929	11834	100
50:50	266	6028	12093	99
75:25	371	7429	14846	101

O valor da altura do pico no módulo de perda aumenta (na região de transição) com o aumento da fração de fibra de vidro. Isso pode ser explicado pela maior fricção interna que aumenta a dissipação de energia (HAMEED *et al.*, 2007). Portanto, pode-se concluir que a altura do pico é um indicativo da energia dissipada em um sistema.

Outras informações apresentadas na Tabela 12 são a largura do pico na metade da altura e a área de relaxação para os compósitos e para a resina. Devido a uma maior distribuição dos tempos de relaxação, a largura do pico e a área de relaxação aumentam com o aumento da incorporação de fibra de vidro. De acordo com Pistor *et al.* (2012) a largura do pico na metade da altura varia de acordo com a homogeneidade do sistema. Uma maior distribuição reflete em mais profundas diferenças nos tempos de relaxação dos segmentos de cadeia.

Além disso, a temperatura de transição vítrea obtida no pico do módulo de perda para a resina foi menor do que para os compósitos (94°C). O menor valor apresentado para a resina pode ser justificado pelo aumento na rigidez do material pela introdução do reforço, que restringe a mobilidade molecular, necessitando assim de uma maior energia para iniciar a movimentação cooperativa dos segmentos de cadeia. O compósito contendo 100% de fibra de ramie apresentou o maior valor de T_g . Jawaid *et al.* (2012) também encontrou valores de T_g menores para compósitos híbridos do que para compósito contendo apenas fibras naturais, e isso pode ter ocorrido por uma redução nas interações fibra-matriz nesta temperatura. Para os compósitos híbridos, a T_g ficou na faixa de 99°C a 101°C, ou seja, não há uma influência significativa para alteração da T_g com a hibridização dos compósitos.

5.5.3 Efeito da Hibridização no Tan delta

A Figura 41 apresenta as curvas de tan delta em função da temperatura para diferentes frações volumétricas de fibra de vidro e de ramie (FV: FN). O valor do pico está associado com a movimentação parcial da estrutura do polímero, em que pequenos grupos e segmentos de cadeia inicialmente “congelados” começam a se movimentar de forma cooperativa. Em compósitos poliméricos, o tan delta é afetado, dentre outros fatores, pela incorporação da fibra. Isso se deve, principalmente, pela concentração de tensão de cisalhamento na extremidade da fibra, em associação com a dissipação de energia viscoelástica adicional na matriz (POTHAN *et al.*, 2003).

Além disso, menores valores para o pico de tan delta são encontrados para os compósitos, se comparado com a resina. Isso pode ser justificado pela restrição da movimentação das moléculas do polímero pela incorporação de fibras rígidas. Além disso, como a dissipação de energia irá ocorrer na interface fibra-matriz, então uma interface mais forte é caracterizada pela menor dissipação de energia. Assim, menores valores para o pico de tan delta também indicam uma melhor adesão interfacial. (POTHAN *et al.*, 2003; HAMEED *et al.*, 2007).

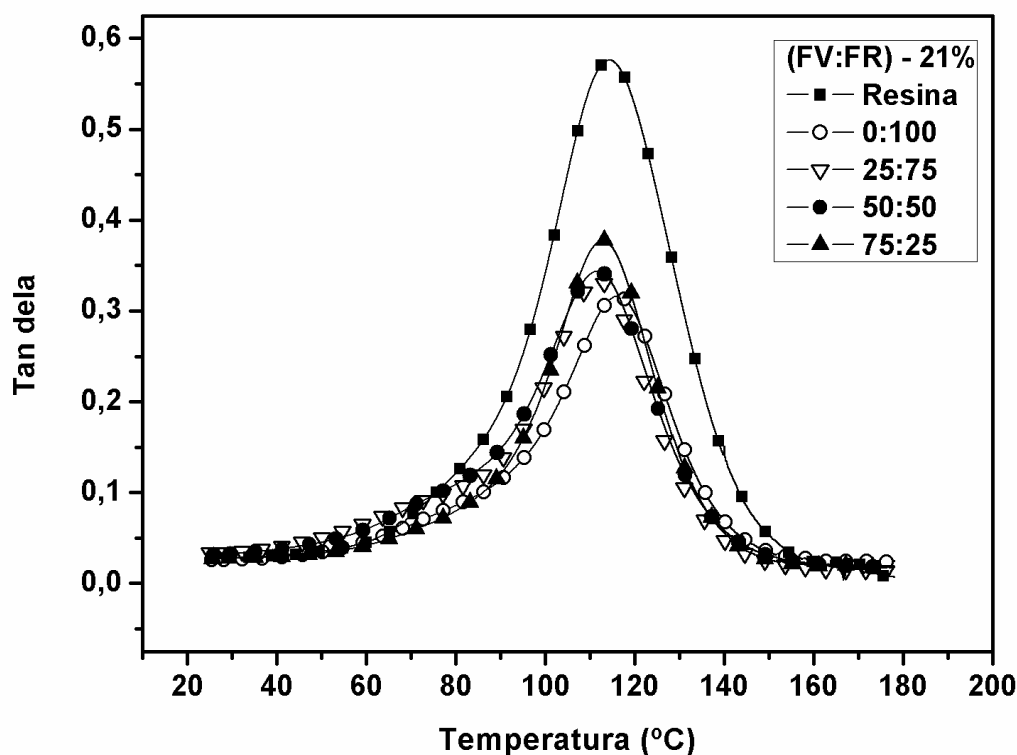


Figura 41. Tan delta em diferentes frações volumétricas de fibra de vidro e ramie (FV:FR).

De acordo com a Tabela 13, os maiores valores para dissipação de energia (altura do pico) e distribuições dos tempos de relaxação (largura do pico na metade da altura e área de relaxação) são encontrados para os compósitos (75:25), ou seja, com maior fração de fibra de vidro.

Tabela 13. Altura do pico, largura do pico na metade da altura, área de relaxação e T_g (tan delta).

Amostra	Altura do pico	Largura do pico na metade da altura	Área de relaxação	T_g (°C)
Resina	0,55	10,3	20,62	115
0:100	0,29	5,23	10,43	114
25:75	0,31	5,55	11,09	112
50:50	0,32	5,96	11,90	112
75:25	0,36	6,29	12,53	113

Resultados semelhantes foram encontrados por Ornaghi *et al.* (2010) ao estudar compósitos híbridos vidro/curauá e por Uma Devi *et al.* (2010) ao estudar compósitos híbridos folha de abacaxi/vidro (PALF/GF), nas frações de (90/10), (80/20), (70/30) e (50/50). Os autores encontraram menores valores para a altura do pico de tan delta para o compósito contendo 20% de fração de fibra de vidro incorporada (80/20). Aumentando o percentual em até 50% de fibra de vidro, a altura do pico de tan delta também aumentou. De acordo com os autores, a altas frações de fibra de vidro, há maior aglomeração de fibras de vidro, resultando em incompatibilidade entre fibra e matriz, com conseqüente redução na altura do pico de tan delta.

A Figura 42 apresenta um esquema mostrando a distribuição de fibras de vidro e ramie em diferentes frações de fibra de vidro e ramie (FV:FN) : (25:75) / (50:50) e (75:25). A seguir, a micrografia do compósito 25:75/21/45 (Fig. 42a₁) evidenciando uma região de interface fibra de ramie/poliéster e fibra de vidro/poliéster (5a₂). Além disso, a Figura 5b₁ mostra a aglomeração que ocorre no compósito 75:25/21/45, evidenciando a região na interface vidro/poliéster (5b₂).

Desta forma, mais fortes interações fibra/matriz ocorrem a altas concentrações de fibra de ramie (Fig. 5a), que reduz a mobilidade molecular das cadeias na interface, explicando a redução no valor da altura do pico de tan delta.

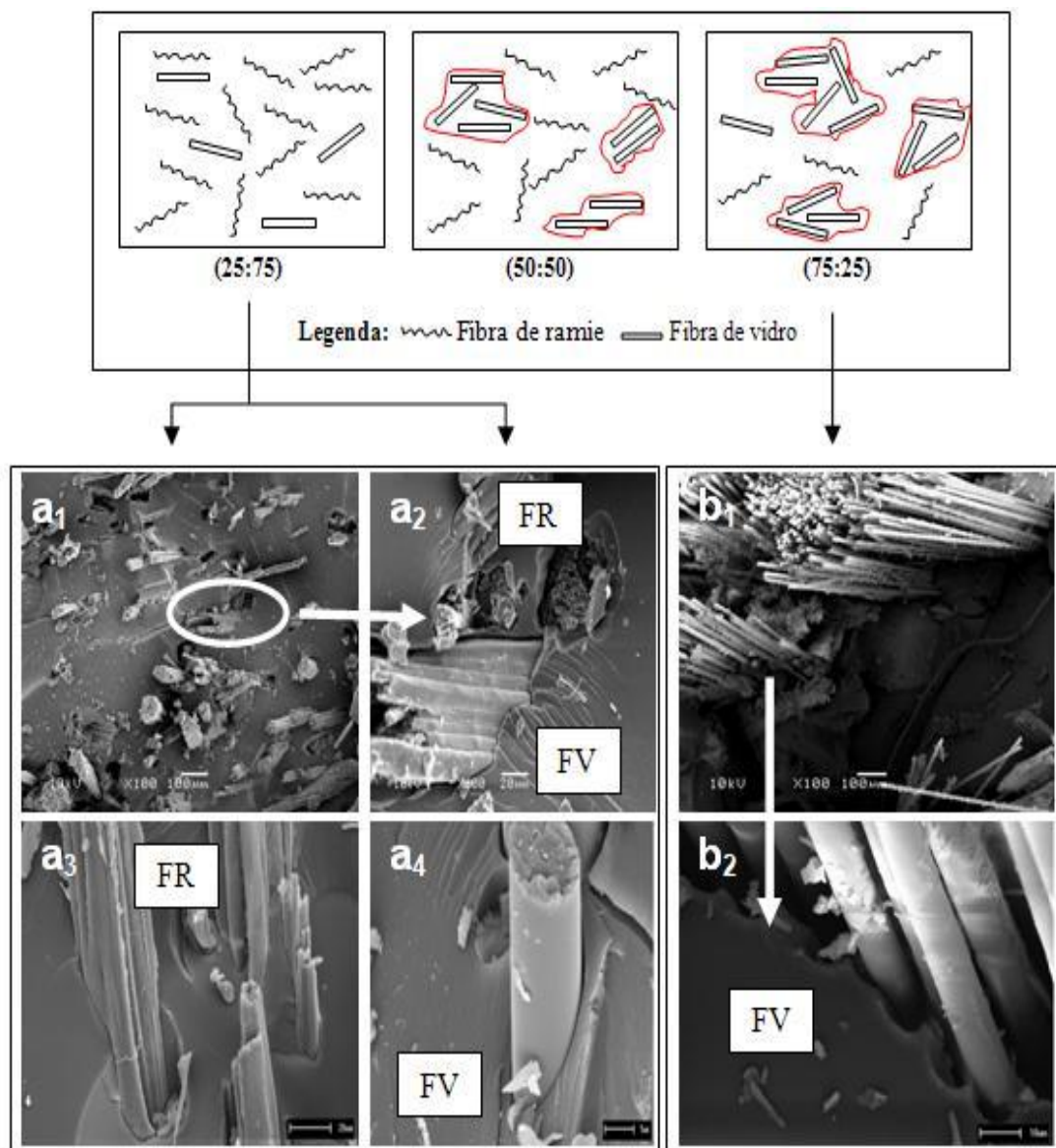


Figura 42. Esquema com a distribuição de diferentes frações de fibra de vidro e fibra natural em um compósito e as micrografias (MEV) para os compósitos 25:75 (Fig. 5a) e 75:25 (Fig. 5b).

5.6 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) dos Compósitos - Efeito da Frequência

As propriedades viscoelásticas do material estudado são afetadas pelo tempo, temperatura e frequência, afetando assim, o módulo de perda, módulo de armazenamento e o tan delta do compósito (POTHAN *et al.*, 2003). A Figura 43 mostra o efeito da frequência nas curvas do módulo de armazenamento do compósito (25:75). Ocorre um aumento do módulo com o aumento da frequência.

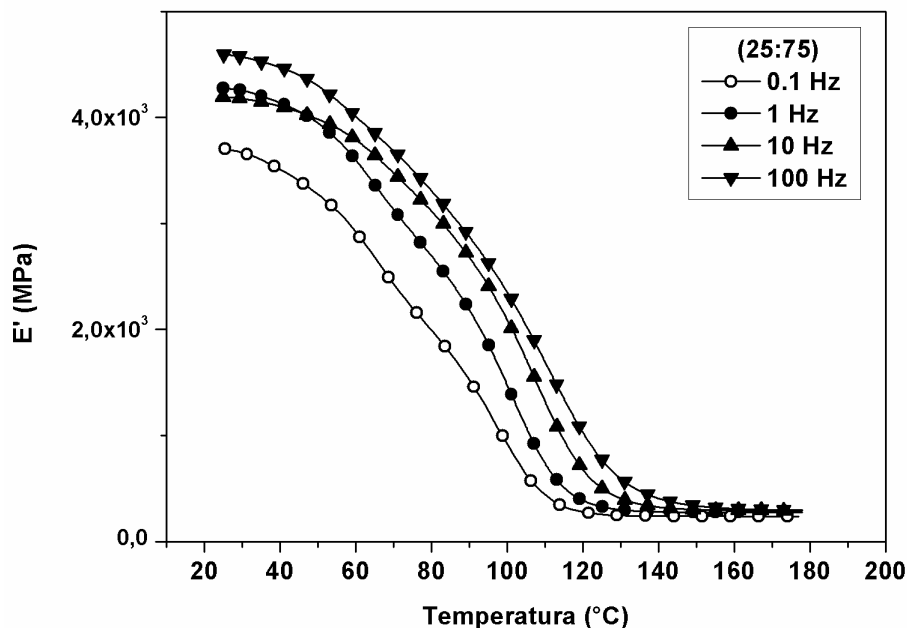


Figura 43. Efeito da frequência nas curvas do módulo de armazenamento para o compósito (25:75).

Se um material é submetido a uma tensão constante, seu módulo elástico irá decair em um período de tempo (devido ao rearranjo molecular em ordem a minimizar a tensão localizada). As medições do módulo realizadas em um curto tempo (alta frequência) resultam, portanto em maiores valores (POTHAN *et al.*, 2003).

A Figura 44 apresenta o efeito da frequência nas curvas de tan delta para o compósito (25:75).

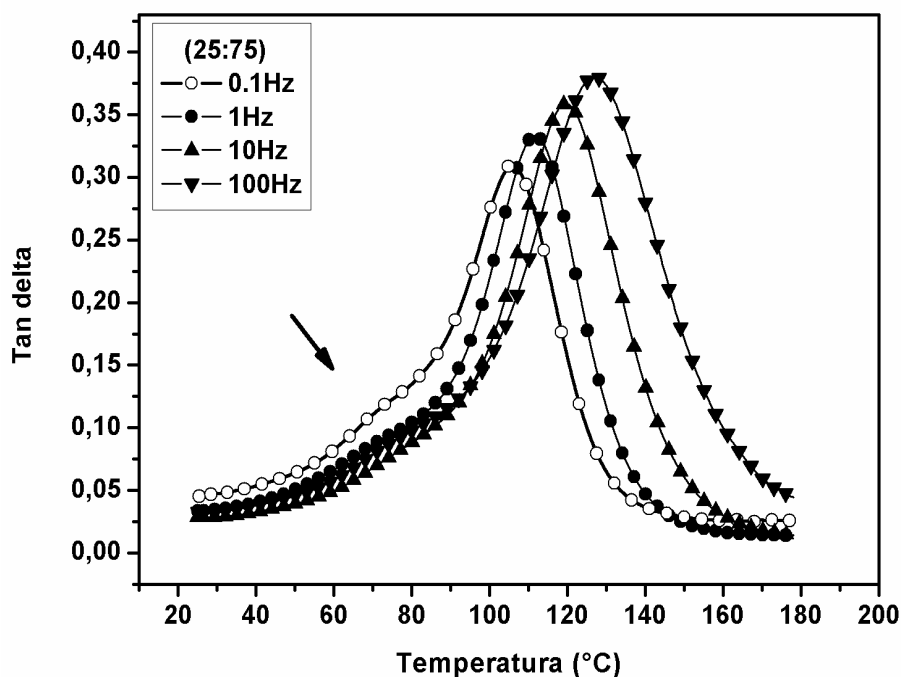


Figura 44. Efeito da frequência nas curvas de tan delta para o compósito (25:75).

Aumentando a frequência, o pico de tan delta se desloca para maiores temperaturas. De acordo com Aklonis *et al.* (1972), ao estudar a interpretação molecular para a resposta viscoelástica de polímeros, em um curto intervalo de tempo (altas frequências), as moléculas, não tendo tempo suficiente para se reorganizarem, e reagem a tensão através de distorções intramoleculares, que necessitam de maior energia, com conseqüente aumento no valor do módulo.

Melo e Radford (2005) estudaram as propriedades viscoelásticas de materiais compósitos reforçados com fibras de carbono, e ao avaliarem o efeito da frequência, relataram que o tan delta é mais sensível a mudanças com a alteração da frequência do que o módulo de armazenamento, e que estas alterações no tan delta do material compósito com a frequência é relatada às restrições da movimentação das cadeias do polímero a altas frequências. Além disso, um segundo pico pode ser observado nas curvas do tan delta para os compósitos 25:75, que aparece em todas as frequências. Este comportamento influenciado pela relaxação adicional é mais evidente nas curvas do módulo de perda. (Figura 45).

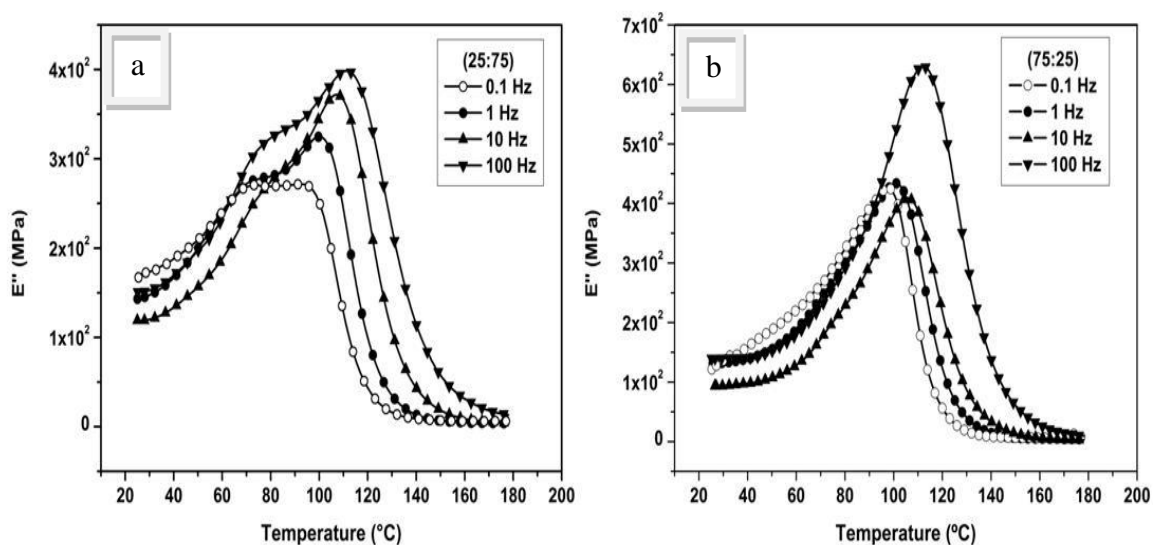


Figura 45. Efeito da frequência nas curvas do módulo de perda para o compósito a) (25:75) e b) (75:25).

Analisando o efeito da frequência nas curvas do módulo de perda para os compósitos (25:75) e (75:25), fica claro que as curvas mais afetadas são aquelas com maior fração de fibra de ramie (25:75). Portanto, como já discutido anteriormente, este comportamento caracterizado por transições micromecânicas, é mais evidenciado em

compósitos contendo maiores frações de fibra natural, ou seja, mais fortes interações interfaciais.

O cálculo da energia de ativação (E_a) foi realizado com base no efeito da frequência na temperatura de transição vítrea dos compósitos (a T_g se desloca para maiores temperaturas). A energia de ativação para o processo de relaxação na região de transição vítrea pode ser explicada pela relação de Arrhenius. A Tabela 14 apresenta os valores das temperaturas de transição nas diferentes frequências, da energia de ativação (E_a) e do coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 14. Valores de temperatura de transição vítrea nas diferentes frequências, energia de ativação (E_a) (J/molK) e coeficiente de determinação (R^2).

Amostra	T_g (°C) a 0,1Hz	T_g (°C) a 1Hz	T_g (°C) a 10Hz	T_g (°C) a 100Hz	E_a (J/molK)	R^2
Resina	*	115	122	132	344	0,995
0:100	103	114	118	128	365	0,974
25:75	106	112	120	127	414	0,996
50:50	106	112	118	127	419	0,992
75:25	106	113	119	127	421	0,995

* Não foi possível realizar o ensaio para a resina na frequência de 0,1 Hz.

De acordo com os dados obtidos na Tabela 14, houve um aumento da energia de ativação com o aumento da fração volumétrica de fibra de vidro incorporada. De acordo com Hameed *et al.* (2007), isso ocorre devido à rigidez imposta pela fibra de vidro no compósito.

Em estudo relatado por Qin & McKenna (2006), os autores investigaram a relação entre a energia de ativação aparente E_a na T_g e a temperatura de transição vítrea para uma variedade de materiais, incluindo polímeros. Ajustando um gráfico de E_a versus T_g^2 , a energia de ativação na T_g varia aproximadamente com a T_g^2 (para polímeros), e a proposta dos autores é de que os valores da energia de ativação são uma boa escolha para se caracterizar a dependência da temperatura na dinâmica destes materiais.

5.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) dos Compósitos - Efeito do Teor de Fibra

5.7.1 Efeito do Teor de Fibra no Módulo de Armazenamento

A Figura 46 apresenta o efeito do teor de fibra no módulo de armazenamento (E') para os compósitos nas diferentes frações de fibra de vidro e ramie estudadas.

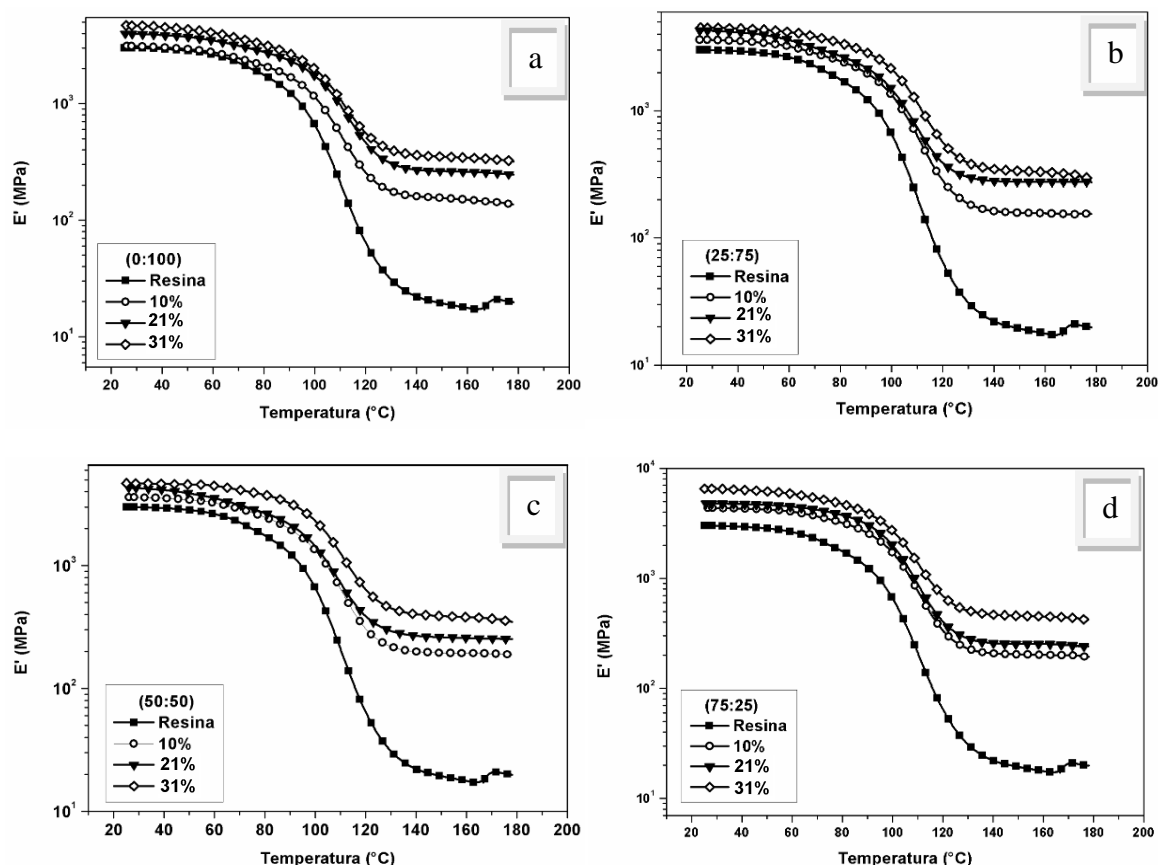


Figura 46. Efeito do teor de fibra no módulo de armazenamento (E') para os compósitos a) (0:100); b) (25:75) c) (50:50); d) (75:25).

Houve um aumento no valor do módulo com o aumento do teor de fibra incorporado em toda a faixa de temperatura analisada. Este comportamento se repetiu em todas as frações estudadas. De acordo com Ornaghi (2009), o aumento nos valores de módulo com o aumento do teor pode ser justificado pela maior restrição imposta na matriz. Como consequência uma maior transferência de tensão pela interface às fibras pode ocorrer. Margem *et al.* (2010), ao estudar compósitos com matriz termorrígida e fibra de ramie, verificou que com o aumento do teor da fibra natural houve um aumento da capacidade da resina em suportar restrições mecânicas com deformação viscoelástica recuperável. Assim, a rigidez do compósito aumenta com o aumento do teor

incorporado de fibra. Outro fator que pode provocar o aumento do E' , de acordo com Ornaghi (2009) é a interferência das cadeias vizinhas, já que é necessária uma maior cooperação molecular para que o processo de relaxação ocorra.

A Figura 47 apresenta valores de módulo de armazenamento na temperatura de 40 °C.

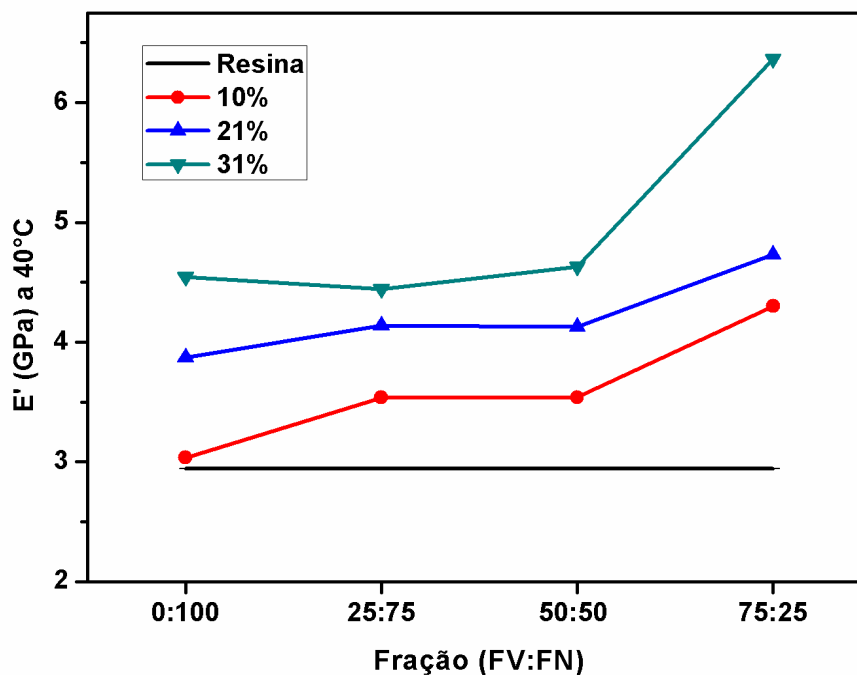


Figura 47. Valores de (E') a 40°C para as frações de fibra (FV:FR) em diferentes teores.

De acordo com a Figura 48 há um aumento do módulo de armazenamento com o aumento do teor de fibra incorporado, assim como do percentual de fibra de vidro no compósito.

Para avaliar a efetividade do reforço em função do teor de fibra, o coeficiente C foi calculado para os compósitos. A partir dos dados da Tabela 15, os menores valores de C ocorrem no teor de reforço de 31%.

Tabela 15. Coeficiente de efetividade C (40-160 °C) para os compósitos em função do teor.

FV:FR	0:100	25:75	50:50	75:25
C (10%)	0,12	0,14	0,11	0,13
C (21%)	0,09	0,09	0,10	0,11
C (31%)	0,08	0,08	0,07	0,08

Idícula *et al.* (2005) estudaram a efetividade do reforço de banana e sisal em resina poliéster na proporção de 1:1. Houve uma redução nos valores de C até o teor de 40%

de fibra incorporada. Após, aumentando a quantidade de fibra incorporada, o coeficiente C começa a aumentar, pelo fato de se aumentar o contato fibra-fibra, diminuindo assim a efetividade da transferência de tensão fibra-matriz. Neste trabalho, o reforço foi mais efetivo com o aumento do teor de fibra e a máxima transferência de tensão fibra-matriz ocorreu no compósito contendo 31% de reforço.

5.7.2 Efeito do Teor de Fibra no Módulo de Perda

A Figura 48 mostra o efeito do teor de fibra no módulo de perda (E'') para os compósitos nas diferentes frações de fibra de vidro e ramie estudadas. De uma forma geral, houve um aumento no valor do módulo, com o aumento do teor de fibra incorporado, em toda a faixa de temperatura analisada. Este comportamento se repetiu em todas as frações estudadas.

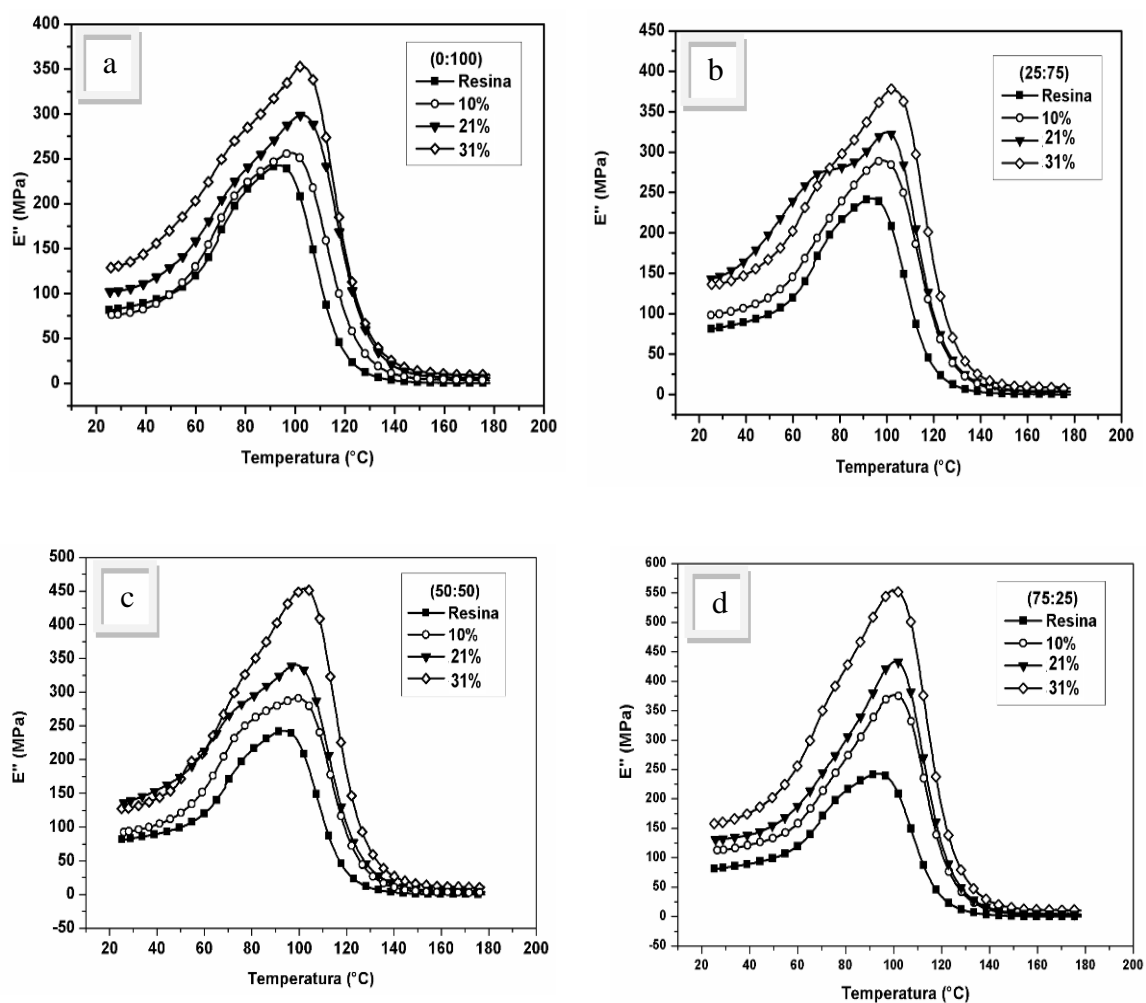


Figura 48. Efeito do teor de fibra no módulo de perda para o compósito a) (0:100); b) (25:75); c) (50:50); d) (75:25).

Este aumento (Tabela 16) ocorreu provavelmente pela inibição do processo de relaxação do compósito devido ao aumento do número de segmentos de cadeia e do maior volume livre resultante da adição de um maior teor de fibra ao compósito (HAMEED *et al.*, 2007).

Tabela 16. Altura do pico (E'') em diferentes teores e frações (FV:FR).

Altura do pico				
Teor/(FV:FR)	0:100	25:75	50:50	75:25
10%	215	234	236	323
21%	245	251	266	371
31%	282	303	381	462

Altura do pico (E'') para a resina estudada: 200

A Tabela 17 apresenta os valores da largura do pico na metade da altura e a área de relaxação (E''). Houve um aumento na largura do pico na metade da altura e na área de relaxação para os compósitos com o aumento do teor de fibra incorporado.

Tabela 17. Largura do pico na metade da altura e área de relaxação (E'') em diferentes teores e frações (FV:FR).

Largura do pico na metade da altura				
Teor/(FV:FR)	0:100	25:75	50:50	75:25
10%	4941	5077	5403	6722
21%	5818	5929	6028	7429
31%	6459	6839	8596	9992
Área de relaxação				
Teor/(FV:FR)	0:100	25:75	50:50	75:25
10%	9880	10146	10789	13452
21%	11544	11834	12093	14846
31%	12940	13671	17120	19992

Largura do pico na metade da altura e área de relaxação para a resina estudada: 4058 e 8095, respectivamente.

Portanto, com o aumento do teor de fibras, há uma maior distribuição dos tempos de relaxação, que reflete em diferenças nos tempos de relaxação dos segmentos de cadeia. Essa mobilidade pode proporcionar um aumento da fricção interna do contorno fibra/matriz aumentando a dissipação de energia (ORNAGHI *et al.*, 2010; PISTOR *et al.*, 2012).

5.7.3 Efeito do Teor de Fibra no Tan delta

A Figura 49 apresenta o efeito do teor de fibra no tan delta para os compósitos nas diferentes frações de fibra de vidro e ramie. De uma forma geral, as curvas apresentaram comportamento semelhante em todas as frações, com queda na altura do pico conforme aumento do teor de fibra.

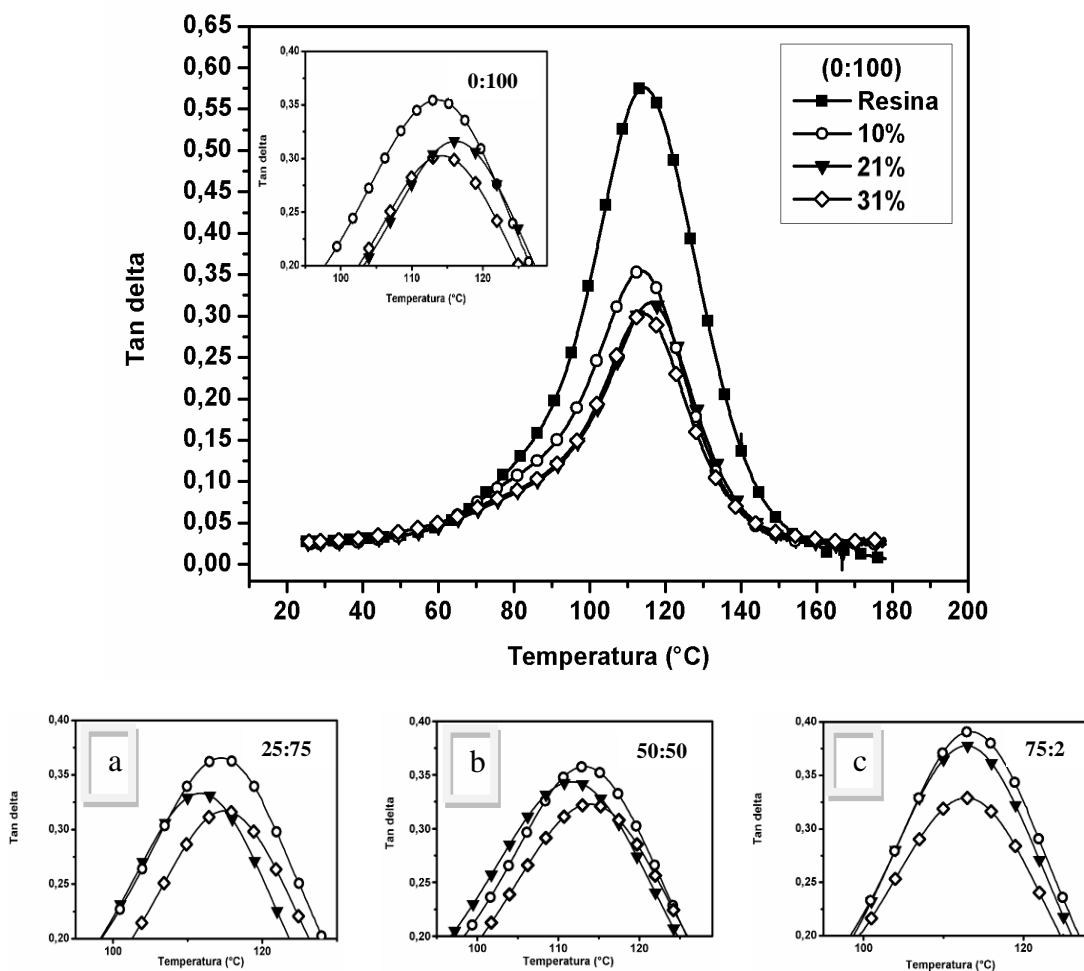


Figura 49. Efeito do teor de fibra no tan delta para o compósito 0:100 evidenciando a altura do pico para os compósitos a) (25:75); b) (50:50) c) (75:25).

Quando a incorporação de fibras é baixa, o empacotamento das fibras não é eficiente no compósito, pois há mais regiões com maior concentração de resina (matriz), e assim a falha na região interfacial é facilitada. No entanto, com uma maior quantidade de reforço incorporado, há um aumento no empacotamento das fibras, e a propagação de trincas pode ser prevenida pelas fibras presentes nas vizinhanças (MANDAL & ALAM, 2012). Desta forma, com a incorporação de uma maior concentração de reforço, os valores de tan delta decrescem devido à diminuição na fração volumétrica da matriz,

pela incorporação de fibras (IDÍCULA *et al.*, 2005).

Chua apud Pothan *et al.* (2003) concluíram que os compósitos com pobre interface fibra-matriz tendem a dissipar mais energia do que aqueles com uma boa interface. Portanto, um maior valor de *damping* indica uma adesão interfacial mais fraca. De acordo com os valores apresentados na Tabela 18, há uma melhor adesão interfacial com o aumento do teor de fibra incorporado, pela queda nos valores do pico tan delta, ou seja, para o compósito que apresenta um teor de 31% de reforço.

Tabela 18. Altura do pico (tan delta) em diferentes teores e frações (FV:FR).

Teor/(FV:FR)	Altura do pico			
	0:100	25:75	50:50	75:25
10%	0,32	0,34	0,34	0,37
21%	0,29	0,31	0,32	0,36
31%	0,27	0,29	0,29	0,30

Altura do pico (tan delta) para a resina estudada: 0,55

Estes valores corroboram com o resultado apresentado no item 5.7.1, para os valores do coeficiente de efetividade C, em que este teor também apresenta melhor interação fibra-matriz. A Tabela 19 apresenta os valores para a largura do pico na metade da altura e para a área de relaxação.

Tabela 19. Largura do pico na metade da altura e área de relaxação (tan delta) em diferentes teores e frações (FV:FR).

Teor/(FV:FR)	Largura na metade da altura			
	0:100	25:75	50:50	75:25
10%	6,02	6,13	6,20	6,28
21%	5,23	5,55	5,96	6,29
31%	4,88	5,16	5,32	5,37

Teor/(FV:FR)	Área de relaxação			
	0:100	25:75	50:50	75:25
10%	12,01	12,34	12,40	12,49
21%	10,43	11,09	11,90	12,53
31%	9,76	10,31	10,62	10,75

Largura do pico na metade da altura e área de relaxação para a resina estudada: 10,3 e 20,62, respectivamente.

De acordo com estudos de Ornaghi *et al.* (2009), a largura do pico na metade da altura e a área de relaxação são relatados para a homogeneidade do sistema e quanto maior a largura, mais heterogêneo é o sistema. Maiores valores foram encontrados para

a resina devido ao aumento do volume livre, assim há um maior número de sítios de ligações cruzadas e como consequência, mais heterogêneo é o sistema obtido. Com o aumento do teor de fibra, há uma queda nos valores da largura e da área de relaxação, provavelmente pelo menor volume de sítios de reticulação, e consequentemente, o sistema é mais homogêneo do que em menores teores. A Figura 50 apresenta um esquema ilustrando a relação entre heterogeneidade com o aumento do teor de fibra incorporado (volume livre).

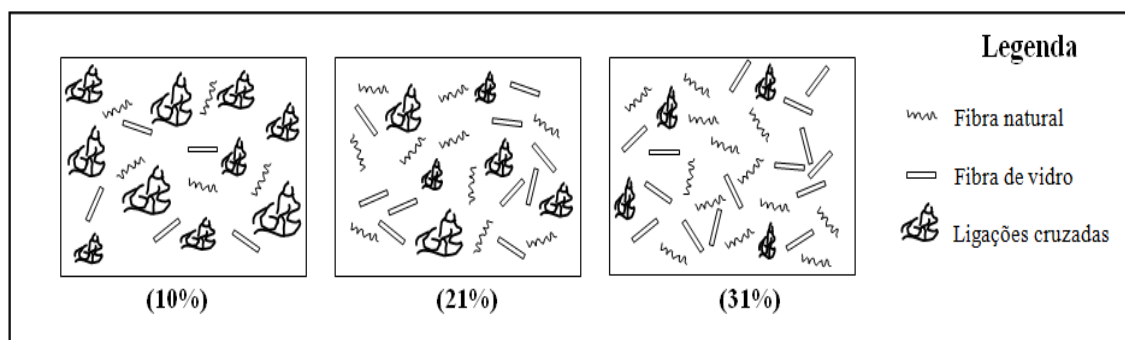


Figura 50. Distribuição de diferentes frações de fibra de vidro e fibra de ramie em um composto.

5.8 Método Cole-Cole

As mudanças nas propriedades viscoelásticas têm sido demonstradas na literatura por meio do método Cole-Cole, que foi desenvolvido para o estudo de dispersões dielétricas (UMA DEVI *et al.*, 2010). Em polímeros reticulados, as alterações estruturais que ocorrem após a adição de fibras à matriz polimérica podem ser estudadas utilizando o método Cole-Cole. O formato da curva do gráfico Cole-Cole é reportado para ser um indicativo da homogeneidade do sistema. Sistemas poliméricos homogêneos se apresentam como um diagrama em semicírculo (POTHAN *et al.*, 2003).

Vários autores (UMA DEVI *et al.*, 2010; POTHAN *et al.*, 2003; IDICULA *et al.*, 2005; ORNAGHI Jr. *et al.*, 2011) que estudaram compósitos poliméricos híbridos obtiveram diagramas com círculos imperfeitos, que é um indicativo da heterogeneidade do sistema. O diagrama Cole-Cole para a resina e para os compósitos a diferentes frações volumétricas de fibra de vidro e ramie é apresentado na Figura 51, onde os dados do logaritmo do módulo de perda (E'') foram plotados em função do logaritmo do módulo de armazenamento (E'). O diagrama Cole-Cole apresentado na Figura 51 apresenta círculos imperfeitos, característicos de sistemas heterogêneos.

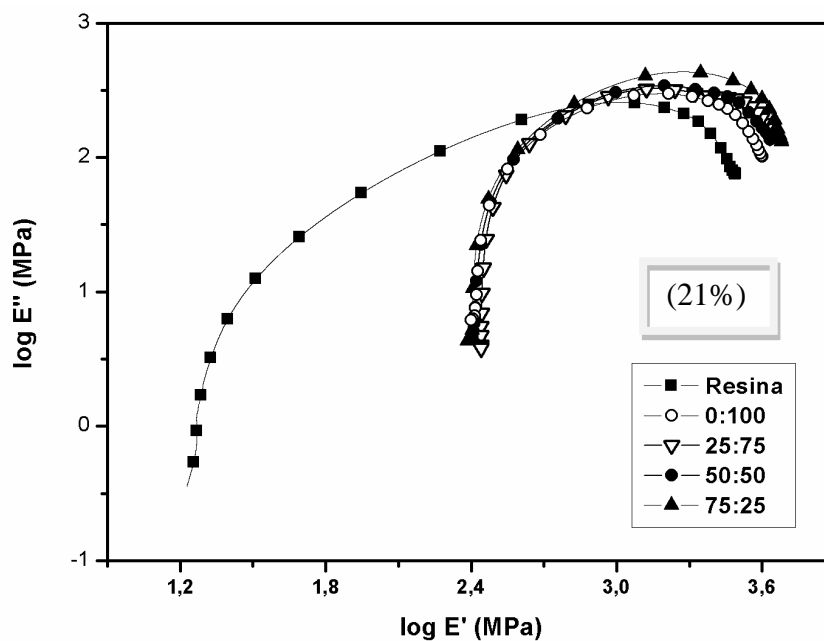


Figura 51. Método Cole-Cole em função da hibridização (21%) para os compósitos nas diferentes frações FV:FR estudadas.

Conforme já reportado anteriormente por Ornaghi Jr. *et al.* (2011) ao estudar compósitos híbridos vidro/curauá, o semicírculo para a resina pura mostra pronunciada assimetria para os baixos valores de E' e E'' , que é comportamento típico da maioria dos polímeros amorfos na região de relaxação primária. Já nos compósitos, a hibridização não teve uma grande influência na resposta do sistema. O diagrama Cole-Cole para o compósito (50:50) a diferentes teores de fibra é apresentado na Figura 52.

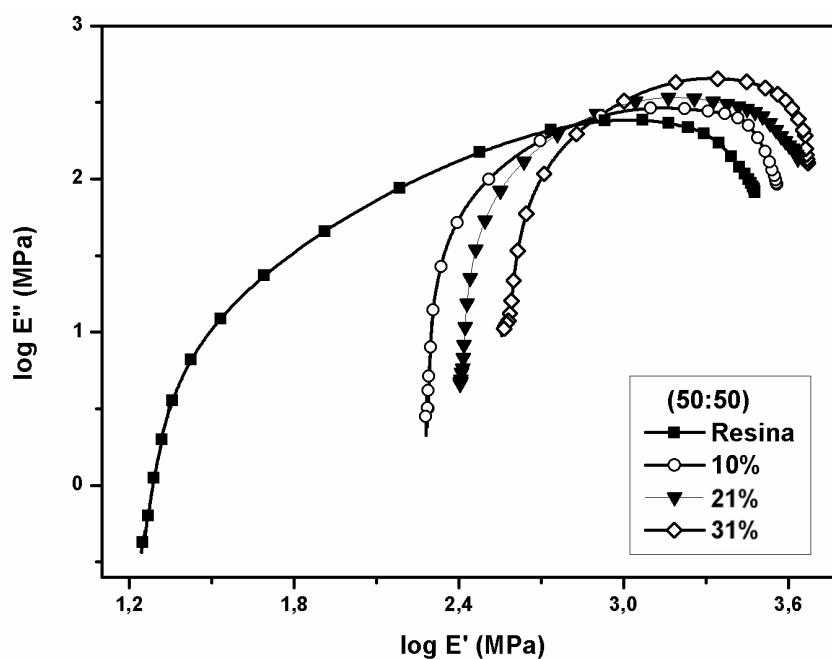


Figura 52. Método Cole-Cole ajustado para o compósito (50:50) em função do teor de fibra.

O diagrama Cole-Cole (Figura 52) também apresenta círculos imperfeitos, característicos de sistemas heterogêneos.

5.9 Fator de Adesão A

O grau de adesão interfacial alcançado nos compósitos foi avaliado em função das características alcançadas na interface fibra-poliéster, através da análise das propriedades dinâmico mecânicas, segundo a metodologia de Kubat apud Lopes e Souza (1999) para determinação de um fator comparativo de adesão interfacial A.

De acordo com Kubat apud Lopes e Souza (1999), um baixo valor de A significa um alto grau de interação ou adesão entre as fases constituintes do compósito fibra-interface-matriz. Ou seja, a altos níveis de adesão interfacial, a mobilidade molecular em torno do reforço é reduzida, e conseqüentemente baixos valores para o fator de adesão sugerem uma melhora nas interações na interface fibra-matriz (Correa *et al.*, 2007).

A Figura 53 mostra o gráfico do fator de adesão A em função do teor de fibra incorporado e também da fração de fibra de vidro e ramie utilizadas, calculados com base nos valores de tan delta da resina e dos compósitos na temperatura de transição vítrea.

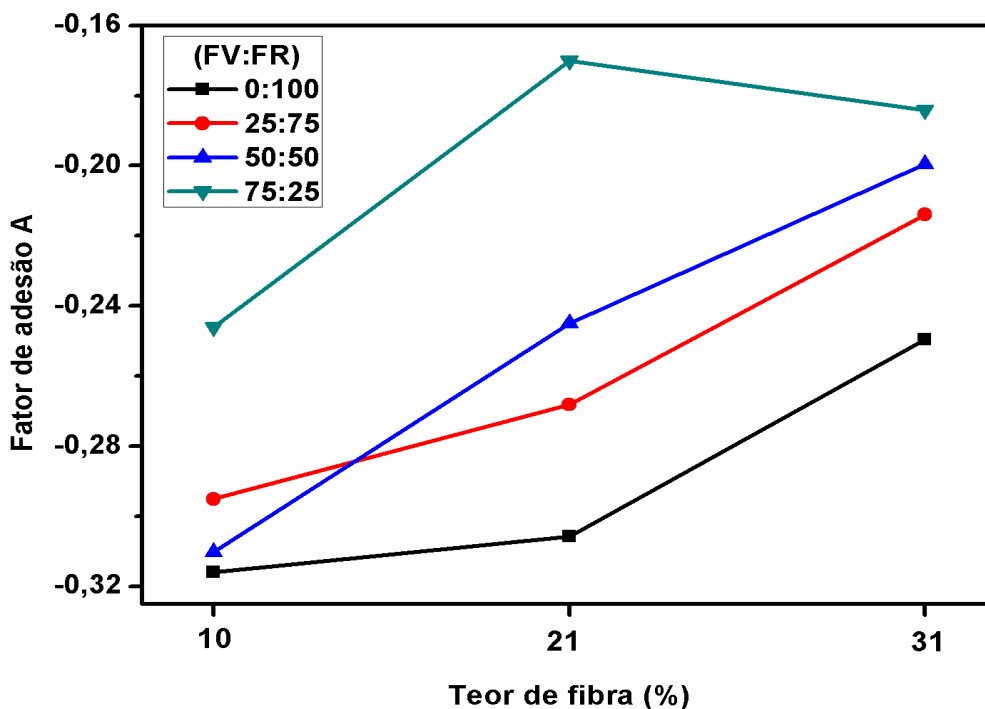


Figura 53. Fator de adesão calculados na T_g dos compósitos em diferentes frações (FV:FR) e teores de fibra.

Conforme observado na Figura 53, em menores teores e maiores frações de fibra natural, a adesão é melhor. Em relação ao teor de fibra incorporado, os menores valores encontrados para o fator de adesão A indicam melhor adesão para os compósitos com 10% de reforço e em relação à hibridização, os menores valores foram encontrados para os compósitos contendo 100% de fibra de ramie.

Sabe-se que os compósitos híbridos fazem parte de um sistema mais complexo do que os compósitos estudados por Correa *et al.* (2007), ao calcular o fator de adesão para diferentes agentes de acoplamento em polipropileno e madeira. Portanto, em relação ao teor de fibra incorporado, o resultado não corresponde ao encontrado anteriormente para o coeficiente C e altura do pico de tan delta, que revelam uma melhor interação fibra-matriz para os compósitos com 31% de reforço.

Os autores Correa *et. al* (2007) e Lopes & Souza (1999) estudaram a influência da adesão em função da variação da temperatura. De acordo com a Figura 54, o fator de adesão A foi calculado para os compósitos em função da temperatura.

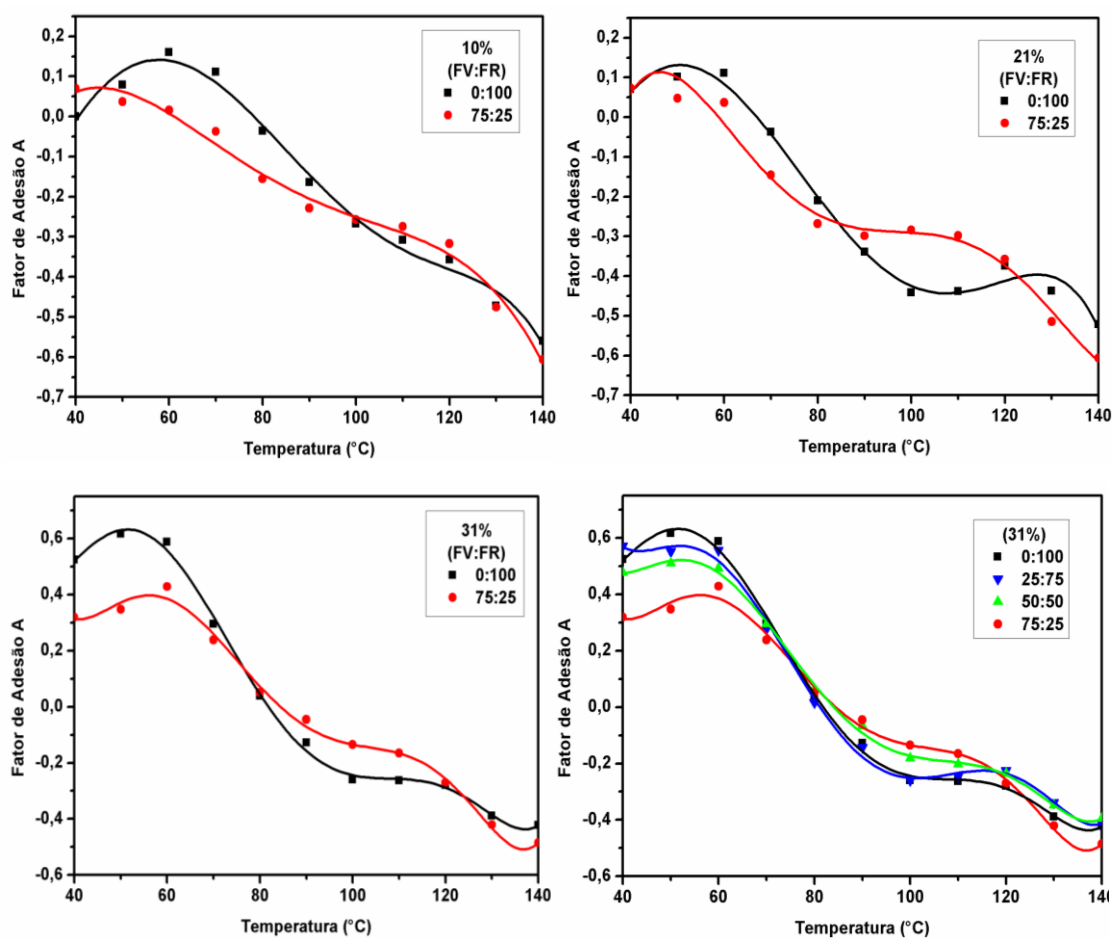


Figura 54. Fator de adesão para os compósitos 45/0:100 e 45/75:25 em diferentes teores a) 10%; b) 21%; c) 31%; d) 31% em todas as frações.

As Figuras 55.a, 55.b e 55.c mostram a relação entre o fator de adesão para os compósitos 0:100/45 e 75:25/45 nos diferentes teores e a Figura 55.d mostra esta relação para o compósito a 31% de reforço em todas as frações.

As Figuras 55.a, 55.b e 55.c mostram que, nos diferentes teores, o comportamento da curva inverte com o aumento da temperatura. Ou seja, a partir de 40 °C, a melhor adesão ocorre para os compósitos contendo um maior percentual de fibra de vidro. A partir de determinada temperatura este comportamento se inverte, e as fibras de ramie passam a ter uma melhor adesão interfacial.

6 CONCLUSÕES

➤ Durante o desenvolvimento experimental, pode-se aprimorar o método de preparação de fibras, assim como das mantas. Inicialmente, na etapa de lavagem utilizando Becker, as fibras se emaranhavam, e a perda era muito grande no momento de penteá-las e selecioná-las. Com a disposição das fibras em bandejas, evitou-se desperdício de fibras e de tempo.

➤ Em relação à caracterização da fibra de ramie, pode-se concluir que a análise na região do infravermelho mostrou que não há uma alteração significativa na estrutura química da fibra lavada em relação à fibra *in natura*. A análise de TGA revelou um ligeiro aumento na estabilidade térmica com o deslocamento para maiores temperaturas dos picos de degradação, enquanto que a análise morfológica, realizada via MEV, evidenciou a remoção de sujidades e compostos que prejudicam a adesão da fibra na matriz.

➤ Pela análise de DSC, verificou-se que os tempos de cura e pós-cura propostos pela literatura estão adequados para a resina utilizada.

➤ Na primeira etapa, para a escolha do comprimento adequado, levou-se em consideração que os compósitos moldados com fibras de 45 mm de comprimento apresentaram, de uma maneira geral, melhor desempenho mecânico e melhores resultados nos ensaios físicos de densidade e absorção de água.

➤ Analisando a influência da hibridização, constatou-se que o aumento da fração de fibra de vidro incorporada ocasionou:

- Aumento da densidade e redução da absorção de água;
- Aumento na resistência à flexão e módulo elástico, devido à maior resistência e rigidez da fibra de vidro em comparação com a fibra de ramie;
- Aumento na resistência ao impacto e resistência *Short Beam*;
- No DMA, os valores para o coeficiente de efetividade C ficaram bastante próximos, indicando boa transferência de tensão fibra/matriz, inclusive para as fibras de ramie;

- Aumento na altura do pico no módulo de perda, devido à maior dissipação de energia nos compósitos contendo maior fração de fibra de vidro;
- Aumento na altura do pico de tan delta, devido ao maior agrupamento das fibras de vidro com o aumento desta fração, ocasionando decréscimo nas interações fibra de vidro/poliéster;
- O aumento da frequência deslocou as curvas de tan delta para maiores temperaturas;
- Aumento na energia de ativação, devido à rigidez imposta pela fibra de vidro.

➤ Analisando a influência do teor, constatou-se que o aumento do teor de reforço incorporado ocasionou:

- Aumento no valor da absorção de água, pelo aumento do número de fibras com caráter hidrofílico no compósito.
- Aumento na resistência à flexão, impacto e *Short Beam* (a 10% o reforço não se apresentou eficiente).
- Menores valores de C e para a altura do pico de tan delta (maior efetividade na transferência de tensão fibra-matriz a 31% de reforço)
- Redução no fator de adesão A calculado, não correspondendo com os resultados encontrados para o coeficiente C e para a altura do pico de tan delta.

De uma maneira geral, é possível produzir compósitos com fibras naturais de ramie, que apresentam propriedades mecânicas superiores à da resina pura e a hibridização contribui para a diminuição da absorção de água, que é um dos maiores problemas na utilização de compósitos com fibra natural. Sendo assim, dependendo da aplicação do compósito, é possível obter materiais híbridos com bom desempenho, e também com peso reduzido.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

➤ Testar diferentes tratamentos químicos na fibra de ramie, e avaliar a influência nas propriedades mecânicas dos compósitos obtidos. São poucos os trabalhos apresentados na literatura avaliando a influência nas propriedades de compósitos com matriz poliéster produzidos a partir de fibras de ramie em diferentes tratamentos químicos.

➤ Avaliar a influência dos diferentes tratamentos na adesão da fibra de ramie/poliéster, a partir do fator de Adesão A calculado em função da temperatura.

REFERÊNCIAS

ABMACO. **Compósitos 1: Materiais, processos, aplicações, desempenhos e tendências.** São Paulo, 2008.

AHMED, K. S.; VIJAYARANGAN, S. Tensile, flexural and interlaminar shear properties of woven jute and jute-glass fabric reinforced polyester composites. **Journal of materials processing technology**, v. 207, p. 330-335, 2008.

AKLONIS, J. J.; MacKNIGHT, W. J.; SHEN, M. **Introduction to Polymer Viscoelasticity.** Editora Wiley-Interscience, p. 55-56, 1972.

ALAWAR, A.; HAMED, A. M.; Al-KAABI, K. Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement. **Composites: Part B**, v. 40, p. 601-606, 2009.

AMORIM, W., QUEIROZ, G., CALADO, V., BASTIAN, F., **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 316-323, 2006.

ANGELL, C. A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. **Science**, v. 267, p. 1924-1935, 1995.

ANGELINI, L.G; LAZZERI, A.; LEVITA, G.; FONTANELLI, D.; BOZZI, C. Ramie (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and Spanish Broom (*Spartiumjunceum* L.) fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**, v. 11, p. 145-161, 2000.

ANGRIZANI, C. C.; VIEIRA, C. A. B.; ZATTERA, A. J.; FREIRE, E.; SANTANA, R. M. C.; AMICO, S. C. Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos com poliéster. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2006. CD-ROOM.

BEIM, K. F. **Estudo comparativo das tensões cisalhantes na interface entre camadas de um compósito polimérico de fibra de carbono pelos métodos numérico e experimental.** 2008. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia Nuclear) – Institutos de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2008.

BENINI, K. C. C. de C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar.** 2011. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V. M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A. Z. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 832-838, 2010.

Boletim técnico da resina polyester UCEFLEX UC 5530-M, **Elekeiroz S.A.**, jan. 2011.

BUREAU, E.; CHEBLI, K.; CABOT, C.; SAITER, J.M.; DREUX, F.; MARAIS, S.; METAYER, M. Fragility of unsaturated polyester resins cured with styrene: influence of the styrene concentration. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 2169-2176, 2001.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2002.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**, Editora Artliber, p. 263-284, 2004.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n.2, p. 255-263, 2005.

CHEN, D.; LI, J.; REN, J. Study on sound and absorption property of ramie fiber reinforced poly(L-lactic acid) composites: Morphology and properties. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1012-1018, 2010.

CICALA, G.; CRISTALDI, G.; RECCA, G.; ZIEGMANN, G.; EL-SABBAGH, A.; DICKERT, M. Properties and performances of various hybrid glass/natural fibre composites for curved pipes. **Materials and Design**, v. 30, p. 2538-2543, 2009.

CORREA, C. A.; RAZZINO, C. A.; HAGE Jr, E. Role of maleated coupling agents on the interface adhesion of polypropylene-wood composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 20, p. 323-339, 2007.

COSTA, M. L.; ALMEIDA, S. F. M.; REZENDE, M. C. Resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos com resina epóxi com diferentes arranjos das fibras na presença de vazios. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 182-189, 2001.

DA 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. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, PP. 154-161, 2008.

DE ROSA, I. M.; KENNY, J. M.; MANIRUZZAMAN, M.; MONIRUZZAMAN, M.; MONTI, M.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F. Effect of chemical treatments on the mechanical and thermal behavior of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 246-254, 2011.

DELAHAYE, N.; MARAIS, S.; SAITER, M.; METAYER, M. Characterization of unsaturated polyester resin cured with styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, 695-703, 1998.

EKLIND, H.; MAURER, F. H. J. Frequency and temperature dependence of molecular and micromechanical transitions in PPO/PMMA/P(S-g-EO) blends. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 34, p. 1569-1578, 1996.

EMBRAPOL - **Resina Poliéster**. Disponível em: <<http://www.embrapol.com.br/resina.htm>>. Acesso em: 06 fev 2012.

FAN, Z.; SANTARE, M. H.; ADVANI, S. G. Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes. **Composites: Part A**, v. 39, p. 540-554, 2008.

Fiberglass. Desmoldantes para Fiberglass. Disponível em: <<http://fiberglass-brasil.blogspot.com/2010/07/desmoldantes.html>>. Acesso em: 01 mar. 2012.

GU, H. Dynamic mechanical analysis of the seawater treated glass/polyester composites. **Materials and Design**, v. 30, p. 2774-2777, 2009.

HAMEED, N.; SREEKUMAR, P. A.; FRANCIS, B.; YANG, W.; THOMAS, S. Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly (styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. **Composites: Part A**, v. 38, p. 2422-2432, 2007.

HERRERA-FRANCO, P. J.; DRZAL, L. T. Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites. **Composites**, v. 23, p. 2-27, jan 1991.

HSIAO, K.T.; LITTLE, R.; RESTREPO, O.R.; MINAIE, B.A study of direct cure kinetics characterization during liquid composite molding. **Composites: Part A**, v. 37, p. 925-933, 2006.

IDICULA, M.; MALHOTRA, S. K.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1077-1087, 2005.

JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n.1, p. 1-18, 2011.

JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S. Mechanical performance of oil palm empty fruit bunches/jute fibres reinforced epoxy hybrid composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 7944-7949, 2010.

JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S; ABU BAKAR, A.; KHANAM, P. N. Chemical resistance, void content and tensile properties of oil palm/jute fibre reinforced polymer hybrid composites. **Materials and Design**, v. 32, p. 1014-1019, 2011.

JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S; ALATTAS, O. S. Woven hybrid biocomposites: Dynamic mechanical and thermal properties. **Composites: Part A**, v. 43, p. 288-293, 2012.

JAYANARAYANAN, K.; THOMAS, S.; JOSEPH, K. Morphology, static and dynamic mechanical properties of in situ microfibrillar composites based on polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends. **Composites: Part A**, v. 39, p. 164-175, 2008.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofiber and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343-364, 2008.

JOHN, N. A.; BROWN, J. R. Flexural and interlaminar shear properties of glass-reinforced phenolic composites. **Composites: Part A**, v. 29A, p. 939-946, 1998.

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

LEÃO, M. A. **Fibras de Lucuri: um reforço alternativo de compósitos poliméricos**. 2008. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2008.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LIMA, C. K. M. de. **Estudo da incorporação de resíduo industrial polimérico ao CAP**. 2008. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

LIU, Z. T.; YANG, Y.; ZHANG, L.; SUN, P.; LIU, Z. W.; LU, J.; XIONG, H.; PENG, Y.; TANG, S. Study on the performance of ramie fiber modified with ethylenediamine. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 18-25, 2008.

LOPES, P. E.; SOUZA, J. A. Modificação nas características da interface/interfase em compósitos de polipropileno/fibras de vidro com compatibilizante PP-g-MAH e sua influência nas propriedades mecânicas. **Polímeros**, jul-set, p. 98-103, 1999.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites – reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 198-204, 2006.

MANDAL, S.; ALAM, S. Dynamic mechanical analysis and morphological studies of glass/bamboo fiber reinforced unsaturated polyester resin-based hybrid composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. E382-E387, 2012.

MARGEM, F. M.; MONTEIRO, S. N.; NETO, J. B.; RODRIGUEZ, R. J. S.; SOARES, B. G. The dynamic-mechanical behavior of epoxy matrix composites reinforced with ramie fibers. **Revista Matéria**, v. 15, p. 164-171, 2010.

MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A. L.; VELASCO-SANTOS, C.; de-ICAZA, M.; CASTAÑO, V. M. Dynamical-mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers. **Composites: Part B**, v. 38, p. 405-410, 2007.

MELO, J. D. D.; RADFORD, D. W. Time and temperature dependence of the viscoelastic properties of CFRP by dynamic mechanical analysis. **Composite Structures**, v. 70, p. 240-253, 2005.

MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**, Editora CRC Press LLC, p. 13-29, 1999.

MISHRA, S.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M.; PARIJA, S.; NAYAK, S. K.; TRIPATHY, S. S. Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1377-1385, 2003.

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

MOTA, R. C. S. **Análise de viabilidade técnica de utilização da fibra de bananeira com resina sintética em compósitos**. 2010. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. **Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de *E. globulus***. *Silva Lusitana*, 10, (2), pp. 207-216, 2002.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, juta and kapok fibers by alkalization. **Journal of applied polymer science**, v. 84, p. 2222-2234, 2002.

NAYAK, S. K.; MOHANTY, S.; SAMAL, S. K. Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 523, p. 32-38, 2009.

O Ramie. Tudo sobre plantas. Disponível em: <<http://www.tudosobreplantas.net/227-rami-boehmeria-nivea>>. Acesso em: 21 jan. 2010.

OLIVEIRA, M. H. **Principais matérias-primas utilizadas na indústria têxtil**, Brasil, 1997.

ORNAGHI Jr., H. L.; **Caracterização mecânica e dinâmico-mecânica de compósitos híbridos vidro/sisal moldados por RTM**. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ORNAGHI Jr., H. L.; BOLNER, A. S.; FIORIO, R.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 887-896, 2010.

ORNAGHI, Jr., H. L.; SILVA, H. S. P. da; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Hybridization Effect on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Curaua Composites. **Materials Science and Engineering**, v. 528, p. 7285-7289, 2011.

PAIVA Jr., C. Z.; CARVALHO, L. H. de, FONSECA, V. M.; MONTEIRO, S. N.; d'ALMEIDA, J. R. M. Analysis of the tensile strength of polyester/hybrid ramie-cotton fabric composites. **Polymer Testing**, v. 23, p. 131-135, 2004.

PAIVA, J. M. F.; SANTOS, A. D. N.; REZENDE, M. C. Comparação da resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos epóxi/carbono de aplicação aeronáutica. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**, 9., 2007, Campina Grande.

Disponível em: <<http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/600.pdf>>. Acesso em: 9 mar 2012.

PASCAULT, J. P.; SAUTEREAU, H.; VERDY, J.; WILLIAMS, R. J. J. **Thermosetting Polymers**. Editora Marcel Dekker, 2002.

PAUL, S. A.; JOSEPH, K.; MATHEW, G. D. G.; POTHEN, L. A.; THOMAS, S. Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fiber and short banana fiber. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1380-1387, 2010.

PISTOR, V.; ORNAGHI, F.; ORNAGHI, H.; ZATTERA, A. Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxycyclohexyl-POSS nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 532, p. 339-345, 2012.

POTHAN, L. A.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 283-293, 2003.

POTHAN, L. A.; GEORGE, C. N.; JOHN, M. J.; THOMAS, S. Dynamic mechanical and dielectric behavior of banana-glass hybrid fiber reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastic and Composites**, v. 29, n.08, p. 1130-1145, 2010.

QIN, Q.; Mc KENNA, B. Correlation between dynamic fragility and glass transition temperature for different classes of glass forming liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 2977-2985, 2006.

RASSMANN, S.; REID, R.G.; PASKARAMOORTY, R. Effects of processing conditions on the mechanical and water absorption properties of resin transfer moulded kenaf fibre reinforced polyester composite laminates. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1612-1619, 2010.

REDDY, K. O.; MAHESWARI, C. U.; REDDY, D. J. P.; RAJULU, A. V. Thermal properties of Napier grass fibers. **Materials Letters**, v. 63, p. 2390-2392, 2009.

REZAEI, F.; YUNUS, R.; IBRAHIM, N. A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber. **Materials and Design**, v. 30, p. 260-263, 2009.

ROUISSON, D.; SAIN, M.; COUTURIER, M. Resin transfer molding of hemp fiber composites: optimization of the process and mechanical properties of the materials. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 895-906, 2006.

SANGTHONG, S.; PONGPRAYOON, T.; YANUMET, N. Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers. **Composites: Part A**, v. 40, p. 687-694, 2009.

SANTANA, F. A. **Estudo de processamento de compósito termoplástico a partir de pré-impregnados peek/fibra de carbono moldados por compressão a quente**. 2010.

107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de Taubaté, Taubaté, 2010.

SANTOS, H. M. M.; VEIGA, F. J. B.; PINA, E. M. S. T. de; SOUZA, J. J. M. S. de. Obtenção de *pellets* por extrusão e esferonização farmacêutica. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 42, n. 3, p. 309-318, 2006.

SANTOS, A. M. dos. **Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. 2006. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SANTOS, R. S.; SOUZA, A. A. De; PAOLI, M.A De. Cardanol-formaldehyde thermoset composites reinforced with buriti fibers: preparation and characterization. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1123-1129, p. 2010.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 1694-1709, 2007.

SELMY, A. L.; ELSESI, A. R.; AZAB, N. A.; ABD EL-BAKY, M. A. Interlaminar shear behavior of unidirectional glass fiber (U)/random glass fiber (R)/epoxy hybrid and non-hybrid composite laminates. **Composites: Part B**, v. 43, n.4, p. 1714-1719, 2012.

SHARIFAH H. A.; MARTIN P. A.; SIMON J. C.; SIMON R. P. Modified polyester resins for natural fibre composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 525-535, 2005.

SHIH, Y.F. A study of the fiber obtained from the water bamboo husks. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 819-828, 2007.

SILVA, H. S. P. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibra de vidro**. 2010. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SILVA, J. P. S. F. **Otimização das condições de produção de resinas poliéster insaturado**. 2008. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2008.

SOBRINHO, L. L. **Desenvolvimento de matriz polimérica para material compósito visando o reforço de dutos de aço**. 2005. 137f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. G.; PAOLI, M. A. De. Characterization of lignocellulosiccurauafibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p.47-53, 2009.

SREEKUMAR, P.A.; JOSEPH, K.; UNNIKRISSHANAN, G.; THOMAS, S.A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester

composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 453-461, 2007.

SUMMERSCALES, J. SEARLE T. J. Low-pressure (vacuum infusion) techniques for molding large composites structures. Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: **Journal of Materials Design and Application**, v. 219, p. 45-58, 2005.

SUMMERSCALES, J.; DISSANAYAKE, N.; VIRK, A.; HALL, W.A review of bastfibres and their composites. Part 2 – Composites. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1336-1344, 2010.

UMA DEVI, L.; BHAGAWAN, S. S.; THOMAS, S. Dynamic Mechanical Analysis of Pineapple Leaf/Glass Hybrid Fiber Reinforced Polyester Composites. **Polymer Composite**, v. 31, p. 956-965, 2010.

VELMURUGAN, R.; MANIKANDAN, V. Mechanical properties of palmyra/glass fiber hybrid composites. **Composites: Part A**, v. 38, p. 2216-2226, 2007.

VENKATESHWARAN, N.; ELAYAPERUMAL, G. K.; SATHIYA, G. K. Prediction of tensile properties of hybrid-natural fiber composites. **Composites: Part B**, v. 43, p. 793-796, 2012.

VIEIRA, C. A. B. **Avaliação de métodos de fabricação de mantas híbridas de fibras curtas de vidro e sisal em compósitos poliméricos**. 2008. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.

VIEIRA, C. A. B.; SUSINI, S. B.; FREIRE, E.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Characterization of hybrid composites produced with mats made using different methods. **Materials research**, v. 12, n. 4, p. 1-7, 2009.

YANG, Q.; LUE, A.; ZHANG, L. Reinforcement of ramie fibers on regenerated cellulose films. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 2319-2324, 2010.

YU, T.; LI, Y.; REN, J. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, p. 651-655, 2009.

YU, T.; REN, J.; LI, S.; YUAN, H.; LI, Y. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. **Composites: Part A**, v. 41, p. 499-505, 2010.