



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Fernando Luís Pinheiro Pires Leite

**Durabilidade de compósitos de matriz termoplástica/termoendurecível reforçada com fibras sintéticas e naturais**

Tese de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de:

Professor Doutor João Pedro Lourenço Gil Nunes

Professor Doutor Raul Manuel Esteves Sousa Figueiro

## DECLARAÇÃO

Nome: Fernando Luís Pinheiro Pires Leite

Endereço eletrónico: fernando\_leite9@hotmail.com

Telemóvel: 916629068

Cartão do Cidadão: 13774161

Título da dissertação:

Durabilidade de compósitos de matriz termoplástica/termoendurecível reforçada com fibras sintéticas e naturais.

Orientadores:

Professor Doutor João Pedro Lourenço Gil Nunes

Professor Doutor Raul Manuel Esteves Sousa Figueiro

Ano de conclusão: 2017

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Assinatura:

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor João Pedro Lourenço Gil Nunes e ao Professor Doutor Raul Manuel Esteves Sousa Figueiro pela orientação, ajuda, conhecimento e disponibilidade.

À Fibrenamics, em especial ao Fernando Cunha, Carlos Mota, João Bessa, Joana Matos e Luís Nobre por toda a ajuda, disponibilidade e paciência que tiveram comigo.

Aos técnicos dos Departamentos de Engenharia de Polímeros, Engenharia Têxtil, Engenharia Civil e Engenharia Eletrónica pelo auxílio que me prestaram nas atividades laboratoriais.

Aos meus amigos pela amizade, apoio e incentivo para concluir esta investigação.

Aos meus pais pelo apoio e pela possibilidade que me concederam de me formar academicamente.

À minha irmã Ana Leite e à minha namorada Andreia Teixeira que com o seu apoio e motivação incondicional me levaram a acabar esta investigação e este curso. Obrigado por tudo o que fizeram por mim.



## RESUMO

O objetivo da presente dissertação é investigar a durabilidade de compósitos de matriz polimérica termoplástica e termoendurecível reforçados com fibras naturais e sintéticas em ambientes corrosivos. Para a produção de compósitos foram escolhidos o PP como matriz termoplástica e uma resina epóxido como matriz termoendurecível que se reforçaram com fibras natural de juta e sintética de vidro. Para melhorar a adesão entre fibra e matriz e a durabilidade dos compósitos, submeteu-se a fibra natural a tratamentos superficiais, nomeadamente, a um tratamento alcalino e a um revestimento com verniz protetor de madeira. A resina epóxida foi ainda aditivada com um absorvedor UV (Tinuvin P). Os compósitos foram produzidos por moldação por compressão e posteriormente sujeitos a ensaios de corrosão e durabilidade em ambientes alcalinos, ricos em cloretos, condições gelo/degelo e ensaios acelerados de envelhecimento por ultravioletas (QUV). Após exposição durante 30 dias nesses ambientes os compósitos foram sujeitos a ensaios de espectrofotometria com emissão ótica, microscopia ótica, espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier (FTIR), análise térmica simultânea (STA) e de tração para se avaliarem, respetivamente, as mudanças causadas na sua cor, na estrutura organizativa, e/ou na estrutura química por efeitos dos diferentes tratamentos superficiais a que as fibras foram sujeitas e/ou da aditivação das matrizes e/ou ainda alterações causadas nas suas características de degradação (perda de massa) com a temperatura e mecânicas.

Observou-se que, após sujeição aos ensaios de durabilidade, os compósitos de resina epóxido reforçada com fibras de vidros apresentaram geralmente melhores propriedades mecânicas que os de PP reforçado com fibras de juta. Enquanto a aditivação do epóxido com Tinuvin P melhorou os resultados de durabilidade e degradação nos compósitos reforçados com fibra de vidro, o mesmo não aconteceu no caso dos compósitos reforçados com fibras de juta que viram diminuída a durabilidade e aumentada a sua degradação com a temperatura. Este absorvedor de ultravioletas (Tinuvin P) também mostrou diminuir a perda de massa em alguns compósitos sujeitos a ensaios de envelhecimento acelerado (QUV) e não influenciar a temperatura máxima de degradação da resina epóxido. Os tratamentos superficiais usados nas fibras de juta aumentaram a durabilidade e diminuíram a descoloração nos compósitos com matriz de PP mas, pelo contrário, afetaram negativamente essas propriedades nos compósitos de matriz termoendurecível.

Palavras-chave: durabilidade; fibras naturais; fibras sintéticas; FTIR; Tinuvin P



## ABSTRACT

The objective of this dissertation is to investigate the durability of thermoplastic and thermosetting polymer matrix composites reinforced with natural and synthetic fibers in corrosive environments. For the production of composites PP was chosen as a thermoplastic matrix and an epoxy resin as a thermosetting matrix that were reinforced with natural jute and synthetic glass fibers. To improve adhesion between fiber and matrix and the durability of the composites, natural fibers were subjected to surface treatments, namely, an alkaline treatment and a coating with protective wood varnish. The epoxy resin was further supplemented with a UV absorber (Tinuvin P). The composites were produced by compression molding and subsequently subjected to corrosion and durability tests in alkaline environments, rich in chlorides, freeze / thaw conditions and accelerated ultraviolet aging (QUV) tests. After exposure for 30 days in these environments the composites were subjected to spectrophotometry tests with optical emission, optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), simultaneous thermal analysis (STA) and tensile tests to evaluate, respectively, the changes caused by their color, organizational structure and / or chemical structure by the effects of the different surface treatments to which the fibers were subjected and / or the additives of the matrices and / or changes caused in their degradation characteristics (loss of mass) with temperature and mechanical.

It was found that, following subjection to the durability tests, glass fiber reinforced epoxy resin composites generally had better mechanical properties than those of jute fiber reinforced PP. While the epoxide with Tinuvin P improved the durability and degradation results in glass fiber reinforced composites, this was not the case for composites reinforced with jute fibers which decreased durability and increased degradation with temperature. This ultraviolet absorber (Tinuvin P) also showed to decrease the mass loss in some composites subject to accelerated aging tests (QUV) and did not influence the maximum degradation temperature of the epoxy resin. The surface treatments used in jute fibers increased durability and decreased discoloration in the PP matrix composites but, on the contrary, negatively affected these properties in the thermosetting matrix composites.

Keywords: durability; FTIR; natural fibers; synthetic fibers; Tinuvin P





# ÍNDICE

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	v
Abstract .....	vii
Lista de Figuras .....	xi
Lista de Tabelas .....	xv
Lista de Siglas e Acrónimos .....	xviii
Capítulo 1 - Introdução .....	1
1. Enquadramento .....	3
2. Objetivos .....	3
3. Organização da Dissertação .....	4
Capítulo 2 - Estado da Arte .....	7
1. Enquadramento .....	9
2. Fibras .....	9
2.1. Fibras naturais .....	10
2.2. Fibras sintéticas .....	10
3. Polímeros .....	11
3.1. Termoplásticos .....	12
3.2. Termoendurecíveis .....	12
4. Processamento de compósitos .....	13
5. Compósitos reforçados com fibras naturais .....	14
5.1. Aspectos positivos .....	15
5.2. Limitações .....	15
6. Modificação da durabilidade de compósitos de fibras naturais .....	16
6.1. Tratamentos superficiais nas fibras naturais .....	16
6.2. Aditivção da matriz polimérica .....	18
7. Tendências dos Compósitos de fibra natural .....	20
Capítulo 3 – Parte Experimental .....	23
1. Materiais .....	25
2. Preparação dos compósitos .....	25
2.1. Condições de processamento .....	25
2.2. Corte das Fibras .....	28
2.3. Tratamentos na fibra .....	29

2.3.1. Tratamento 1 .....	29
2.3.2. Tratamento 2 .....	31
2.4. Aditivação da matriz.....	32
3. Produção dos compósitos.....	32
3.1. Compósitos de juta com PP .....	32
3.2. Compósitos em juta com epóxico .....	33
3.3. Compósitos fibra de vidro com PP .....	34
3.4. Compósitos em fibra de vidro com epóxico.....	35
4. Ensaio de durabilidade .....	35
4.1. Cloretos.....	35
4.2. Alcalinos .....	36
4.3. Gelo/degelo.....	36
4.4. Envelhecimento acelerado por uv (QUV) .....	37
5. Ensaio finais de verificação.....	38
5.1. Análise espectrofotométrica .....	38
5.2. Microscopia ótica .....	39
5.3. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	40
5.4. Análise termogravimétrica .....	41
5.5. Ensaio mecânicos .....	42
Capítulo 4 – Apresentação e discussão dos resultados .....	45
1. Comparação entre compósitos de matriz termoplástica e termoendurecível .....	47
2. Efeito da aditivação da matriz termoendurecível .....	53
3. Efeito dos tratamentos superficiais na fibra natural .....	61
Capítulo 5 – Conclusões.....	75
Bibliografia.....	80

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de fibras naturais, sintéticas e minerais existentes. ....	9
Figura 2. Prensas hidráulicas utilizadas na produção dos compósitos .....	26
Figura 3. Exemplos da fibra de juta e da fibra de vidro. ....	26
Figura 4. Estufa Binder FD 115 # 04 – 73401. ....	31
Figura 5. Exemplar do recipiente do absorvedor de radiação UV - Tinuvin P. ....	32
Figura 6. Agitador mecânico. ....	34
Figura 7. Equipamento de controlo da arca congeladora .....	37
Figura 8. Máquina de QUV ACCELERATED WEATHERING TESTER. ....	37
Figura 9. Medição das propriedades de cor. ....	39
Figura 10. Equipamento FTIR SHIMADZU IRAffinity S1 .....	41
Figura 11. Equipamento STA HITACHI STA 7200 .....	42
Figura 12. Ensaio de tração. ....	43
Figura 13. Comparação da resistência à tração entre os provetes de juta com matriz de PP e epóxido e dos de fibra de vidro com matriz de PP e de epóxido. ....	47
Figura 14. Comparação do módulo de Young entre os provetes de juta com matriz de PP e de epóxido e os de fibra de vidro com matriz de PP e de epóxido. ....	48
Figura 15. Comparação da perda de massa nos compósitos reforçados com juta usando o PP e do epóxido como matriz. ....	50
Figura 16. Comparação da perda de massa nos compósitos reforçados com fibras de vidro usando PP e epóxido como matriz. ....	51
Figura 17. Variações da luminosidade obtidas nos compósitos ensaiados. ....	52
Figura 18. Comparação da resistência à tração entre os compósitos reforçados com fibras de juta e de vidro com a matriz epóxida não aditivada e aditivada com Tinuvin P. ....	54
Figura 19. Comparação do módulo de Young entre os compósitos reforçados com fibras de juta e de vidro com a matriz epóxida não aditivada e aditivada. ....	54
Figura 20. Espectros FTIR dos compósitos reforçados com fibras de juta com a matriz de epóxido não aditivada e aditivada com Tinuvin após exposição ao ambiente alcalino. ....	55
Figura 21. Espectros FTIR dos compósitos reforçados com fibras de juta com matriz epóxida não aditivada e aditivada após exposição às condições de gelo/degelo. ....	55
Figura 22. Espectros FTIR dos compósitos de fibra de vidro com matriz epóxida não aditivada e aditivada sujeitos a condições de gelo/degelo. ....	56

Figura 23. Espectros FTIR dos compósitos de fibra de vidro com matriz epóxida não aditivada e aditivada após exposição a ambiente alcalino. ....	56
Figura 24. Espectros FTIR dos compósitos de fibra de vidro com matriz epóxida não aditivada e aditivada após exposição a ambiente com cloretos. ....	57
Figura 25. Espectros FTIR dos compósitos de fibra de vidro com matriz epóxida não aditivada e aditivada após exposição ao ambiente de envelhecimento acelerado por UV (QUV).....	57
Figura 26. Comparação da perda de massa nos compósitos reforçados com fibras de juta com matriz epóxida não aditivada e aditivada com Tinuvin P. ....	58
Figura 27. Comparação da temperatura à qual a degradação dos compósitos reforçados com fibras de juta e com matriz epóxida não aditivada e aditivada é máximo. ....	58
Figura 28. Comparação da perda de massa com a temperatura nos compósitos reforçados com fibras de vidro de matriz epóxida não aditivada e aditivada. ....	59
Figura 29. Comparação da temperatura à qual a degradação dos compósitos reforçados com fibras de vidro e matriz epóxido não aditivada e aditivada é máxima. ....	59
Figura 30. Variações das luminosidades dos compósitos ensaiados. ....	60
Figura 31. Variações das luminosidades dos compósitos ensaiados. ....	60
Figura 32. Comparação da resistência à tração entre os provetes de juta com matriz de PP sem tratamento e com tratamentos 1 e 2. ....	61
Figura 33. Comparação do módulo de Young entre os provetes de juta com matriz de PP sem tratamento e com tratamento 1 e 2. ....	62
Figura 34. Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de PP sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente gelo/degelo. ....	63
Figura 35. Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de PP sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente alcalino. ....	63
Figura 36. Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de PP sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente de cloretos. ....	64
Figura 37. Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de PP sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente de QUV. ....	64
Figura 38. Gráfico com a comparação da perda de massa de uma amostra de juta sem tratamento com matriz de PP, uma amostra de juta tratamento 1 com matriz de PP e uma amostra de juta tratamento 2 com matriz de PP. ....	65
Figura 39. Gráfico com a comparação da temperatura à qual a degradação do PP é máxima. ....	66

Figura 40. Gráfico de comparação da resistência à tração entre os provetes de uma amostra de juta sem tratamento com matriz de epóxico, uma amostra de juta tratamento 1 com matriz de epóxico e uma amostra de juta tratamento 2 com matriz de epóxico. ....	67
Figura 41. Gráfico de comparação do módulo de Young entre os provetes de uma amostra de juta sem tratamento com matriz de epóxico, uma amostra de juta tratamento 1 com matriz de epóxico e uma amostra de juta tratamento 2 com matriz de epóxico. ....	67
Figura 42. Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de epóxico sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente gelo/degelo. ....	68
Figura 43. Espectro FTIR dos compósitos de juta com matriz de epóxico sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente alcalino. ....	68
Figura 44. Espectro FTIR dos compósitos de juta com matriz de epóxico sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente cloretos. ....	69
Figura 45. Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de epóxico sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente de QUV. ....	69
Figura 46. Gráfico com a comparação da perda de massa de uma amostra de juta sem tratamento com matriz de epóxico, uma amostra de juta tratamento 1 com matriz de epóxico e uma amostra de juta tratamento 2 com matriz de epóxico. ....	70
Figura 47. Gráfico com a comparação da temperatura à qual a degradação da epóxico é máxima numa amostra de juta sem tratamento com matriz de epóxico, uma amostra de juta tratamento 1 com matriz de epóxico e uma amostra de juta tratamento 2 com matriz de epóxico. ....	70
Figura 48. Variações das luminosidades dos compósitos ensaiados. ....	71
Figura 49. Variações das luminosidades dos compósitos ensaiados. ....	72
Figura 50. Exemplo de compósitos que serviram de controlo e outros que sofreram alterações durante os ensaios de durabilidade e que são visíveis ao microscópio ótico. ....	73
Figura 51. Exemplo de compósitos que serviram de controlo e outros que sofreram alterações durante os ensaios de durabilidade e que são visíveis ao microscópio ótico. ....	74



## LISTA DE TABELAS

Tabela I. Propriedades físicas, mecânicas e preço de algumas fibras naturais e sintéticas usadas em diversos tipos de aplicações. ....	11
--	----

## LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS

ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
DTA	Análise Térmica Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho de Transformação de Fourier
HALS	Estabilizadores de Luz de Amina Impedida
MFI	Índice de Fluxo de Fusão
NEC	Companhia Elétrica Nipônica
PET	Politereftalato de etileno
PLA	Poliácido láctico
PP	Polipropileno
RTM	Moldação por transferência de resina
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
STA	Análise Termogravimétrica Simultânea
TGA	Análise Termogravimétrica
UV	Ultravioleta
VARTM	Moldação por transferência de resina assistida por vácuo



## **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO**



## 1. ENQUADRAMENTO

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular *Dissertação em Engenharia de Polímeros* do plano de estudos do Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros.

Nos últimos anos as fibras naturais surgiram como uma boa solução para substituir as fibras sintéticas, devido ao aumento da consciencialização dos problemas e novas regras ambientais, bem como, à necessidade de redução do consumo de petróleo. As fibras naturais são materiais “amigos” do ambiente que muitas vezes apresentam boas propriedades mecânicas. Torna-se portanto um bom desafio tentar substituir as fibras sintéticas por fibras naturais em aplicações estruturais sem que ocorra uma grande diferença ao nível de propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Algumas das vantagens das fibras naturais em relação às fibras sintéticas são: menor custo, menor peso, maior abundância e serem uma matéria-prima renovável e biodegradável. Por outro lado, os maiores problemas das fibras naturais são geralmente a sua elevada sensibilidade à humidade, que resulta numa fraca compatibilidade com as matrizes poliméricas, e a baixa durabilidade que apresentam comparativamente com as fibras sintéticas. A fraca adesão entre a matriz e a fibra origina compósitos com fracas propriedades mecânicas e baixa durabilidade, o que tem dificultado a substituição das fibras sintéticas por fibras naturais em aplicações estruturais. Para que essa substituição possa ocorrer poderá ser necessário efetuar tratamentos, tanto às fibras naturais como às matrizes, que permitam melhorar a adesão na interface polímero/matriz e garantir as características mecânicas e de durabilidade indispensáveis nos compósitos.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação é investigar a durabilidade e a degradação de compósitos de base termoplástica e termoendurecível reforçados com fibras naturais e sintéticas. Serão aplicados dois tratamentos superficiais às fibras naturais e um aditivo na matriz termoendurecível com o intuito de aumentar a durabilidade e diminuir a degradação dos compósitos reforçados com fibras naturais. Embora a fibras sintéticas de vidro não sejam sujeitas a nenhum tratamento, será misturado o mesmo aditivo na matriz termoendurecível (epóxido) usada nos compósitos reforçados com este tipo de fibras. Os compósitos serão processados por moldação por compressão mantendo devidamente controlados todos os parâmetros de processamento usados no fabrico das amostras com as características

pretendidas. Posteriormente as placas fabricadas serão sujeitas a ensaios de envelhecimento acelerado (QUV) e expostas a condições corrosivas ambientais exigentes (gelo/degelo, meios alcalinos e salinos) de modo a poder ser avaliada a sua durabilidade, propriedades mecânicas e degradação por efeito da corrosão. A influência dos tratamentos superficiais usados nas fibras de reforço bem como dos aditivos aplicados na matriz nas mesmas características serão também determinadas. Para tal, as amostras serão sujeitas a ensaios de tração, FTIR, STA, espectrofotometria e microscopia ótica.

Para atingir com sucesso os objetivos traçados, o trabalho executado comportou as seguintes etapas:

- 1) Seleção e aquisição das fibras naturais e sintéticas a estudar
- 2) Seleção e aquisição das matrizes termoplástica e termoendurecíveis a estudar
- 3) Definição das condições de processamento a utilizar nas prensas para a obtenção das placas;
- 4) Corte das fibras naturais e sintéticas com as dimensões pretendidas para os compósitos;
- 5) Aplicação de tratamentos superficiais nas fibras naturais;
- 6) Produção das placas;
- 7) Colocação dos compósitos em ambientes corrosivos;
- 8) Realização de ensaios de caracterização dos provetes;
- 9) Estudo da influência das diferentes condições de processamento dos compósitos nas propriedades dos mesmos.

### **3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO**

Nesta secção apresenta-se uma breve descrição do conteúdo abordado em cada capítulo desta dissertação. O Capítulo 1 apresenta uma introdução ao trabalho, os principais objetivos e o plano de trabalho para os alcançar. No Capítulo 2 apresenta-se o estado da arte elaborado durante todo o trabalho relativo a compósitos reforçados com fibras naturais e sintéticas, métodos de processamento usados, tratamentos superficiais e aditivos aplicados e perspectivas futuras para os compósitos reforçados com fibras naturais.

No Capítulo 3 apresentam-se os materiais utilizados assim como todos os procedimentos experimentais seguidos para processamento e ensaio dos compósitos. No Capítulo 4

analisam-se e discutem-se os resultados obtidos nos diferentes ensaios efetuados e, finalmente, no Capítulo 5 retiram-se as principais conclusões do trabalho executado.



## **CAPÍTULO 2 - ESTADO DA ARTE**





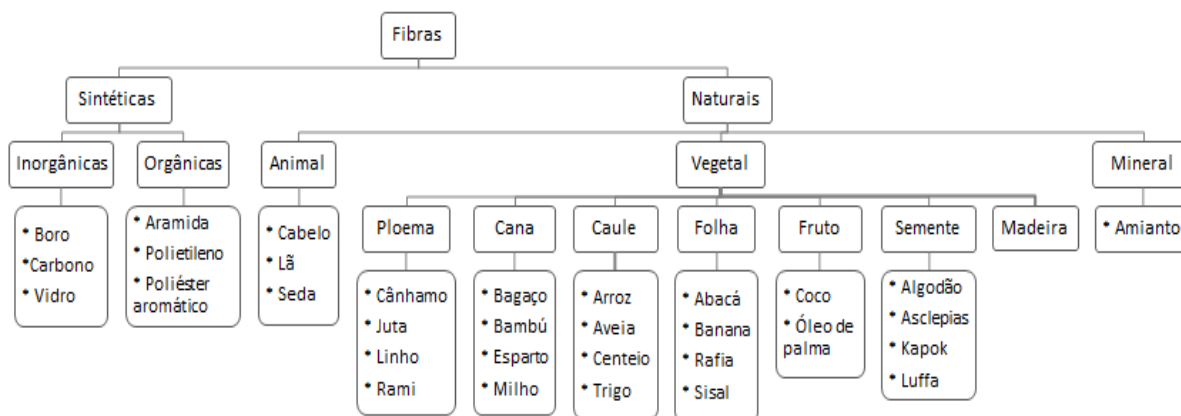
# 1. ENQUADRAMENTO

O capítulo Estado da Arte visa fazer um levantamento bibliográfico sobre fibras naturais, nomeadamente em estudos realizados sobre a produção de compósitos reforçados com fibras naturais em que se utilizaram tratamentos superficiais nas fibras e aditivos que podem ser adicionados às matrizes poliméricas, relacionados com a sua degradação e durabilidade.

## 2. FIBRAS

As fibras usam-se normalmente como elemento de reforço em compósitos por apresentarem elevada resistência à tração e rigidez enquanto a matriz as mantém protegidas e reparte os esforços entre elas e é ainda a principal responsável pela resistência aos esforços de corte e às condições ambientais. As propriedades mecânicas da fibra determinam normalmente a rigidez e a resistência à tração do compósito.

Na Figura 1 apresentam-se os principais tipos de fibras de reforço já utilizadas em materiais compósitos. Como se pode observar, elas classificam-se normalmente como fibras sintéticas e naturais de acordo com a sua proveniência.



**Figura 1.** Exemplos de fibras naturais, sintéticas e minerais existentes (Ahmad *et al.*, 2015; Gurunathan *et al.*, 2015).

## 2.1. FIBRAS NATURAIS

A maior preocupação mundial com os problemas e novas regras ambientais, bem como com o insustentável consumo de petróleo tem contribuído cada vez mais para um aumento da utilização dos denominados materiais “amigos” do ambiente. As fibras naturais são habitualmente incluídas no âmbito deste tipo de materiais por oposição às fibras sintéticas. Tratam-se de fibras obtidas a partir de plantas, animais ou minerais (Mohammed *et al.*, 2015). As fibras vegetais são constituídas principalmente por celulose e as animais por proteínas. As fibras minerais, por outro lado, têm vindo a ser cada vez menos usadas por apresentarem maior peso e, sobretudo, por estarem bastante associadas com o desenvolvimento de problemas carcinogénicos em humanos (Riedel & Nickel, 2005). A qualidade e a grande maioria das propriedades das fibras naturais estão dependente de fatores como o seu tamanho, maturidade e métodos de processamento e extração. Para além disso, propriedades como a densidade, resistividade elétrica, resistência à tração e módulo inicial encontram-se intimamente relacionadas com a estrutura interna, composição química das fibras e com o ângulo microfibrilar (ângulo entre o eixo e as fibrilas da fibra). Normalmente, quanto menor for este ângulo, mais elevadas são as propriedades mecânicas (Mohanty *et al.*, 2001).

## 2.2. FIBRAS SINTÉTICAS

As fibras sintéticas derivam habitualmente de polímeros não existentes na natureza e produzidos em laboratório a partir, na maioria das vezes, do petróleo ou gás natural. Nestes polímeros estão incluídos o *nylon*, o PET, os acrílicos, os poliuretanos e o polietileno. Milhões de toneladas destas fibras são produzidas em massa todos os anos consoante as propriedades que sejam pretendidas. Dentro das diversas fibras sintéticas existentes as mais utilizadas em materiais compósitos são as fibras de carbono, de vidro e aramida.

As fibras de carbono apresentam elevada resistência e módulo, baixa densidade e um custo razoável para aplicações que requerem rigidez muito alta. Estas fibras são sobretudo utilizadas nas indústrias aeroespacial, automóvel, de equipamentos desportivos e nouro tipo de aplicações que requerem propriedades mecânicas muito elevadas.

As fibras de vidro são o reforço mais usado em compósitos de matriz polimérica. As principais vantagens da fibra de vidro são o seu baixo custo, elevada resistência à tração, elevada resistência química e excelentes propriedades de isolamento. Os dois tipos de fibra de vidro que se utilizam normalmente na indústria de plásticos reforçados com fibras são a vidro-E e a vidro-S, outro tipo de fibra de vidro é a vidro-C que é utilizada em aplicações químicas que requerem uma maior resistência à corrosão provocada por ácidos do que é providenciada pela vidro-E.

As fibras aramida, muitas vezes conhecidas como *kevlar*, são altamente cristalinas e constituem-se como o reforço que apresenta atualmente menor densidade e a maior razão resistência à tração /peso. São utilizadas como reforço em aplicações que requerem resistência ao impacto e à abrasão muito elevadas, aeroespaciais e marítimas (Saira *et al.*, 2007).

Na Tabela I comparam-se as principais propriedades das fibras sintéticas e naturais usadas em materiais compósitos.

**Tabela I.** Propriedades físicas, mecânicas e preço de algumas fibras naturais e sintéticas usadas em diversos tipos de aplicações, (Bledzki & Gassan, 1999; Ahmad *et al.*, 2015; Gurunathan *et al.*, 2015; NetComposites, 2017; Ku *et al.*, 2011).

Fibras	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongação (%)	Absorção de Humidade (%)	Resistência Específica	Módulo Específico	Preço (kg) (\$)	
Naturais	Algodão	1,21	287 – 597	6 – 10	2 – 10	33 – 34	194 – 452	4 – 6,50	1,50 – 2,20
	Cânhamo	1,35	580 – 1110	30 – 60	1,60 – 4,50	8	210 – 510	20 – 41	1,55
	Coco	1,20	175	6	15 – 25	10	92 – 152	5,20	0,20 – 0,40
	Juta	1,23	187 – 773	20 – 55	1,50 – 3,10	12	140 – 320	14 – 39	0,93
	Linho	1,38	343 – 1035	50 – 70	1,20 – 3	7	345 – 620	34 – 48	3,11
	Sisal	1,20	507 – 855	9 – 22	1,90 – 3	11	55 – 580	6 – 15	0,65
Sintéticas	Aramida	1,40	3000 – 3150	63 – 67	3,30 – 3,70	-	1916,67	86,11	19,5 – 32,5
	Carbono	1,40	4000	230 – 240	1,40 – 1,80	-	1401	109,90	22 - 33
	Vidro-E	2,50	2000 – 3500	70	2,50	-	800 – 1400	29	2
	Vidro-S	2,50	4570	86	2,80	-	1,80	34,40	13,4 – 22,3

### 3. POLÍMEROS

A indústria de polímeros constitui um dos pilares do estilo de vida contemporâneo por ser enorme a quantidade de bens produzidos a partir de materiais poliméricos, que são hoje utilizados em massa em todas as atividades e principais indústrias, como sejam, a automóvel, de embalagem, dos revestimentos e do vestuário. Os polímeros fazem, de facto, cada vez mais parte do dia-a-dia por terem vindo a conquistar muitos mercados onde têm substituído com vantagem grande parte de outros materiais convencionais, como sejam, o papel, a madeira e os metais.

### 3.1. TERMOPLÁSTICOS

Quase 85% dos polímeros produzidos no mundo são termoplásticos. Os termoplásticos podem ser divididos em duas classes abrangentes, amorfos e semi-cristalinos, dependendo da sua estrutura característica. Os termoplásticos amorfos, caracterizados pela sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), são processados normalmente a temperaturas muito superiores a ela. Os termoplásticos semi-cristalinos apresentam normalmente graus de cristalinidade entre os 20% e os 90%. Estes termoplásticos, caracterizados pela temperatura de fusão ( $T_f$ ) da fase cristalina e por apresentarem também a  $T_g$  da fase amorfa coexistente, têm de ser processados acima da temperatura  $T_f$ . Durante o arrefecimento, a cristalização será tanto maior quanto mais lento ele for (Xanthos, 2005).

Os termoplásticos constituem a maior parte dos polímeros comerciais sendo a sua principal característica a fácil reprocessabilidade. Eles apresentam ligações químicas secundárias de van der Waals fracas entre as cadeias moleculares e que podem ser facilmente quebradas por aplicação de níveis energéticos relativamente baixos. Dessa forma, quando são aquecidos, as ligações de van der Waals são quebradas, permitindo que haja uma maior facilidade na movimentação das cadeias poliméricas umas em relação às outras. A capacidade das cadeias de fluir com a aplicação de temperatura garante a estes polímeros a reprocessabilidade, tornando assim possível a reciclagem dos mesmos, uma característica bastante desejável nos dias de hoje (Xanthos, 2005).

### 3.2. TERMOENDURECÍVEIS

Os polímeros termoendurecíveis são rígidos e frágeis sendo muito estáveis a variações de temperatura, apresentam cadeias ligadas entre si por ramificações. As ligações covalentes são responsáveis pelas ligações cruzadas entre as cadeias, que só poderão ser rompidas por elevadas quantidades de energia, que em vez de apenas fundirem o polímero o conduzem à decomposição ou inflamação e, conseqüentemente, à extinção definitiva. O tipo de ligação entre cadeias destes polímeros é responsável pelo comportamento característico dos termoendurecíveis, isto é, não podem ser facilmente deformados ou reprocessados por ação conjunta de pressão e temperatura depois de terem sofrido a cura final e são, por isso, mais difíceis de reciclar.

As resinas termoendurecíveis mais comuns são os poliésteres insaturados, resinas fenólicas, os poliuretanos, os epóxidos e os silicones. São líquidos que formulados com aditivos conhecidos como agentes de reticulação sofrem uma reação de cura por ação de iniciadores ou endurecedores apropriados. Nos materiais compósitos, estas resinas são muitas vezes reforçadas com fibras para se obterem materiais com melhores características mecânicas e de estabilidade dimensional e térmica (Xanthos, 2005).

#### 4. PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS

Os compósitos de matriz termoplástica reforçada com fibras são geralmente processados com técnicas de processamento convencionais, tais como, a extrusão, injeção e moldação por compressão. As fibras influenciam significativamente o processamento de compósitos e as propriedades do produto final que dependem de fatores, tais como, o seu tipo, conteúdo, orientação e humidade que apresentam. Para seleccionar o processo a utilizar no fabrico de compósitos reforçados com fibras dever-se-ão ter em conta alguns dos seguintes critérios; propriedades desejadas, tamanho e forma das peças, características das matérias-primas de base (fibras e polímeros), velocidade de produção e custos de processamento (Fuqua *et al.*, 2012).

Um dos processos mais utilizados na produção de compósitos de matriz termoendurecível é o RTM (Resin Transfer Moulding) ou moldação por transferência de resina. Nesta técnica a resina é injetada para dentro de um molde fechado onde foi previamente colocada uma preforma fibrosa que deverá ser completamente impregnada. Seguidamente, após se verificar a cura da resina termoendurecível far-se-á a abertura do molde e a desmoldagem da peça final. São vantagens desta técnica a possibilidade da utilização de moldes construídos em materiais relativamente baratos para peças de pequenas dimensões (normalmente em compósito de matriz termoendurecível e duma vasta gama de reforços e resinas), ter baixo impacto ambiental e possibilitar a produção de peças relativamente complexas com dimensões precisas e apresentando bom acabamento e detalhe em todas as superfícies exteriores. Como as pressões de injeção são também relativamente baixas o custo dos equipamentos é também normalmente acessível se comparado com outras técnicas de processamento de polímeros e compósitos.

O RTM apresenta, no entanto, algumas desvantagens: é por vezes difícil atingir uma impregnação uniforme das fibras, a alteração de geometria envolve algumas dificuldades e exige muitas vezes trabalhos de experimentação para otimização das variáveis do processo que resultam em custos adicionais, a resina fica muitas vezes colada nos orifícios de injeção do molde o que pode originar irregularidades na superfície das peças e obriga a limpar cuidadosamente todas as ferramentas de produção (Osborne Industries; CompositesWorld, 2017).

O RTM assistido por vácuo (VARTM), uma variação do RTM, é um processo que conjuntamente com a pressão de injeção e a depressão por vácuo é usado para facilitar e melhorar a impregnação das fibras previamente colocadas no molde. As peças produzidas por esta técnica podem atingir até 70% de teor mássico de fibras de reforço e podem ser aplicadas em componentes estruturais para barcos, automóveis e infraestruturas que exijam propriedades mecânicas muito elevadas. Como o VARTM não exige a aplicação de temperaturas ou pressões elevadas, os moldes podem ter custo relativamente baixo fazendo com que a tecnologia se torne especialmente adequada para a produção de séries médias de peças de grandes dimensões, complexas e que tenham de ser baratas (CompositesWorld, 2017).

## **5. COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS**

Para melhorar o desempenho mecânico e durabilidade de compósitos reforçados com fibras naturais é muito importante otimizar a adesão na interface entre fibra e matriz polimérica por esta se constituir como um fator chave para o efeito. É a qualidade da adesão entre fibra e matriz que permite uma adequada transferência dos esforços para as fibras de reforço e elas são as principais responsáveis pelas propriedades mecânicas finais. A capacidade de transferência na interface e a adesão fibra/matriz depende de fenómenos de natureza mecânica, electrostática e química. A interligação mecânica melhora normalmente quando a superfície da fibra é mais rugosa. Já a interligação química depende dos grupos químicos na superfície da fibra e na matriz que possam reagir entre si de modo a formarem ligações, podem ser usados agentes de acoplamento que atuem como pontes entre a fibra e a matriz (Pickering *et al.*,2015).

## 5.1. ASPETOS POSITIVOS

O aumento do interesse na utilização de fibras naturais como reforço de compósitos de matriz polimérica deve-se principalmente à possibilidade de elas serem obtidas a partir de recursos naturais renováveis e permitirem substituir as fibras sintéticas convencionais em algumas aplicações. Quando comparados com os seus homólogos reforçados com fibras sintéticas, os compósitos reforçados com fibras naturais possuem normalmente resistência e módulo específicos muito satisfatórios devido à baixa densidade que estes últimos reforços apresentam. Embora as fibras naturais tenham menor custo que as fibras sintéticas, à partida, a maior variabilidade da sua qualidade e das suas propriedades em função das colheitas pode exigir a realização de tratamentos capazes de provocar grandes flutuações no seu preço.

A biodegradabilidade das fibras naturais é, no entanto, o argumento mais importante a favor da sua utilização por permitirem que os compósitos que as integrem possam poluir bastante menos o ambiente e por se poderem degradar, reciclar ou transformar em energia. Se as fibras naturais apresentarem custos e desempenho adequado para uma dada aplicação, a sua biodegradabilidade tornar-se-á numa importante mais-valia industrial face às melhorias ambientais e de sustentabilidade que lhe é inerente (Saira *et al.*, 2007; Begum & Islam, 2013).

Os compósitos reforçados com fibras naturais apresentam ainda boas propriedades de isolamento térmico e acústico e provocam baixo desgaste nos equipamentos durante o processamento. A energia despendida na produção destes compósitos é normalmente um terço da utilizada nos compósitos reforçados com fibra de vidro e a sua decomposição envolve a emissão de muito menos compostos tóxicos do que acontece com outros compósitos (Mohanty *et al.*, 2001).

## 5.2. LIMITAÇÕES

Uma das principais limitações dos compósitos reforçados com fibras naturais resulta da elevada absorção de água que apresentam e que advém da natureza hidrofílica das fibras naturais. A lignina e a hemicelulose, constituintes estruturais presentes de todas as fibras naturais, são responsáveis pela elevada absorção de água destas fibras e por inerência dos compósitos reforçados com elas. A água absorvida pelas fibras naturais acaba por prejudicar a adesão fibra/matriz, o que normalmente se reflete numa descida das propriedades mecânicas do compósito final. A redução das propriedades mecânicas pode também originar a criação de fraturas na superfície das peças que aceleram o seu processo de degradação.

Outra grande limitação destes compósitos é a baixa temperatura a que as fibras naturais podem ser processadas sem se degradarem e que diminui a gama de polímeros que podem ser utilizadas como matriz.

Por último, os compósitos reforçados com fibras naturais apresentam um elevado risco de degradação em aplicações exteriores em comparação com os compósitos reforçados com fibras sintéticas o que limita a sua durabilidade. Esta limitação torna necessário encontrar soluções que permitam aumentar a durabilidade dos compósitos reforçados com fibras naturais e diminuir a sua degradação de modo a que elas possam ser utilizados como substitutos dos que usam fibras sintéticas como reforço em aplicações e condições ambientais mais exigentes e/ou corrosivas (Faruk *et al.*, 2014; Saira *et al.*, 2007).

## **6. MODIFICAÇÃO DA DURABILIDADE DE COMPÓSITOS DE FIBRAS NATURAIS**

### **6.1 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS NAS FIBRAS NATURAIS**

Para melhorar as propriedades físicas, mecânicas e a durabilidade de compósitos reforçados com fibras naturais são utilizados vários tipos de tratamentos superficiais nas fibras. Alguns tratamentos focam-se na remoção de componentes não-celulósicos da superfície da fibra para se obter uma superfície mais limpa, outros tentam a separação dos grandes aglomerados de fibras em aglomerados mais pequenos para originar uma maior área de interação com a matriz e, outros ainda, têm como objetivo introduzir elementos químicos ou radicais livres que formem ligações covalentes entre a fibra e a matriz polimérica de modo a melhorar a adesão interfacial. São três as grandes categorias de tratamentos de modificação da superfície das fibras: físicos, químicos e biológicos (Gurunathan *et al.*, 2015).

Os tratamentos físicos alteram parcialmente as propriedades estruturais e superficiais das fibras para melhorar a adesão da interface fibra/matriz. Neste tipo de tratamentos incluem-se: a descarga elétrica, o tratamento corona e o tratamento com plasma.

A descarga elétrica é um método que separa fisicamente as fibras e com pequeno impacto ambiental. A técnica ativa e modifica a superfície hidrofóbica das fibras lignocelulósicas de modo a compatibilizar estas com as matrizes apolares.



O tratamento corona é um método de ativação oxidativo da superfície que utiliza uma descarga elétrica em condições de pressão idênticas à atmosférica. Este tratamento pode ser usado como pré-tratamento para ativar a celulose para tratamentos químicos posteriores ou como modificador direto de superfície. A descarga corona aumenta a polaridade da superfície da fibra, o que é benéfico para a interação com matrizes poliméricas hidrofílicas. Uma desvantagem deste método é a descarga elétrica poder contribuir para a diminuição da tenacidade da fibra.

O tratamento com plasma pode ser usado como modificador para aumentar ou diminuir a energia da superfície, causar a reticulação da superfície e introduzir grupos reativos livres. Este procedimento aplicado a fibras lignocelulósicas usa plasma frio, onde os elétrons a elevada temperatura provocam um efeito de pulverização catódica na superfície da fibra aumentando a possibilidade de modificação química. Este tratamento pode ser efetuado sobre vácuo ou à pressão atmosférica e tem efeitos similares aos do tratamento corona. Pode ainda ocorrer reticulação superficial que pode aumentar a tensão superficial nas fibras (Gurunathan *et al.*,2015).

Entre os tratamentos químicos que existem para a modificação da superfície das fibras naturais incluem-se os que utilizam o silano, o permanganato, a acetilação, o tratamento alcalino, entre outros.

Os silanos são usados como agente de acoplamento com o intuito que a fibra adira melhor à matriz polimérica. As cadeias resultantes da aplicação de silano restringem o inchamento das fibras por criarem uma rede reticulada devido a ligações covalentes entre a matriz e a fibra. Estes agentes de acoplamento modificam a interface matriz-fibra e aumentam a força de atração entre eles. A interação entre silano, fibra e matriz é muito mais forte que a obtida com um tratamento alcalino pelo que os compósitos tratados com silano apresentam maior resistência à tração que os modificados com elementos alcalinos. O silano também melhora a estabilidade térmica dos compósitos.

Soluções com diferentes concentrações de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em acetona são também usadas no tratamento superficial de fibras. O principal resultado do tratamento com permanganato é a redução das características hidrofílicas das fibras. Embora a absorção de água diminua com o aumento da concentração de permanganato de potássio, concentrações de  $\text{KMnO}_4$  demasiado elevadas resultam na degradação das fibras celulósicas formando-se grupos polares entre fibra e matriz.

A acetilação é uma reação caracterizada pela criação dum grupo funcional acetil num composto orgânico. No caso das fibras naturais trata-se dum método de esterificação que plasticiza as fibras celulósicas. Como a reação envolve o desenvolvimento de ácido acético como produto de reação, este tem de ser removido antes de a fibra ser usada. O tratamento reduz a natureza hidrofílica das fibras naturais e promove a estabilidade dimensional e térmica dos compósitos (Gurunathan *et al.*,2015).

O tratamento alcalino foi o método de tratamento de superfície a que as fibras de juta foram submetidas nesta investigação e será mais detalhado no Capítulo 3 da presente tese.

O tratamento biológico é cada vez mais utilizado na modificação de fibras para a obtenção de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais. Trata-se dum método muito específico que separa as fibras dos seus componentes não fibrosos. O tratamento enzimático de fibras celulósicas providencia vantagens consideráveis em termos de brilho da superfície, melhoria da sua molhabilidade e da sua capacidade de tingimento sem deterioração. A hidrólise enzimática induz uma alteração química responsável pela remoção de impurezas não celulósicas que levam ao aumento da hidrofília da fibra. Geralmente, os tratamentos “amigos” do ambiente usados em fibras naturais aumentam a sua hidrofília pelo que têm como consequência um aumento da absorção de água dos compósitos. Deste modo, compósitos reforçados com fibras submetidos a estes tipos de tratamento deixam de poder ser utilizados em aplicações sujeitos a condições de serviço com humidade elevada (Thakur & Singha, 2015).

## **6.2. ADITIVAÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA**

Os compósitos reforçados com fibras naturais apresentam elevado risco de degradação em aplicações exteriores quando comparados com os seus homólogos com fibras sintéticas devido ao facto das fibras naturais serem biodegradáveis. Alguns dos fatores mais responsáveis pela degradação destes compósitos são a humidade, a temperatura, a radiação ultravioleta e a atividade microbiana (Azwa *et al.*, 2013).

Os processos de degradação em compósitos podem ocorrer com maior ou menor intensidade, independentemente do seu tipo e uso, podendo ser retardados através da utilização de aditivos. Estes aditivos normalmente atuam através da desativação das substâncias que reagem durante a degradação ou do consumo daquelas que a iniciam, impedindo a sua propagação. Em qualquer dos casos, o aditivo age retardando o processo de

degradação e não eliminando-o. Os aditivos são classificados em função das reações que evitam ou retardam, ou em função da etapa do processo onde atuam. O seu mecanismo de ação envolve a desativação de radicais livres ou a decomposição de hidroperóxidos, sendo os compostos químicos usados na inibição dos processos de degradação genericamente denominados de estabilizantes. Os estabilizantes mais utilizados são os antioxidantes, os fotoestabilizantes e os desactivadores de metais (Paolli, 2008).

Os mecanismos de degradação da maioria dos polímeros implica a formação inicial de radicais livres que reagem com o oxigénio para formarem hidroperóxidos. Dessa forma, os estabilizantes que atuam diretamente na desativação de radicais livres são conhecidos como antioxidantes primários e os que atuam na desativação ou decomposição de hidroperóxidos por antioxidantes secundários. De um modo geral, os antioxidantes existentes no mercado são uma combinação de um antioxidante primário e um secundário.

Os antioxidantes primários mais comuns são derivados do fenol, muitas vezes dois estabilizantes fenóis são combinados numa só fórmula a fim de se garantir a persistência do efeito antioxidante por maior tempo. Outra classe de antioxidantes primários capazes de desativar os radicais livres são as aminas. Embora apresentem custos mais baixos que os fenóis por geralmente alterarem a cor dos termoplásticos são mais usados nas borrachas. Devido à sua toxicidade, as aminas também não podem ser usadas em embalagens de alimentos, produtos que fiquem em contacto direto com alimentos ou em brinquedos para recém-nascidos.

Os antioxidantes secundários usam-se para transformar os hidroperóxidos em produtos não radicais, menos reativos e termicamente mais estáveis. Estes estabilizantes secundários são oxidados através de uma reação que reduz os hidroperóxidos a álcoois, que é uma espécie mais estável (Paolli, 2008).

A maioria dos polímeros não absorve luz na região visível do espectro, no entanto, todos eles sofrem processos de degradação iniciados pela luz. Para tornar os polímeros resistentes a exposições prolongadas à radiação luminosa é necessário usar aditivos fotoestabilizantes.

Os supressores de estado excitado ou *quenchers* possuem estados excitados de energia mais baixos que os localizados nos polímeros que sofrem o processo de degradação sendo, por isso, o seu modo de ação passivo por não sofrerem reações químicas, a estabilização gerada neste caso é um processo fotofísico e não fotoquímico. O estado excitado dos

*quenchers* decai sem gerar produtos secundários pelo que a desativação da degradação por estes aditivos compete com as reações de quebra de ligação que geram radicais livres.

Os HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) são aminas com impedimento estérico cuja ação estabilizante é ativada por uma reação. Estabilizantes contraluz do tipo HALS representam o maior avanço na área de estabilização de polímeros contra os efeitos da radiação UV. Estes fotoestabilizantes agem através da supressão de radicais livres como os antioxidantes contribuindo simultaneamente para a estabilidade térmica a longo prazo do polímero. Estes efeitos são atingidos com pequenas concentrações de HALS dado que eles se regeneram em vez de serem consumidos durante o processo de estabilização. Os HALS são especialmente indicados para aplicações onde há exposição contínua à, luz muitas vezes associados a um absorvedor de UV. Praticamente em todas as aplicações os HALS ou outros fotoestabilizantes são usados em conjunto com os antioxidantes primários e secundários (Wilén & Pfaendner, 2013).

## 7. TENDÊNCIAS DOS COMPÓSITOS DE FIBRA NATURAL

Por apresentarem propriedades mecânicas bastante satisfatórias e uma baixa densidade, as fibras naturais têm vindo a ser utilizadas como reforço em compósitos para aplicações na indústria automóvel e de transportes. Uma vasta gama de componentes automóveis que eram produzidos em compósitos reforçados com fibra de vidro tem vindo a ser substituídos por compósitos reforçados com fibras naturais (Wambua *et al.*, 2003). Constituindo-se a indústria como o maior mercado destes compósitos, eles são também utilizados na indústria da construção (em painéis para divisórias, tetos falsos, paredes, piso, janelas, portas, telhas), dispositivos de armazenamento (caixas de correio, silos para armazenamento de grãos de cereais, recipientes de biogás), no mobiliário (cadeiras, mesas, chuveiros, unidades de casa de banho), dispositivos elétricos (aparelhos elétricos, tubos), produtos do dia-a-dia (abajures, malas, capacetes), assim como, também em embalagens (Saira *et al.*, 2007; Sathishkumar *et al.*, 2014).

Um dos exemplos recente de aplicação destes materiais na indústria automóvel é apresentado pela Volvo que utiliza espumas de base de soja reforçadas com fibras naturais nos seus modelos C70 e V70 e também fabrica tabuleiros com base celulósica para a mala dos carros para redução do barulho produzido pelas vibrações. Outro exemplo de utilização de fibras naturais é o Lotus Eco Elise que utiliza fibras de cânhamo, lã ecológica e sisal nos painéis da carroçaria e diversos componentes do interior e exterior do carro. São também

usadas fibras de cânhamo nos assentos da Lotus para reduzir o seu peso (Ahmad *et al.*, 2014; Lotuscars, 2017).

Embora considerados mais suscetíveis à humidade, os compósitos reforçados com fibras naturais têm também vindo a ser usados em componentes exteriores para automóvel onde podem estar sujeitos a condições extremas de humidade, luz solar (UV) e a de impacto. Uma das primeiras peças em compósito reforçadas com fibras naturais a ser produzida em massa para uma aplicação “debaixo do capô” (exterior) dum automóvel aconteceu em 2000, quando a Mercedes-Benz equipou o seu modelo Travego com um compartimento de poliéster reforçado com fibras de linho para isolamento sonoro do seu motor e transmissão. A Chrysler AG, empresa automóvel alemã, começou a partir de 2004 a utilizar fibras de abacá (cânhamo-de-manila) em substituição das fibras de vidro na produção da cobertura de proteção para os pneus sobressalentes do Mercedes-Benz Classe A *coupe* de duas portas. Este compósito de polipropileno reforçado com fibras de abacá que já tinha sido patenteado em 2002 passou a ser outra das aplicações em larga escala de compósitos reforçados com fibras naturais utilizada num componente exterior dum automóvel (Koronis *et al.*, 2012).

O interesse em aplicar em maior escala compósitos reforçados com fibra natural tornou-se ainda mais importante com a entrada em vigor de legislação na União Europeia que tem vindo a dar grande prioridade à defesa da sustentabilidade na indústria automóvel, como mostram os exemplos apresentados a seguir. A Honda passou a utilizar componentes reforçados com fibras de madeira no piso das suas SUV em resultado de decisões da sua engenharia de projeto e como filosofia da corporação. A General Motors utiliza uma mistura de fibras de *kenaf* (cânhamo-de-hibisco) e linho como reforço na bagageira e nos painéis das portas do seu modelo Saturn L300, no encosto das costas no banco no Cadillac De Ville e no piso da mala no GMC Envoy e no Chevrolet TrailBlazer. A Goodyear produz pneus reforçados com fibras de milho por elas diminuírem a resistência ao rolamento (força que resiste ao movimento de um corpo que rola numa superfície) relativamente aos pneus tradicionais o que origina uma maior poupança de combustível. A Ford monta estes pneus Goodyear no seu modelo Fiesta para diminuir o seu consumo (Holbery & Houston, 2006).

Os produtos com uma vida útil curta, como por exemplo, os telemóveis, que se tornam rapidamente obsoletos e dispensáveis devido à evolução da moda e da tecnologia, podem também ter vantagem em utilizar materiais reforçados com fibras naturais. Algumas dessas vantagens resultam, por exemplo, do baixo custo e peso, biodegradabilidade e não toxicidade que os compósitos reforçados com fibras naturais apresentam e que podem substituir com benefício outros polímeros normalmente usados na produção desses produtos, como o

polietileno, poliestireno, polipropileno e o policloreto de vinilo. A NEC produz, desde 2006, a carcaça exterior dos seus computadores em compósitos de PLA reforçado com *kenaf*. Os brinquedos são outros produtos com vida útil curta onde se pode aplicar com sucesso compósitos reforçados com fibras naturais. A Springwood, por exemplo, fabrica brinquedos com plásticos recicláveis reforçados com fibras celulósicas por não serem tóxicos, esta característica ser altamente desejável em brinquedos, particularmente nos usados por bebés.

Compósitos reforçados com fibras naturais também podem substituir com sucesso os reforçados de fibras sintéticas em aplicações biomédicas dada a sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e face à sua natureza hidrofílica que poderá facilitar a sua interação com outras substâncias hidrofílicas como é o tecido celular vivo. A sua utilização na medicina pode permitir obter produtos com vantagens assinaláveis em relação aos tradicionalmente usados em termos de propriedades mecânicas (resistência e tenacidade superiores), peso inferior, possibilidades de modificar propriedades (cinética da biodegradabilidade e permeabilidade da célula) e capacidade de incorporar outros materiais no interior da célula (fatores de crescimento e nutrientes). Uma das áreas em que os compósitos de fibras naturais têm sido usados com sucesso é a engenharia de tecidos, onde se aplicam como material de suporte (*scaffold*) capaz de interagir como uma matriz extracelular sobre a qual as células aderem e crescem (Dicker *et al.*,2013).

## **CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL**





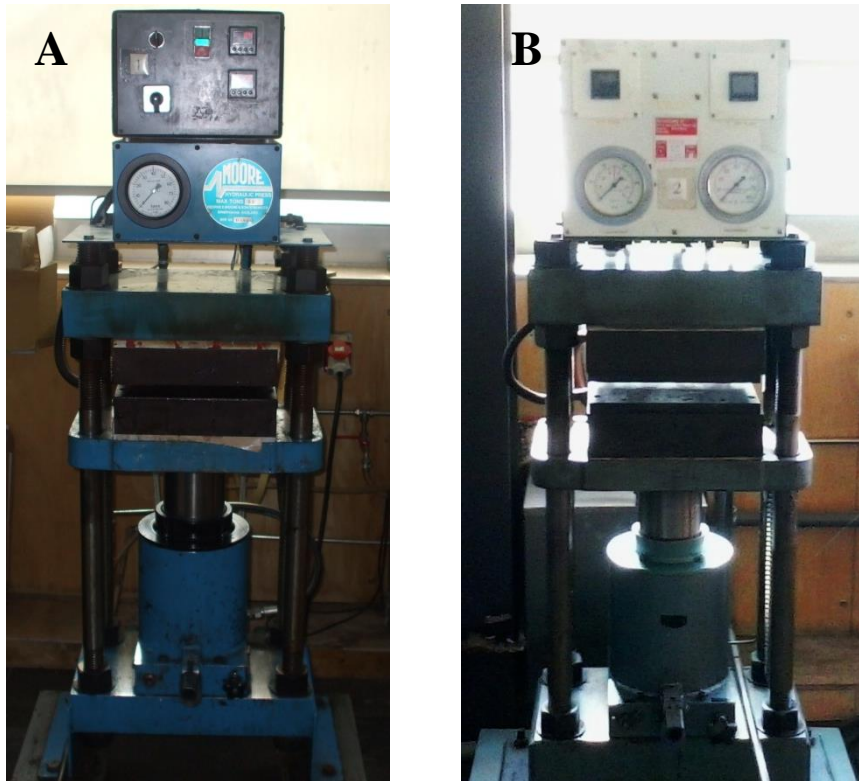
## 1. MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas na produção dos compósitos foram, como matriz termoplástica, o polipropileno (PP) em pó RXP 2004 NATURAL, com MFI de 25 g/10min e densidade 0,900 e como matriz termoendurecível a resina epóxido SR 8500, com viscosidade de  $9800 \pm 1000$  mPa.s à temperatura ambiente e densidade  $1,17 \pm 0,01$ , e o respetivo agente de cura SZ 8525, com viscosidade de  $33 \pm 5$  mPa.s à temperatura ambiente e densidade de  $0,94 \pm 0,01$ . As matrizes foram reforçadas com dois tipos de fibras, a juta com gramagem de  $350,5 \text{ g/m}^2$  e a fibra de vidro com gramagem de  $192,8 \text{ g/m}^2$ , ambas utilizadas em forma de tecido. O absorvedor de luz ultravioleta Tinuvin P foi utilizado como aditivo em alguns dos compósitos produzidos com a resina epóxido e o verniz protetor de madeiras Madex em algumas das amostras produzidas com juta. Todos os materiais utilizados nesta investigação foram generosamente fornecidos pela Fibrenamics.

## 2. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

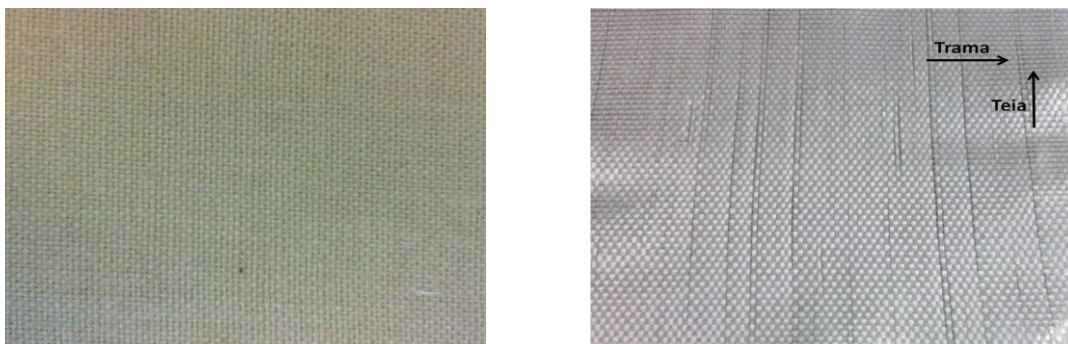
### 2.1. CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

Antes de se produzirem os compósitos usados neste trabalho realizaram-se ensaios preliminares de teste para se definirem as condições de processamento a utilizar. Utilizaram-se duas prensas para produzir estes compósitos por moldação por compressão, uma exclusivamente para aquecer e formar as amostras, prensa 1 George e Moore H558 / X (ver Figura 2), e outra exclusivamente para efetuar o arrefecimento e consolidação das mesmas, prensa 2 George E. Moore & Son G261 / X (ver Figura 2).



**Figura 2.** Prensas hidráulicas utilizadas na produção dos compósitos que fazem parte desta investigação. A – Prensa 1 B – Prensa 2

As condições iniciais de processamento dos compósitos de PP reforçado com juta (Figura 3) foram os seguintes: teor mássico de 60% de fibra + 40% de PP, prensa de aquecimento (prensa 1) com os pratos a 220 °C durante 4 minutos e aplicação de uma força de compressão de 10 toneladas, prensa 2 utilizada no arrefecimento dos compósitos com os pratos à temperatura de 30 °C durante 4 minutos e força de compressão de 10 toneladas.



**Figura 3.** Exemplos da fibra de juta e da fibra de vidro.

Nestas condições produziram-se compósitos de teste para verificar se as condições de processamento eram adequadas. As amostras produzidas apresentaram zonas queimadas por a temperatura ser demasiado elevada. Decidiu-se, então diminuir a temperatura da prensa 1 para os 200 °C mantendo-se o resto das condições nas duas prensas. Sob estas novas condições verificou-se que o PP não ficava uniformizado e impregnado em toda a superfície da fibra possivelmente por a força de compressão ser demasiado baixa e a prensa 2 não conseguir manter a força constante. Redefiniram-se novamente os critérios de processamento, colocando a prensa 1 à temperatura de 210 °C durante 4 minutos e usando uma força de compressão de 20 toneladas, enquanto se passou a arrefecer as placas a 30 °C, durante 4 minutos, com uma força de compressão de 20 toneladas na prensa 2. Nestas condições foi finalmente possível produzir amostras uniformes e com uma distribuição homogénea do polímero na superfície das fibras.

Nos compósitos de epóxico reforçado com fibras de juta usaram-se os seguintes teores mássicos de constituintes: 60% de fibra + 40% de matriz, sendo a matriz constituída por 75% de resina epóxico e 25% de endurecedor. Nas amostras em que a resina foi aditivada usaram-se as seguintes proporções mássicas: 74,85% de resina epóxico, 24,85% de endurecedor e 0,30% de Tinuvin P.

Inicialmente, estes compósitos de matriz termoendurecível foram produzidos com as placas da prensa 1 à temperatura de 110 °C durante 5 a 8 minutos, e mantendo a força de compressão constante em 20 toneladas, enquanto se arrefeceram as placas a 30 °C, durante 3 minutos, sob uma força de compressão de 20 toneladas na prensa 2. Nestas condições não foi possível obter amostras com a uma distribuição uniforme e homogénea da resina por as forças de compressão usadas no aquecimento e arrefecimento se apresentarem demasiado elevadas e os teores de resina e fibra não serem os mais adequados. Diminuiu-se, então, a força de compressão usada durante o aquecimento e arrefecimento para as 16 toneladas e alterou-se a proporção mássica matriz/fibra para os 50%:50%, mantendo-se inalteradas as restantes condições de processamento. Nestas novas condições foi finalmente possível produzir placas já ficaram nas condições pretendidas.

Relativamente aos compósitos de PP reforçado com fibras de vidro (ver Figura 3), eles produziram-se nas seguintes condições: teores mássicos de 60% de fibras + 40% de PP, material aquecido na prensa 1 à temperatura de 210 °C, durante 4 minutos, e usando uma força de compressão de 4 toneladas e arrefecimento e consolidação na prensa 2 à temperatura de 30 °C, durante 4 minutos, sob força de compressão de 4 toneladas. As placas produzidas nestas condições consideraram-se válidas.

Nos compósitos em epóxido reforçado com fibras de vidro utilizaram-se os seguintes teores mássicos: 50% de fibras de vidro +50% de matriz epóxido, correspondendo na matriz um teor mássico de 75% à resina epóxido e 25% ao agente de reticulação. Nas amostras em que se aditivou a resina usou-se os seguintes teores mássicos na matriz: 74,85% de resina epóxido, 24,85% de endurecedor e 0,30% de Tinuvin P. O material foi aquecido na prensa 1 à temperatura de 110 °C, durante 5 a 8 minutos, e com uma força de fecho de 4 toneladas e foi arrefecido na prensa 2 à temperatura de 30 °C sob uma força de compressão de 4 toneladas durante 4 minutos. Usando estas condições foi possível produzir compósitos em boas condições.

## **2.2.CORTE DAS FIBRAS**

O seguinte conjunto de materiais foram preparados para produzir compósitos neste trabalho, (T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> referem-se aos tratamentos 1 e 2 seguidamente definidos no ponto 2.3, respetivamente):

### **Juta com PP:**

- juta com PP;
- juta T<sub>1</sub> com PP;
- juta T<sub>2</sub> com PP.

### **Juta com epóxido:**

- juta com epóxido;
- juta T<sub>1</sub> com epóxido;
- juta T<sub>2</sub> com epóxido;
- juta com epóxida aditivada;
- juta T<sub>1</sub> com epóxida aditivado;
- juta T<sub>2</sub> com epóxida aditivado.

### **Fibra de vidro com PP:**

- fibra de vidro com PP.

### **Fibra de vidro com epóxido:**

- fibra de vidro com epóxido;
- fibra de vidro com epóxida aditivada.

Em primeiro lugar cortaram-se 72 amostras de fibras com dimensões pretendidas de 250 mm x 250 mm. O número total de 72 amostras é correspondente aos 15 diferentes tipos de compósitos a produzir assim divididos: 15 amostras de controlo, 45 amostras para os ensaios de durabilidade de cloretos, alcalinos e gelo/degelo (15 para cada ensaio) e mais 12 para o ensaio de envelhecimento acelerado por UV (QUV). Neste último caso, não se ensaiaram compósitos reforçados com fibras de vidro nas duas direções (teia e trama) por falta de espaço no equipamento usado no ensaio (QUV).

Num tecido o entrelaçamento apresenta dois tipos de fios distintos, a trama constituída pelos fios orientados na direção transversal do tecido e que só tem duas posições possíveis, ou passa por cima ou por baixo dos fios que se apresentam na direção longitudinal do tecido (teia).

## **2.3. TRATAMENTOS NA FIBRA**

Apenas as fibras naturais de juta foram sujeitas a dois tratamentos superficiais neste trabalho. O tratamento 1 (T<sub>1</sub>) consistiu num tratamento alcalino que usou o hidróxido de sódio, e o tratamento 2 (T<sub>2</sub>) combinou o tratamento alcalino anterior (T<sub>1</sub>) com a aplicação de um verniz protetor utilizado em madeiras sujeitas a condições atmosféricas adversas por forma a criar um revestimento superficial.

### **2.3.1. TRATAMENTO 1**

A forma mais comum para reduzir a absorção de humidade pelas fibras naturais é proceder a um tratamento alcalino (ou de mercerização) da superfície das fibras. O tratamento alcalino, feito normalmente com hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) reduz a capacidade de ligação do hidrogénio da celulose a moléculas de água, através da eliminação dos grupos hidroxilos abertos e a introdução de distintos grupos capazes de interagirem eficientemente com a matriz na interface. O tratamento resulta num aumento da

rugosidade da superfície e no aumento da quantidade de celulose amorfa à custa de celulose cristalina (Gurunathan *et al.*,2015).

A solução alcalina não afeta apenas os componentes celulósicos do interior da fibra, mas também os componentes não-celulósicos, como a hemicelulose, a lignina e a pectina. Ela dissolve a hemicelulose, que é a parte mais hidrofílica da estrutura das fibras naturais, reduzindo a capacidade das fibras absorverem umidade. A concentração da solução alcalina e o tempo do tratamento também afetam as propriedades das fibras. O melhor tratamento para reduzir a absorção de umidade em fibras de linho consiste em utilizar concentrações entre 2 e 5% de NaOH, durante 10 a 30 minutos, seguindo-se uma neutralização com um ácido de baixa concentração e enxaguamento das fibras com água destilada. Caso as fibras não sejam devidamente lavadas após o tratamento, a solução alcalina continuará a degradar as fibras durante muito mais tempo, o que pode resultar no inchamento e na quebra da mesma das fibras. Embora o tratamento alcalino tenha normalmente um efeito duradouro nas propriedades mecânicas das fibras, a utilização de concentrações excessivas de NaOH pode resultar no dano e enfraquecimento das fibras e, conseqüentemente, no decréscimo das suas propriedades mecânicas (Symington *et al.*, 2008; Dittenber *et al.*, 2011).

Para efetuar o tratamento alcalino nas fibras de juta determinou-se, em primeiro lugar, a massa do conjunto de fibras a tratar, que neste trabalho e de cada vez era constituído pelas fibras de juta a usar na produção de dez laminados. Assim, pesaram-se dez amostras de fibra que no seu conjunto apresentaram uma massa aproximada de 330 g. De seguida, calculou-se a quantidade de hidróxido de sódio a colocar no tratamento para a obtenção duma solução com 5% de concentração em peso. Considerando que as fibras correspondiam a um teor mássico de 50% na solução (660 g), calculou-se ser necessário usar 33 g de NaOH na solução a preparar (660g).

Os 33 g de NAOH foram então introduzidos num gobelé colocado numa balança, adicionando-se água destilada até se atingirem os 660 g e introduzindo-se uma pequena barra magnetizada. O gobelé foi posteriormente colocado sobre uma placa magnética e sujeito a uma agitação a 250 rpm à temperatura de 20 °C para homogeneização da mistura. Retirou-se a solução da placa de agitação quando ela deixou de se apresentar turva e depositou-se a mesma numa tina de metal onde já tinham sido colocadas as fibras de juta. Seguidamente adicionou-se água destilada até que as fibras ficassem totalmente submersas e esfregou-se as fibras manualmente durante 30 minutos para que elas ficassem bem impregnadas. As fibras foram

então retiradas da tina, enxaguadas abundantemente com água da torneira até que apresentassem, por verificação com papel de tornessol, um pH ligeiramente inferior a 7.

As fibras foram finalmente colocadas durante 24 horas e a 80 °C numa estufa Binder FD 115 # 04 – 73401 (ver Figura 4). A totalidade deste procedimento experimental repetiu-se para toda a fibra de juta que sofreu tratamento alcalino que foi utilizada neste trabalho, variam apenas nos diferentes tratamentos a massa da fibra e de hidróxido de sódio.



**Figura 4.** Estufa Binder FD 115 # 04 – 73401 utilizada na secagem dos laminados de juta que sofreram tratamento alcalino.

### 2.3.2. TRATAMENTO 2

O tratamento 2 ( $T_2$ ) efetuou-se em alguns laminados reforçados com fibras de juta e consistiu na aplicação de um verniz de base aquosa - adequado para proteger a madeira das radiações UV - sobre as fibras de juta, depois de estas já terem sofrido o tratamento alcalino ( $T_1$ ). Para efetuar o tratamento  $T_2$  começou por se colocar as fibras sobre uma folha de papel - que se encontrava em cima de uma folha de teflon - e espalhou-se o verniz em ambos os lados das fibras de juta. Em seguida, tapou-se a superfície das fibras com outra folha de papel e colocou-se uma segunda folha de teflon em cima. O conjunto foi então colocado nas placas de metal usadas na prensa que, seguidamente, foram pousadas nos pratos da prensa desligada. De modo a remover o verniz em excesso, aplicou-se uma força de compressão de 2 toneladas sobre as fibras após o que se retiraram as placas da prensa, recolheram-se as fibra que, posteriormente e antes de serem utilizadas nos compósitos, foram colocadas a secar durante 24h à temperatura ambiente.

## 2.4. ADITIVAÇÃO DA MATRIZ

Dentro dos aditivos fotoestabilizantes, os absorvedores de UV são muito usados por absorverem a energia luminosa na região ultravioleta e a dissiparem termicamente, evitando que as radiações UV degradem as cadeias moleculares dos polímeros. Neste trabalho, o Tinuvin P foi usado como absorvedor de radiações UV em alguns compósitos produzidos (ver Figura 5).



**Figura 5.** Exemplar do recipiente do absorvedor de radiação UV - Tinuvin P.

## 3. PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS

Neste trabalho produziram-se os compósitos por compressão a quente nas prensas referidas anteriormente no parágrafo 2.1 referente às condições de processamento. Este método foi utilizado na produção dos compósitos reforçados com fibras naturais devido à simplicidade e versatilidade que apresentava. A técnica permitia processar tanto compósitos impregnados manualmente como os de matriz termoplástica. Os laminados reforçados com tecidos de fibras podiam ser impregnados manualmente com resina termoendurecível líquida e posteriormente prensados a quente de modo a curar a resina e obter o compósito final (Fuqua *et al.*, 2012).

### 3.1. COMPÓSITOS DE JUTA COM PP

Previu-se inicialmente produzir os seguintes compósitos com a juta como reforço da matriz termoplástica: juta com PP, juta T<sub>1</sub> com PP, juta T<sub>2</sub> com PP, juta com PP aditivado, juta T<sub>1</sub> com PP aditivado e juta T<sub>2</sub> com PP aditivado. Os compósitos com PP aditivado não foram, no entanto, produzidos por dificuldades encontradas em dispersar convenientemente os



aditivos usados na superfície das fibras. Não se conseguiu aditivar o polipropileno com Tinuvin P e anidrido maleico sem que se verificassem problemas de heterogeneidade e de uniformidade da dispersão destes aditivos na superfície das fibras. Os compósitos produzidos usando o PP aditivado com estes materiais apresentaram sempre manchas na superfície das fibras, que deviam corresponder a zonas em que se verificava oxidação dos reagentes. O problema parece ter derivado do facto do Tinuvin P ser adequado para utilização com resinas termoendurecíveis e não ser apropriado para termoplásticos como o PP. Por estes motivos e não tendo sido possível adquirir um absorvedor de ultravioletas adequados ao uso com o PP os compósitos fabricados com PP aditivado foram excluídos do plano de trabalho.

Nos compósitos de PP reforçado com fibras de juta submetidas aos tratamentos T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> verificou-se que algumas amostras ficaram queimadas por as fibras não terem sido bem enxaguadas durante o tratamento T<sub>1</sub> e portanto, terem sofrido degradação excessiva após secagem por ação do NaOH. A situação resolveu-se através da execução de um novo tratamento alcalino às fibras de juta em que elas acabaram por se apresentar nas condições desejadas.

Os compósitos que utilizaram fibras sem tratamento e matrizes não aditivadas foram produzidos sem quaisquer complicações.

### **3.2.COMPÓSITOS EM JUTA COM EPÓXIDO**

Produziram-se neste trabalho os seguintes tipos de compósitos com a juta como reforço da matriz termoendurecível: juta com epóxico, juta T<sub>1</sub> com epóxico, juta T<sub>2</sub> com epóxico, juta com epóxico aditivado, juta T<sub>1</sub> com epóxico aditivado e juta T<sub>2</sub> com epóxi aditivado.

Nos compósitos em que a resina epóxico foi aditivada com Tinuvin P registaram-se problemas nalgumas placas onde o aditivo não se dispersou conveniente e de forma uniforme e homogénea pela superfície das fibras de juta. Este problema ocorreu por se ter efetuado manualmente a mistura dos três componentes e o aditivo não ter ficado bem dissolvido na resina nem no endurecedor. Inicialmente tentou resolver-se o problema misturando primeiramente e manualmente o Tinuvin com o endurecedor e só posteriormente com a resina, no entanto o problema não ficava totalmente resolvido.

Por isso, para tentar resolver de vez a situação, decidiu-se utilizar um misturador mecânico (ver Figura 6) para obter uma mistura mais uniforme e homogénea e tornar o processo menos moroso e mais adequado. Em primeiro lugar, colocaram-se 20 g de Tinuvin P

e 100 g de agente de cura num gobelé e procedeu-se à sua mistura usando o misturador. Concluiu-se o processo decorridos alguns minutos quando se verificou que o aditivo já se encontrava bem disperso no agente de cura. Após produção de compósitos com a matriz aditivada por este processo deixou de se verificarem os problemas iniciais de má dispersão e uniformidade do Tinuvin na superfície da fibra.



**Figura 6.** Agitador mecânico utilizado na homogeneização da mistura do absorvedor de UV - Tinuvin P - com o agente de cura – SZ 8525.

Os compósitos produzidos com fibras com e sem tratamentos superficiais e matriz não aditivada - juta com resina epóxida virgem, juta T<sub>1</sub> com epóxido e juta T<sub>2</sub> com epóxido - não apresentaram problemas de maior depois de corrigidos os problemas com os teores de resina e juta, anteriormente referidos no parágrafo 2.1.

### 3.3.COMPÓSITOS FIBRA DE VIDRO COM PP

Os compósitos em fibras de vidro e PP planeados para produzir foram os seguintes: fibra de vidro trama com PP, fibra de vidro teia com PP, fibra de vidro trama com PP aditivado e fibra de vidro teia com PP aditivado.

Embora nestes compósitos nunca se tenham utilizado fibras tratadas superficialmente usou-se a matriz aditivada com Tinuvin P. No entanto todos os compósitos de fibra de vidro com PP aditivado acabaram por ser excluídos pela mesma razão que foi anteriormente exposta no parágrafo 3.1 para compósitos de PP aditivado com fibras de juta.

Os compósitos de fibra de vidro com PP virgem produziram-se sem quaisquer dificuldades ou problemas de maior.

### **3.4.COMPÓSITOS EM FIBRA DE VIDRO COM EPÓXIDO**

Os compósitos de epóxido reforçado com fibras de vidro produziram-se sem tratamento superficial das fibras, mas usando resina com absorvedor UV. Foram assim produzidos os seguintes diferentes tipos de compósitos: fibra de vidro trama com epóxido, fibra de vidro teia com epóxido, fibra de vidro trama com epóxido aditivado e fibra de vidro teia com epóxido aditivada.

Com a resolução do problema da homogeneização do Tinuvin na resina e no agente de cura, os compósitos de fibra de vidro com epóxido aditivada produziram-se sem quaisquer dificuldades.

## **4. ENSAIOS DE DURABILIDADE**

Os ensaios de durabilidade simulam os ambientes corrosivos e desgastantes a que os compósitos podem ser sujeitos em ambientes exteriores agressivos. Neste trabalho os compósitos foram submetidos aos seguintes ensaios de durabilidade: submetidos a soluções concentradas de cloretos, de alcalinos, ciclos de gelo/degelo e ao envelhecimento acelerado por radiação UV (QUV).

### **4.1.CLORETOS**

Para serem submetidos a um ambiente com elevada concentração de cloretos, os compósitos foram colocados numa solução com concentração de 3% de NaCl (Kim *et al.*, 2008).

Inicialmente, pesaram-se 30 g de NaCl e 970 g de água num gobelé contendo uma pequena barra magnetizada que de seguida foi colocado numa placa magnética para que a mistura pudesse ser, a 20 °C e 250 rpm, submetida a uma agitação para homogeneização da mesma. Após permanência no gobelé e na placa de agitação durante alguns minutos, a mistura foi depositada na caixa em plástico onde se encontravam os compósitos produzidos. O procedimento repetiu-se até que os compósitos ficassem completamente submersos na solução de cloreto de sódio, sendo então a caixa fechada e colocada numa sala a 20 °C com 60% de humidade durante um mês. No final desse período retiraram-se os compósitos

processados em diferentes condições (quinze condições diferentes). Após sujeição a estas condições corrosivas, os compósitos retirados foram posteriormente analisados em vários tipos de ensaios.

## 4.2.ALCALINOS

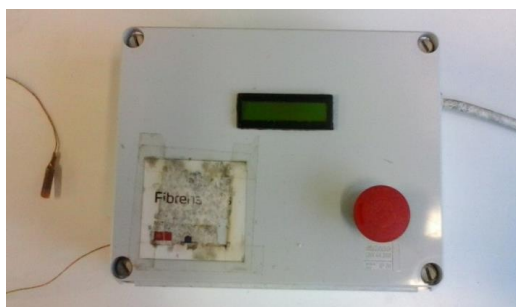
Neste ensaio os compósitos foram submetidos a três tipos de ambiente alcalino, com hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ) misturados em água destilada.

Em primeiro lugar adicionaram-se 118,5g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 0,9g de  $\text{NaOH}$  e 4,2g  $\text{KOH}$  a um litro de água destilada num gobelé contendo uma pequena barra magnetizada e que, posteriormente foi sujeito à agitação de 250 rpm sobre uma placa magnética mantida a 20 °C para homogeneização da mistura de alcalinos (ASTM D 7705, 2012).

Após o gobelé permanecer durante alguns minutos na placa de agitação, a mistura homogeneizada foi vertida para uma caixa de plástico onde foram colocados os compósitos a serem ensaiados. Este procedimento repetiu-se até os compósitos ficarem completamente submersos na solução de alcalinos, sendo a caixa então fechada e colocada numa sala a 20 °C e 60% de humidade durante um mês. No final deste tempo de ensaio recolheram-se os compósitos para serem analisados através de diferentes testes.

## 4.3.GELO/DEGELO

No ensaio de durabilidade gelo/degelo, os compósitos correspondentes a cada tipo de amostra dos quatro grupos de compósitos foram colocados numa caixa de plástico e submersos em água destilada. Posteriormente depositou-se a caixa no interior duma arca frigorífica controlada por um equipamento programado para efetuar o ensaio de gelo/degelo (ver Figura 7). O equipamento destina-se a fazer variar a temperatura do interior da arca entre os -20 °C e os 23 °C. Um ciclo de gelo/degelo consistiu na exposição das amostras a -20 °C durante três horas seguida de três horas de imersão em água destilada a 23 °C (ASTM D 7792, 2015) numa arca frigorífica. Um ciclo de ensaio gelo/degelo durou, portanto, seis horas, sendo efetuados 120 ciclos de gelo/degelo.



**Figura 7.** Equipamento de controlo da arca congeladora

#### **4.4. ENVELHECIMENTO ACELERADO POR UV (QUV)**

Os ensaios de envelhecimento acelerado por UV (QUV) foram realizados num equipamento QUV -ACCELERATED WEATHERING TESTER (ver Figura 8), Os provetes correspondentes a cada condição experimental foram cortados com as dimensões de 250 mm x 70 mm correspondentes às das placas de metal onde iriam ser colocados no equipamento QUV. Cada um dos doze provetes manteve a espessura das placas em compósito de que foram cortados. Como foi já anteriormente referido, não foram utilizados neste ensaio provetes das placas dos compósitos reforçados com fibras de vidro nas duas direções possíveis (teia e trama) neste ensaio por inexistência de espaço disponível para eles no equipamento QUV.



**Figura 8.** Máquina de QUV ACCELERATED WEATHERING TESTER.

Após terem sido cortados, os provetes foram nas placas de metal do equipamento QUV e posteriormente no seu interior. Um ciclo deste ensaio corresponde a oito horas de

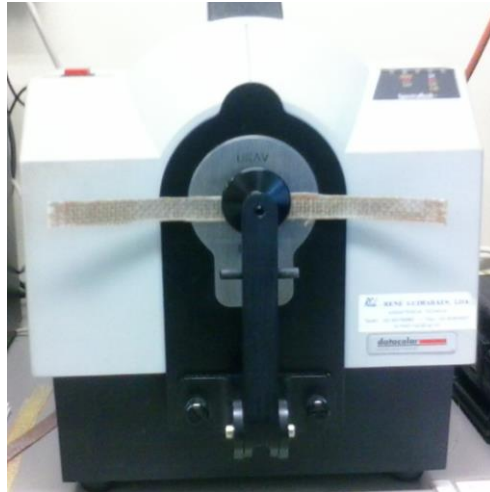
exposição à radiação UV a 60 °C e quatro horas de condensação com água a 50 °C (Benini *et al.*, 2011). Durante um mês foram efetuados 60 ciclos do ensaio.

## **5. ENSAIOS FINAIS DE VERIFICAÇÃO**

Durante a realização dos ensaios de durabilidade, iniciaram-se testes de verificação nos provetes de referência. Para isso, cortaram-se cinco provetes com dimensões de 250 mm x 15 mm x 1 mm (ISO 527-5, 2009). Cortou-se ainda mais uma amostra com dimensões 135 mm x 15 mm para ser submetida a ensaios de FTIR, análise termogravimétrica simultânea (STA), espectrofotometria e de microscopia ótica.

### **5.1. ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA**

A espectrofotometria estuda a interação da luz com a matéria e é utilizada para identificar e quantificar substâncias químicas num produto por comparação da energia radiante absorvida e transmitida pelos constituintes de uma amostra com as mesmas características recolhidas numa base de dados para um grande número de substâncias. De facto, verifica-se que cada substância química absorve, transmite ou reflete luz ao longo de um intervalo de comprimento de onda específico (Kasvi, 2016). As amostras neste trabalho foram ensaiadas num Espectrofotómetro de Reflexão DataColor SF600+CT (ver Figura 9) para verificar e quantificar a diferença de cor entre os compósitos de controlo e os compósitos submetidos aos ensaios de durabilidade.



**Figura 9.** Medição das propriedades de cor.

Em primeiro lugar calibrou-se o espectrofotômetro usando os padrões negro e branco usados pelo equipamento. De seguida, colocou-se a amostra no equipamento tendo o cuidado de garantir que a amostra cobria completamente o orifício de suporte e iniciou-se o ensaio de medição das coordenadas de cor. Efetuaram-se três medições em cada uma das três zonas escolhidas nos provetes (duas nas extremidades e uma no seu centro), num total de nove medições em cada amostra. Depois de efetuadas as medições em todos os compósitos comparou-se, para cada tipo de compósito, os dados obtidos nas amostras de controlo com as que foram submetidas a ensaios de durabilidade.

## 5.2. MICROSCOPIA ÓTICA

A microscopia de campo claro é a técnica mais simples da microscopia ótica razão pela qual esta é tão popular. Na iluminação de campo claro a luz propaga-se através da amostra e é observada pela lente e sensor que estão posicionados acima da amostra. Quanto mais escura for a amostra mais densa é o espécime, já que as amostras mais densas absorvem mais luz (Briggs, 2017).

Para executar o ensaio de microscopia de campo claro utilizou-se uma lupa Olympus com resolução 0,63 x 0,57, a menor resolução possível, e efetuou-se a observação das diferentes amostras no microscópio. Em primeiro lugar colocou-se a amostra de compósito na base que se encontrava por baixo da ocular do microscópio e, de seguida, abriu-se o software Leica Application Suite existente no computador acoplado ao microscópio de modo a poder visualizar-se a amostra no ecrã do mesmo computador. Seguidamente, ajustou-se os níveis de

exposição à luz, o brilho, a gama e a saturação da amostra e fotografou-se a mesma. Finalmente, procedeu-se à análise da fotografia obtida, que ficou guardada num ficheiro no computador.

### 5.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia de infravermelhos é uma técnica que permite identificar um composto ou a composição de uma amostra com base na frequência de vibração específica das suas moléculas sujeitas a um feixe de radiação infravermelha. O espectro de infravermelho obtém-se pela passagem de radiação IR (infravermelha) através da amostra pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra.

A espectroscopia de absorção é um método baseado na absorção de radiação infravermelho que a amostra apresenta quando é atravessada por um feixe de infravermelhos que permite analisar substâncias líquidas, sólidas ou gasosas. Os espectros finais obtidos são normalmente representados como o inverso do comprimento de onda, expresso em  $\text{cm}^{-1}$  (número de onda). A região do infravermelho-médio é a mais relevante quando o principal objetivo do ensaio é identificar constituintes da amostra, dado o espectro obtido de cada composto ser único e não existirem espectros iguais para compostos diferentes. Por esta razão, a região de infravermelho-médio é também denominada de região de “impressão digital” (Leite, 2008)

Os ensaios realizados neste trabalho foram efetuados num equipamento SHIMADZU IRAffinity S1 (ver Figura 10), realizando-se 60 varrimentos com resolução de  $16 \text{ cm}^{-1}$  para obtenção de espectros na região de IV ( $4000\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ ). O número de varrimentos utilizado foi suficiente para aquisição de espectros com picos de absorção distintos para cada amostra estudada.





**Figura 10.** Equipamento FTIR SHIMADZU IRAffinity S1

Começou-se por ligar o computador e o FTIR conectados entre si e selecionou-se o programa a usar no ensaio. De seguida, tirou-se a tampa de proteção do FTIR e colocou-se o acessório indicado para a leitura da amostra em estudo tendo o cuidado de verificar que ele ficou corretamente posicionado. Após limpeza do cristal e antes de se iniciar o ensaio, inseriu-se no computador todas as condições de ensaio (número de scans e resolução) de modo a realizar uma leitura preliminar sem nenhuma amostra no cristal e com este aberto. Seguidamente, colocou-se uma pequena amostra do compósito a ensaiar no cristal, fechou-se a tampa e iniciou-se o ensaio. Concluído o ensaio todos os dados adquiridos foram guardados num ficheiro no computador. Para comparação de espectros efetuou-se a correção da linha de base, conhecida por normalização.

Terminados todos os ensaios, limpou-se o equipamento, colocou-se a tampa de proteção e desligou-se o FTIR.

#### **5.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

A análise termogravimétrica simultânea conhecida como STA, além de incluir a técnica de análise térmica diferencial (DTA) é também um TGA (análise termogravimétrica) de sensibilidade extrema fruto da sua configuração que permite também medições de DSC (calorimetria diferencial de varrimento) (Scansi, 2017). O STA mede em simultâneo o fluxo de calor (DSC) e as alterações de massa (TGA) num material em função da temperatura ou do tempo numa atmosfera controlada. A medição simultânea dessas duas propriedades para além de reduzir o número de ensaios a realizar também simplifica e melhora a interpretação dos resultados, a informação complementar obtida permite diferenciar as transições endotérmicas e exotérmicas que não possuem perda de massa associada, como por exemplo a fusão e a

cristalização, daquelas que envolvem perda de massa como por exemplo a degradação (Linseis, 2012).

Os ensaios de STA realizaram-se no equipamento HITACHI STA 7200 mostrado na Figura 11.



**Figura 11.** Equipamento STA HITACHI STA 7200

Antes de se iniciarem os ensaios verificou-se se o forno estava limpo e de seguida colocaram-se dois cadinhos vazios para tarar a balança do equipamento. Teve-se o cuidado de colocar a amostra de referência do lado esquerdo do forno e a amostra a estudar do lado direito antes de se fechar cuidadosamente o forno para evitar oscilações e seguidamente tarou-se a balança.

Abriu-se então o forno e retirou-se o cadinho do lado direito pousando-o na balança analítica. Após tarar esta balança colocou-se a amostra a ensaiar no cadinho. Após fechar novamente o forno selecionaram-se as seguintes condições do ensaio: velocidade de aquecimento de 10 °C/min até à temperatura máxima de 800 °C para as amostras com juta e até aos 1000 °C nas amostras com fibra de vidro. Deu-se finalmente início ao ensaio e após o seu término guardaram-se os dados obtidos. Após o arrefecimento do equipamento iniciou-se novo ensaio com o mesmo procedimento experimental.

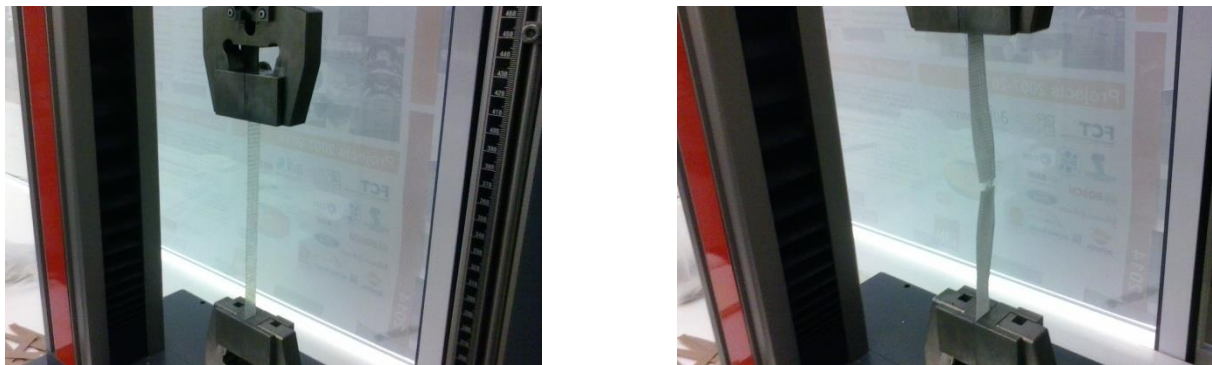
## 5.5. ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios de tração registam a evolução da força aplicada em função do deslocamento provocado numa amostra que se encontra a ser tracionada a velocidade constante. Tornam portanto possível conhecer a força máxima que a amostra é capaz de suportar bem como o deslocamento máximo atingido quando ela rompe. Conhecida a

geometria da amostra, a partir dos dados obtidos nestes ensaios é possível gerar diagramas de tensão-deformação característicos do material da amostra que permitem ainda determinar o seu módulo em tração.

Os resultados dos testes de tração são normalmente usados para selecionar os materiais a usar em aplicações de engenharia e muitas vezes as propriedades obtidas nesses ensaios utilizam-se como especificações para garantia da qualidade de materiais. As propriedades de tração são também, muitas vezes, determinadas durante o desenvolvimento de novos materiais e processos como termo comparativo com as de outros materiais de referência. As propriedades de tração são ainda usadas no projeto de engenharia para prever o comportamento dum material sob carga nas condições de serviço (ASM, 2004; Intertek Group, 2017).

Os ensaios de tração realizaram-se numa Máquina Universal de Ensaio Mecânicos ZWICK Z005 (ver Figura 12).



**Figura 12.** Ensaio de tração.

Antes de se iniciar o ensaio, definiram-se as seguintes condições de teste: velocidade de ensaio a 2mm/min e distância inicial entre amarras de 200 mm.

De seguida, definiu-se a geometria usada nas amostras: espessuras nos provetes de fibra de vidro de 0,5 mm e nos de juta 1 mm e uma largura das amostras de 15 mm em todos os provetes. Seguidamente, após garantir que força inicial era nula, iniciou-se o ensaio registando-se a força e o deslocamento a cada instante.

Concluído o ensaio retirou-se o provete das amarras, recolocou-se as garras na distância inicial pré-definida e montou-se uma nova amostra nas garras para realização de novo ensaio usando o procedimento anterior. Após a conclusão de todos os ensaios para cada

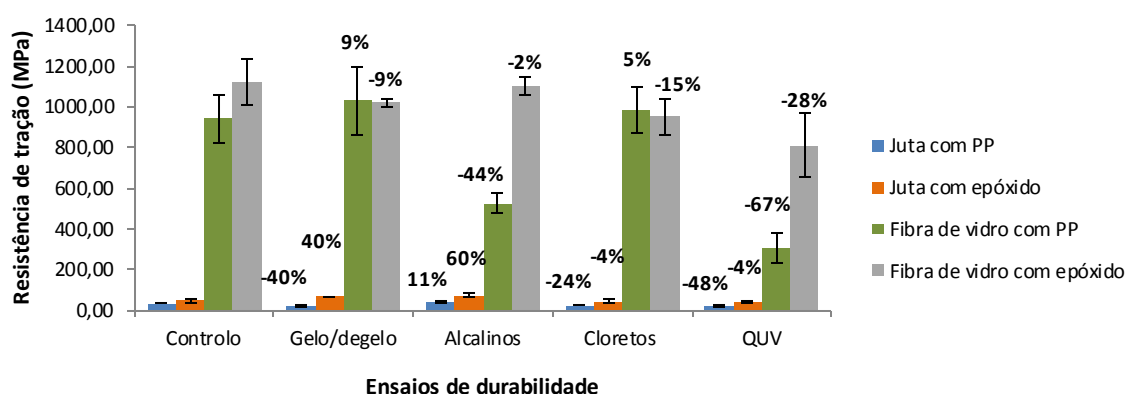
grupo de compósitos, gravou-se os dados recolhidos num ficheiro no computador e iniciou-se um novo ciclo de ensaios para outro grupo de amostras.

## **CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**



# 1. COMPARAÇÃO ENTRE COMPÓSITOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA E TERMOENDURECÍVEL

A Figura 13 compara os valores de resistência à tração obtidos nos compósitos em PP e resina epóxida reforçados com fibras de juta e de vidro. As percentagens apresentadas comparam os valores de resistência obtidos nos provetes de controlo com os dos submetidos a ensaios de durabilidade.



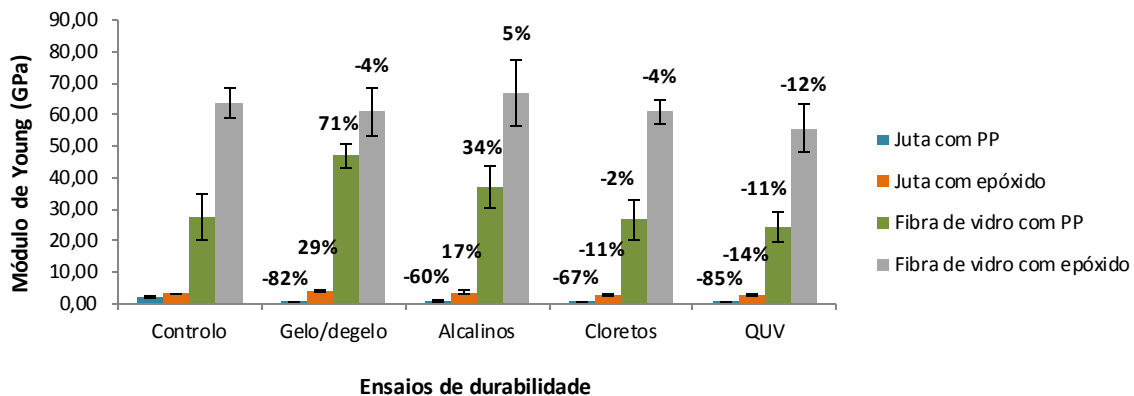
**Figura 13.** Comparação da resistência à tração entre os provetes de juta com matriz de PP e epóxido e dos de fibra de vidro com matriz de PP e de epóxido.

Como é possível observar na Figura 13, os compósitos com matriz PP reforçada com fibras de juta apresentaram um decréscimo na resistência à tração quando inseridos nos ambientes corrosivos de gelo/degelo (-40%), de cloretos (-24%) e de envelhecimento acelerado por UV (QUV) (-48%) e um acréscimo (11%) no ambiente de alcalinos quando comparados com os compósitos de controlo. Já os compósitos de matriz epóxido reforçada com fibras de juta registaram melhorias significativas na resistência à tração após a submissão em ambientes de gelo/degelo (40%) e alcalinos (60%) e pequenas descidas no valor da resistência à tração em ambientes de cloretos (-4%) e QUV (-4%).

A mesma Figura 13 também mostra que os compósitos de matriz PP reforçada com fibras de vidro apresentaram valores de resistência à tração superiores após terem sido submetidos a ambiente alcalino (cerca de 60% superiores) e ao gelo/degelo (cerca de 40% superiores). No entanto, para o caso destes compósitos reforçados com fibras de vidro, determinaram-se valores de resistência ligeiramente inferiores relativamente aos compósitos de controlo, após exposição a ambientes de cloretos e envelhecimento acelerado por UV (QUV) (cerca 4% inferiores). Já os compósitos de matriz epóxido reforçada com fibra de

vidro registaram um decréscimo na resistência à tração após a submissão em ambientes de gelo/degelo (-9%), alcalinos (-2%), cloretos (-15%) e QUV (-28%).

Na Figura 14 comparam-se, por sua vez, os valores de módulo de elasticidade determinados a partir dos mesmos ensaios mecânicos à tração para o mesmo conjunto de compósitos. As percentagens apresentadas também comparam os valores obtidos nos provetes de controlo com os dos submetidos a ensaios de durabilidade.



**Figura 14.** Comparação do módulo de Young entre os provetes de juta com matriz de PP e de epóxico e os de fibra de vidro com matriz de PP e de epóxico.

Como se pode ver na Figura 14 e como seria de esperar, os compósitos de PP reforçado com fibras de juta diminuíram o módulo de elasticidade e, portanto, a sua rigidez após exposição em todos os ambientes corrosivos, 82% em gelo/degelo, 60% em alcalinos, 67% no de cloretos e 85% de QUV. Já nos compósitos de matriz epóxico reforçada com fibras de juta e em relação à amostra de controlo registou-se, tal como aconteceu com a sua resistência à tração, um aumento do módulo de elasticidade em relação à amostra de controlo após exposição às condições de gelo/degelo (29%) e aos alcalinos (17%), e um decréscimo após exposição ao ambiente com cloretos (-11%) e QUV (-14%).

Relativamente aos compósitos reforçados com fibras de vidro, observa-se na mesma Figura 14 que enquanto os de matriz termoplástica (PP) melhoraram o seu módulo de elasticidade (rigidez) quando sujeitos às condições de gelo/degelo (em mais 71%) e ao ambiente alcalino (em 34%), os de matriz termoendurecível sofreram uma degradação da rigidez nas condições de gelo/degelo de -4% e um muito menor aumento da mesma em ambiente alcalino (5%). Por outro lado, após exposição aos cloretos e ao envelhecimento acelerado com UV (QUV) tanto os compósitos de matriz termoendurecível como os de matriz termoplástica denotaram uma diminuição da rigidez, embora tal degradação se tenha revelado



ligeiramente menos acentuada para o caso dos compósitos de PP reforçado com fibras de vidro.

Pôde-se, portanto, concluir para o caso dos compósitos reforçados com juta, que os de matriz termoendurecível apresentaram tendência para uma melhoria do comportamento em termos de resistência e rigidez quando comparados com os de matriz em PP como matriz após exposição às condições de gelo/degelo, respetivamente, na ordem dos 80% e 111%, depois de exposição a ambientes alcalinos, na ordem dos 49% e 77%, após ensaio com cloretos e no de QUV, na ordem dos 20% e 56% e dos 44% e 71%, respetivamente.

Do mesmo modo e para o caso dos compósitos reforçados com fibras de vidro, demonstrou-se que os com matriz de PP apresentaram melhor comportamento mecânico que os de matriz termoendurecível após sujeição às condições de gelo/degelo e ao ambiente com cloretos. Em termos de resistência mecânica e de rigidez tal melhoria situou-se, respetivamente, na ordem dos 18% e 75% para as condições de gelo/degelo e na ordem dos 20% e 2% em ambiente com cloretos. Já após exposição ao ambiente de alcalinos e de envelhecimento acelerado por UV (QUV), a resistência à tração dos compósitos em PP reforçado com fibras de vidro degradou-se mais do que nos de epóxido reforçado com as mesmas fibras (respetivamente, em 42% e 39%). Contrariamente ao que aconteceu com a resistência à tração e após exposição aos mesmos dois ambientes (alcalino e QUV), os compósitos em PP reforçado com fibras de vidro apresentaram menor degradação, respetivamente, cerca de 29% e 1% inferior para o ambiente alcalino e QUV, em termos de rigidez que os com matriz termoendurecível.

Os ensaios mecânicos realizados permitiram ainda concluir que os compósitos reforçados com fibras de vidro, como seria de esperar, apresentaram propriedades mecânicas superiores aos reforçados com fibras de juta porque as fibras de vidro têm essas propriedades mais elevadas à partida. Pela mesma razão, os compósitos de matriz epóxido apresentaram também melhores propriedades que os de matriz em PP de uma maneira geral (Witkowski et al., 2016).

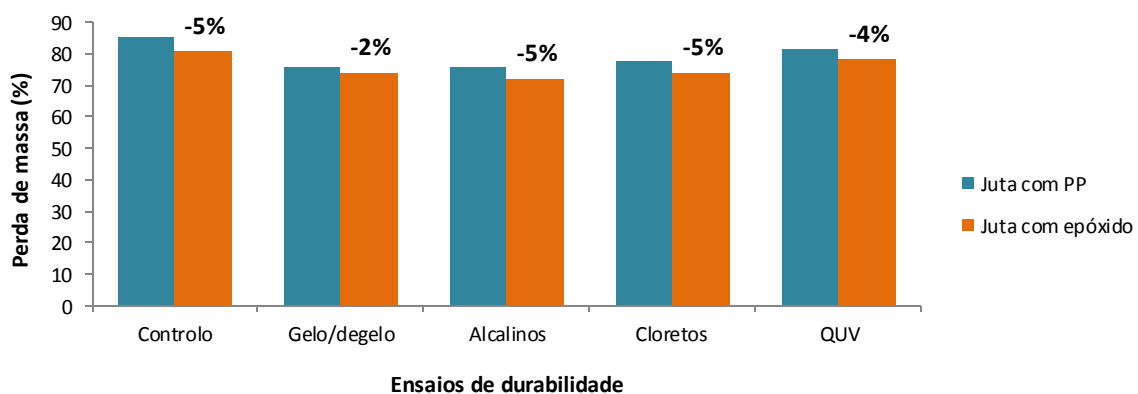
Já no que diz respeito à degradação das matrizes as conclusões não são tão lineares. Enquanto a matriz epóxido, quando comparada com o PP, parece contribuir para uma menor degradação dos compósitos que usem fibras de juta como reforço em todos os ambientes considerados, o mesmo não aconteceu quando se usaram fibras de vidro como reforço.

De facto, a matriz de PP parece ter contribuído para uma menor degradação da rigidez (módulo de Young) nos compósitos que tinham fibras de vidro como reforço em todos os ambientes de envelhecimento considerados. No entanto, para o caso da resistência mecânica

nos compósitos com fibras de vidro e comparativamente com a resina epóxida, a matriz PP apenas contribuiu para a sua menor degradação nos casos de gelo/degelo e de exposição a cloretos tendo essa propriedade se degradado mais com essa matriz nas condições de ambiente alcalino e de envelhecimento acelerado por UV (QUV).

A Figura 15 apresenta os resultados de perda de massa obtidos nos ensaios de STA para os compósitos reforçados com fibras de juta, usando o PP e a resina epóxida como matrizes, antes e após terem sido expostos às diferentes condições de envelhecimento. As percentagens apresentadas dizem respeito à comparação entre os valores obtidos após cada ensaio para os provetes com PP e com epóxido.

Observando a Figura 15 é possível concluir os compósitos de matriz termoplástica se degradaram mais do que os de matriz epóxido por apresentarem percentagens de perda de massa maiores em todos os casos.

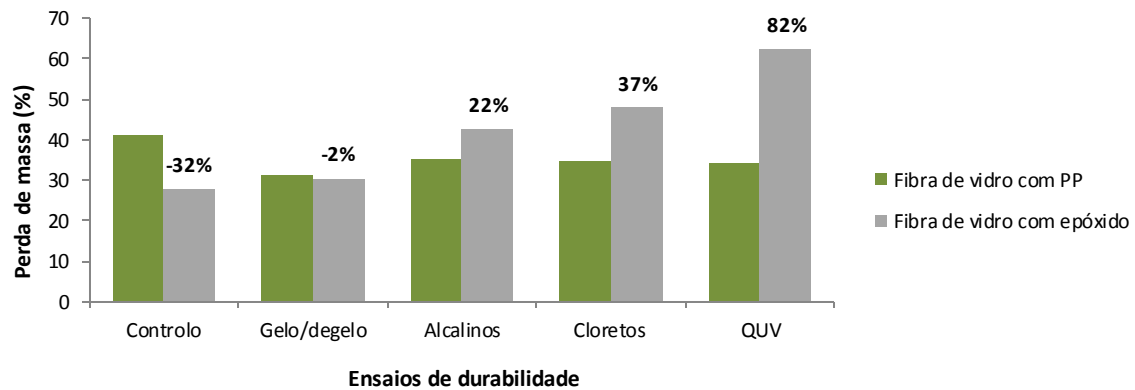


**Figura 15.** Comparação da perda de massa nos compósitos reforçados com juta usando o PP e do epóxido como matriz.

Pôde, portanto, concluir-se que, comparativamente com os que usaram PP como matriz, os compósitos de epóxido reforçado com fibras de juta perderam menos 2% de massa após exposição às condições de gelo/degelo, menos 5% após exposição aos ambientes alcalino e com cloretos e, finalmente, menos 4% quando sujeitos ao envelhecimento acelerado por UV (QUV). Este resultado era expectável por a resina epóxida ser termicamente mais resistente que o PP (Pielichowski & Njuguna, 2005; ZEUS, 2005).

Do mesmo modo, a Figura 16 compara os resultados de perda de massa obtidos nos ensaios de STA em função da utilização do PP e da resina epóxido nos compósitos reforçados com fibras de vidro, antes e após eles terem sido expostos às diferentes condições de

envelhecimento. As percentagens apresentadas dizem respeito à comparação entre os valores obtidos após cada ensaio para os provetes com PP e com epóxico.



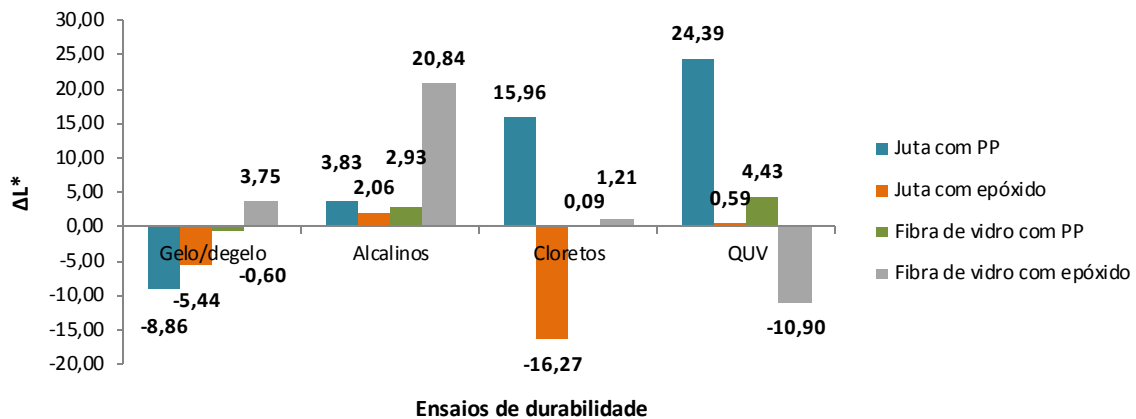
**Figura 16.** Comparação da perda de massa nos compósitos reforçados com fibras de vidro usando PP e epóxico como matriz.

Como é possível verificar pelos resultados apresentados na figura anterior, apesar dos compósitos com matriz termoendurecível apresentarem uma considerável menor perda de massa antes de exposição a ambientes de degradação e ligeiramente inferior após condições de gelo/degelo, as amostras usando PP como matriz apresentaram menor perda de massa em todos os restantes casos de exposição ambiental corrosiva.

De facto, comparativamente com as amostras que usaram PP como matriz, os compósitos de matriz epóxico reforçada com fibras de vidro apresentaram menos 32% e 2% de perda de massa nas amostras de controlo e após ensaio de gelo/degelo, respetivamente. No entanto, nos restantes ensaios de degradação os compósitos de PP reforçados com fibra de vidro perderam menos massa que os com matriz epóxico, nomeadamente, 22%, 37% e 82%, respetivamente, após exposição ao ambiente alcalino, de cloretos e envelhecimento acelerado com UV (QUV). Não sendo estes resultados esperados por o epóxico ser termicamente mais estável que o PP, eles parecem mostrar que o PP foi menos suscetível à degradação pelos ambientes corrosivos considerados.

Na Figura 17 apresentam-se os resultados de variação da luminosidade obtidos nos ensaios de espectrofotometria realizados em todos os compósitos produzidos. Nestes ensaios recolheram-se diferentes tipos de resultados com base nos diferentes iluminantes que o equipamento possui, referindo-se os dados apresentados ao iluminante D65/10. Escolheu-se apresentar os dados deste iluminante por ele ser um dos mais utilizados neste tipo de ensaio.

Os resultados mostram o efeito que a matriz e as fibras de reforço tiveram na descoloração da superfície dos compósitos após eles terem sido sujeitos a exposição nos diferentes ambientes corrosivos. Os valores apresentados representam os desvios de luminosidade obtidos entre a amostra considerada e a de controlo.



**Figura 17.** Variações da luminosidade obtidas nos compósitos ensaiados.

Com exceção do caso de exposição às condições de gelo/degelo onde as amostras ficaram mais escuras, pode observar-se na Figura 17 que todos os compósitos de PP - tanto os reforçados com fibras de juta como de vidro - ficaram mais claros que as respetivas amostras de controlo. Por sua vez, os compósitos com epóxico reforçado com fibras de vidro apenas perderam luminosidade quando submetidos aos ensaios de envelhecimento por UV (QUV), tendo ficado mais claros em todos os outros casos.

A superfície dos compósitos em epóxico reforçado com fibras de juta ficou mais escura que a dos compósitos de controlo nos ensaios de gelo/degelo e de cloretos e, mais clara nos ensaios de durabilidade de alcalinos e de envelhecimento acelerado por UV (QUV). As modificações da luminosidade na superfície dos compósitos reforçados com fibras de juta são normalmente provocadas pela quebra da lignina em produtos solúveis em água, e que eventualmente, provocam a formação de grupos funcionais cromóforos como ácidos carboxílicos e radicais hidroperóxidos, que originam a descoloração das fibras lignocelulósicas (Muasher & Sain, 2006).

Nos compósitos reforçados com fibra de vidro, pelo contrário, as alterações da luminosidade das amostras devem-se essencialmente à descoloração das matrizes utilizadas, provocada pela formação de ácidos carboxílicos, tal como acontece nos compósitos de juta (Heinrick, *et al.*, 2017).

Analisados os efeitos que os diferentes ensaios de degradação tiveram na cor dos compósitos, concluiu-se que as diferenças a nível da luminosidade entre as amostras reforçadas com fibras de vidro são inferiores às registadas nos compósitos com fibra de juta, uma vez que a fibra sintética de vidro apresenta boa resistência a todos os ambientes corrosivos usados, com a exceção do QUV dada a fraca resistência que a matriz tem a este ambiente (AzoM, 2001; Omnexus, 2017; Simmons, 2017).

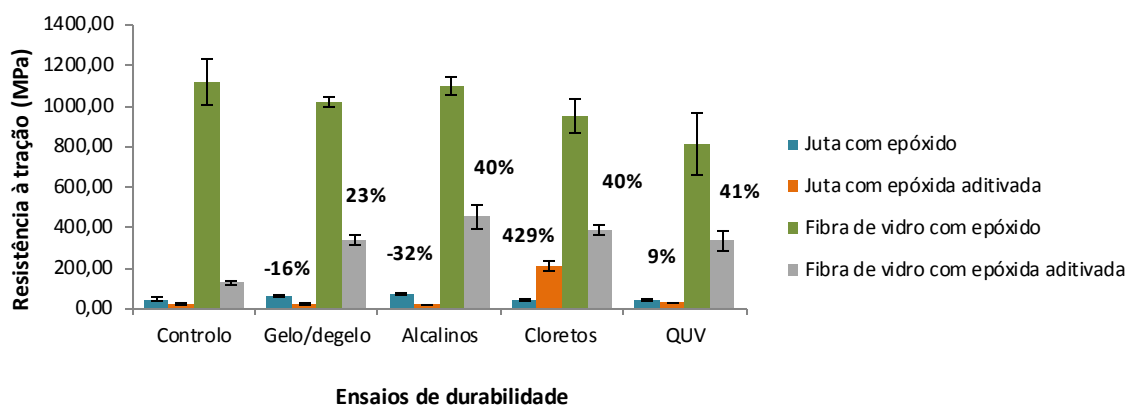
Já a fibra de juta mostrou-se mais sensível aos ambientes de gelo/degelo e de cloretos possivelmente devido à sua elevada absorção de água (Fuqua *et al.*, 2012), em certa medida também provocada pela absorção desta por parte da resina epóxido (o PP tem baixa absorção de água), e ao de QUV, por ter fraca resistência a este ambiente corrosivo (Azwa *et al.*, 2013). Por outro lado, a juta parece ter apresentado boa resistência ao ensaio de alcalinos (CPLabSafety, 2017).

Assim pode, finalmente, concluir-se que, em termos de descoloração à superfície dos compósitos, as fibras de vidro e o PP apresentaram em termos gerais melhor durabilidade que a juta e a resina epóxida.

## **2. EFEITO DA ADITIVAÇÃO DA MATRIZ TERMOENDURECÍVEL**

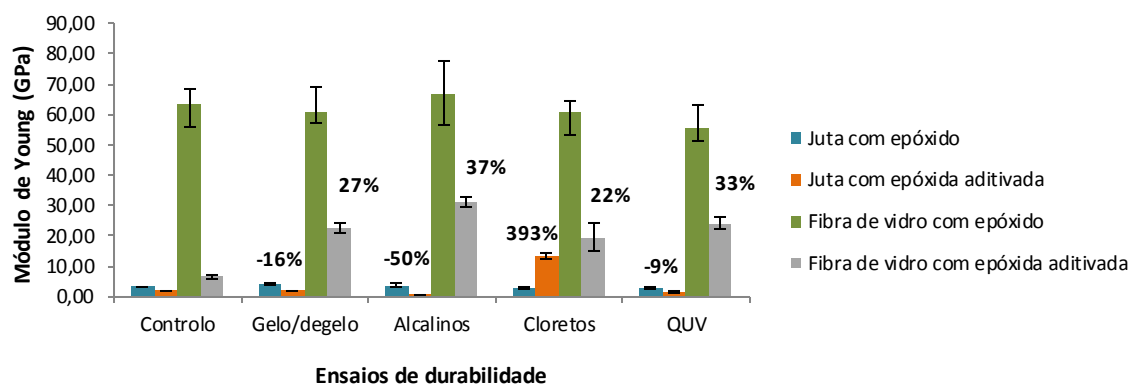
Nas Figuras 18 e 19 apresentam-se os resultados de resistência à tração e rigidez obtidos nos compósitos sem e após aditivação da resina epóxida com Tinuvin P. As percentagens apresentadas nessas figuras comparam as propriedades entre os provetes de controlo e os provetes submetidos aos diferentes ensaios de envelhecimento.

A adição de Tinuvin P à resina epóxida nos compósitos reforçados com fibras de juta fez com que as propriedades mecânicas aumentassem nalgumas das amostras submetidas aos ensaios de envelhecimento. A resistência à tração das amostras aditivadas comparativamente com as amostras sem aditivos é maior em 429% no ambiente de cloretos e 9% no de QUV. No entanto, nos ensaios de gelo/degelo e de alcalinos aconteceu uma redução desta propriedade em 16% e 32%, respetivamente. Em termos de rigidez, estes mesmos compósitos com matriz aditivada reduziram o seu módulo de elasticidade em 16% quando sujeitos ao ambiente de gelo/degelo, 50% quando expostos a ambientes alcalinos e 9% no ensaio de envelhecimento acelerado por UV (QUV) e, contrariamente, o seu módulo aumentou em 393% quando exposto ao ambiente com cloretos.



**Figura 18.** Comparação da resistência à tração entre os compósitos reforçados com fibras de juta e de vidro com a matriz epóxida não aditivada e aditivada com Tinuvin P.

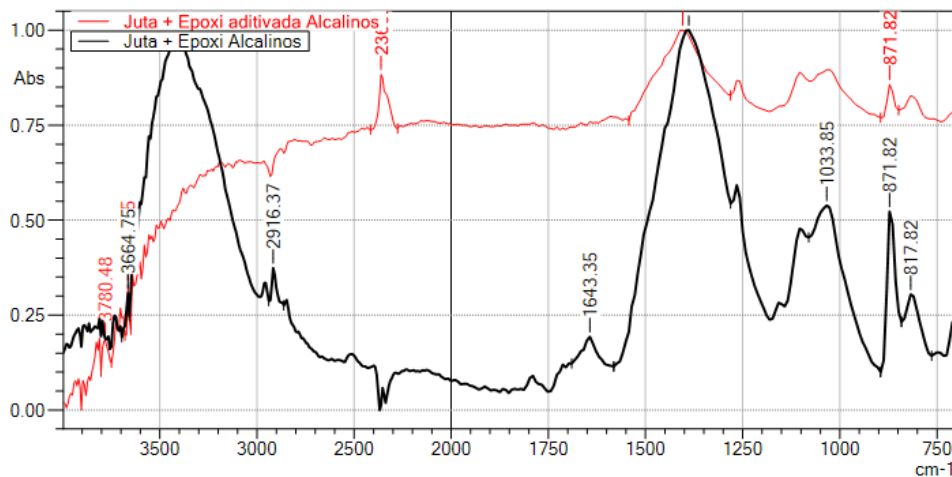
As mesmas Figuras 18 e 19 mostram que os compósitos de epóxico aditivada reforçada com fibras de vidro aumentam as propriedades mecânicas quando expostos a todos os ensaios de degradação. A resistência à tração aumentou em 23% no caso de gelo/degelo, 40% com a exposição a ambiente alcalino e a cloretos e 41% quando expostos a ensaios de envelhecimento acelerado por UV (QUV). Estes mesmos compósitos também aumentaram o módulo elasticidade em 27% no caso de gelo/degelo, 37% com a exposição a alcalinos, 22% com a exposição a cloretos e 33% quando expostos a ensaios de envelhecimento acelerado por UV (QUV).



**Figura 19.** Comparação do módulo de Young entre os compósitos reforçados com fibras de juta e de vidro com a matriz epóxida não aditivada e aditivada.

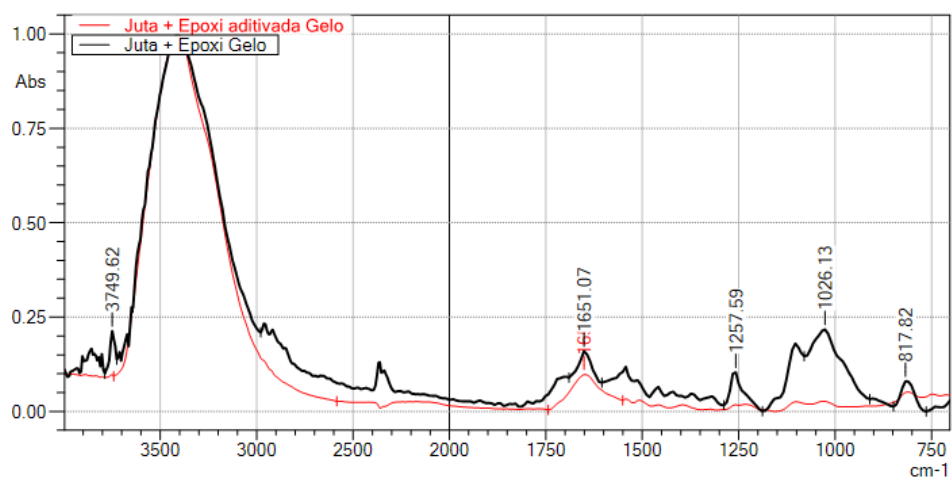
A aditivação da matriz epóxida parece ter melhorado as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras de juta submetidos ao ambiente de cloretos e de QUV por o Tinuvin ter efetivamente protegido a fibras nesses ambientes. Esse efeito parece já não se ter verificado no ensaio em ambiente alcalino porque, como se pode ver nos espectros

apresentados na Figura 20, se deu um aumento do número de grupos carbonilo entre os 1800-1680  $\text{cm}^{-1}$  causado pelo aumento da intensidade de absorção neste intervalo do espectro. O aumento do número dessas ligações nesse intervalo indicia que houve uma maior degradação desta amostra causada pelo desgaste do ambiente corrosivo (Fabiya *et al.*, 2008).



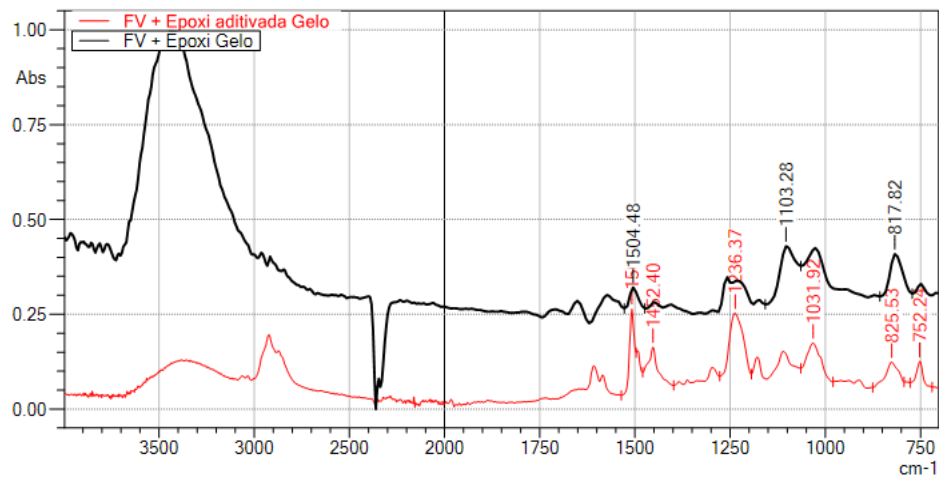
**Figura 20.** Espectros FTIR dos compósitos reforçados com fibras de juta com a matriz de epóxido não aditivada e aditivada com Tinuvin após exposição ao ambiente alcalino.

Nas amostras de matriz epóxido aditivada reforçada com fibras de juta submetidas ao ambiente de gelo/degelo a diminuição das propriedades mecânicas parece resultar, como se pode verificar pelos espectros mostrados na Figura 21, do aumento de intensidade verificada no pico de absorção entre os 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a ligações responsáveis pela absorção de água por parte da juta (Saha *et al.*, 2010).

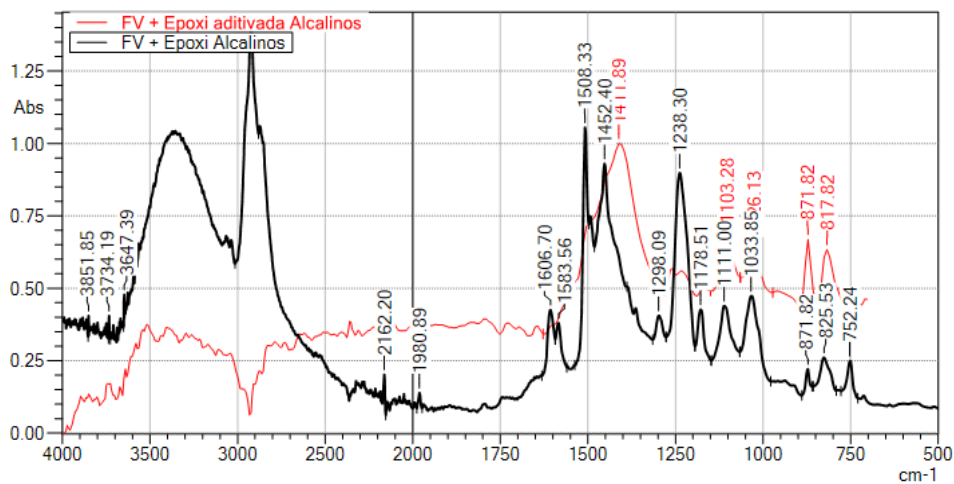


**Figura 21.** Espectros FTIR dos compósitos reforçados com fibras de juta com matriz epóxida não aditivada e aditivada após exposição às condições de gelo/degelo.

Já as Figura 22 a 25 demonstram claramente e como era esperado que a utilização do Tinuvin melhorou a durabilidade e, conseqüentemente, reduziu a degradação nos compósitos expostos a condições ambientais agressivas. Tal melhoria resulta da ação protetora do Tinuvin sobre as fibras e que impede o aumento do número de ligações dos grupos carbonilo ( $1800-1680\text{ cm}^{-1}$ ), o que diminui a degradação dos compósitos.

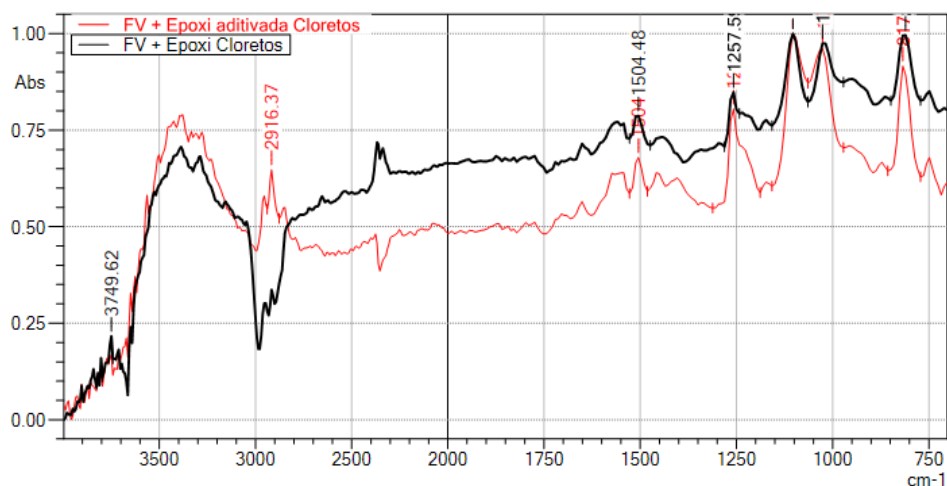


**Figura 22.** Espectros FTIR dos compósitos de fibra de vidro com matriz epóxida não aditivada e aditivada sujeitos a condições de gelo/degelo.

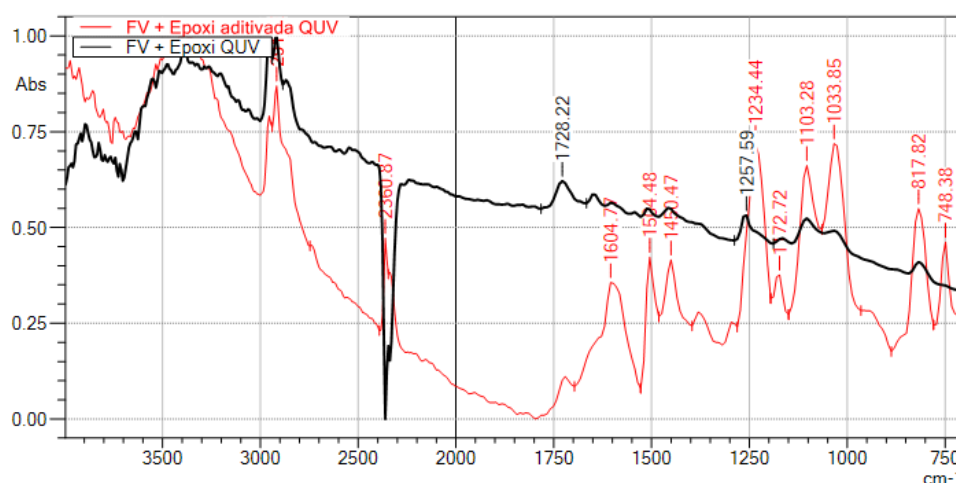


**Figura 23.** Espectros FTIR dos compósitos de fibra de vidro com matriz epóxida não aditivada e aditivada após exposição a ambiente alcalino.



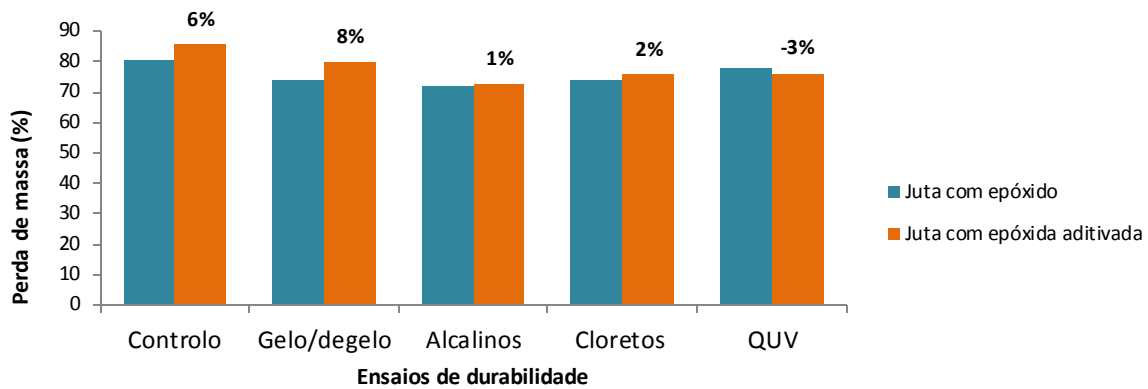


**Figura 24.** Espectros FTIR dos compósitos de fibra de vidro com matriz epóxida não adaptada e adaptada após exposição a ambiente com cloretos.

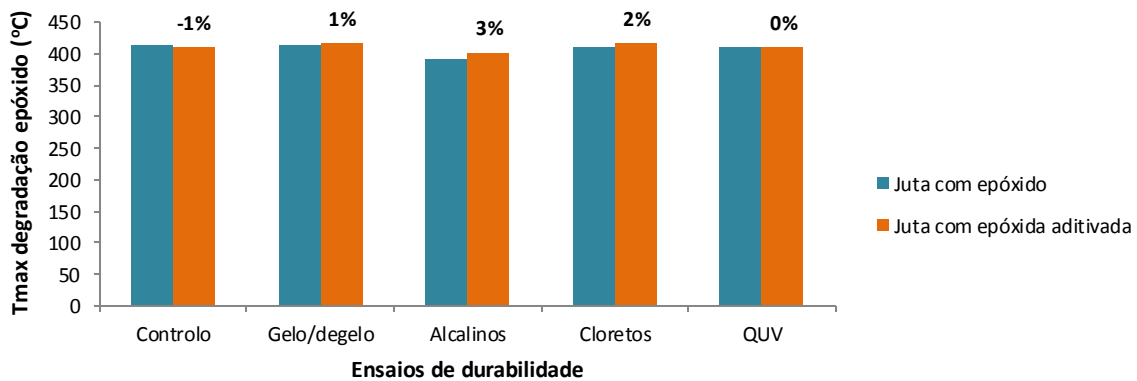


**Figura 25.** Espectros FTIR dos compósitos de fibra de vidro com matriz epóxida não adaptada e adaptada após exposição ao ambiente de envelhecimento acelerado por UV (QUV).

As Figuras 26 e 27 mostram que a adição do Tinuvin P à matriz epóxida dos compósitos reforçados com fibras de juta também não influenciou a sua resistência térmica relativamente aos mesmos compósitos sem Tinuvin. De facto, os resultados obtidos nos ensaios de STA e apresentados nestas duas figuras mostram que a perda de massa com a temperatura e a temperatura à qual ocorre o pico de degradação da matriz termoendurecível para os dois tipos de compósitos é muito similar. As percentagens nessas duas figuras representam a variação da perda de massa obtida após o respetivo ensaio entre os compósitos com epóxida não adaptada e adaptada.

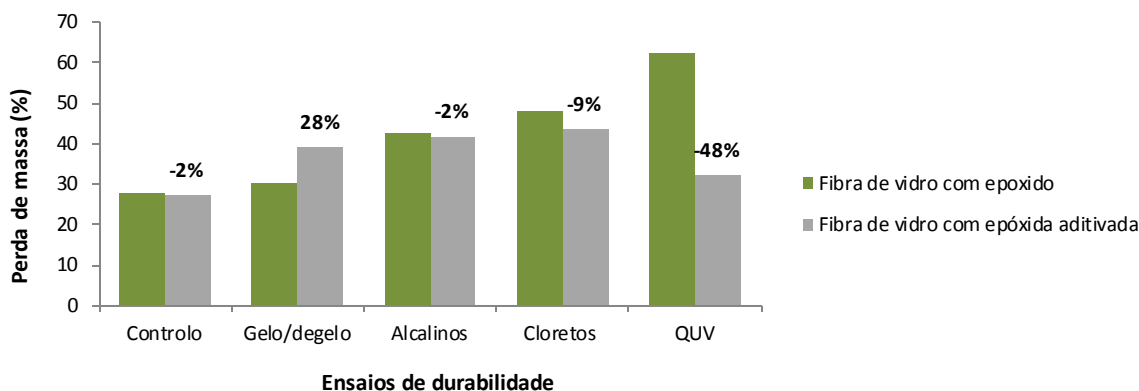


**Figura 26.** Comparação da perda de massa nos compósitos reforçados com fibras de juta com matriz epóxida não aditivada e aditivada com Tinuvin P.



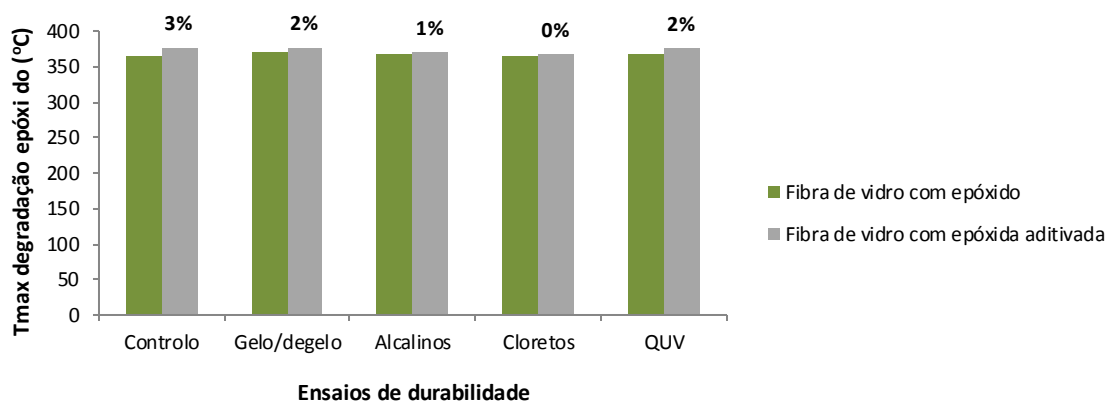
**Figura 27.** Comparação da temperatura à qual a degradação dos compósitos reforçados com fibras de juta e com matriz epóxida não aditivada e aditivada é máximo.

A Figura 28 mostra que a adição de Tinuvin nos compósitos de resina epóxida reforçada com fibras de vidro provocou a diminuição da degradação destes compósitos com a temperatura. De facto, os ensaios STA, registaram uma diminuição da perda de massa nas amostras com Tinuvin relativamente às não aditivadas na ordem dos 2% quando expostas a ambiente alcalino, 9% a ambiente com cloretos e 48% a ambiente de envelhecimento acelerado por UV (QUV). Apenas na exposição a condições de gelo/degelo as amostras com aditivo aumentaram a perda de massa no ensaio STA (28%). Pode assim concluir-se que o aditivo teve um efeito muito positivo e significativo no comportamento dos compósitos em epóxido reforçado com fibras de vidro expostos a ambientes corrosivos, com especial incidência no caso do ambiente de QUV pela ação de proteção aos UVs que o aditivo teve na superfície das amostras.



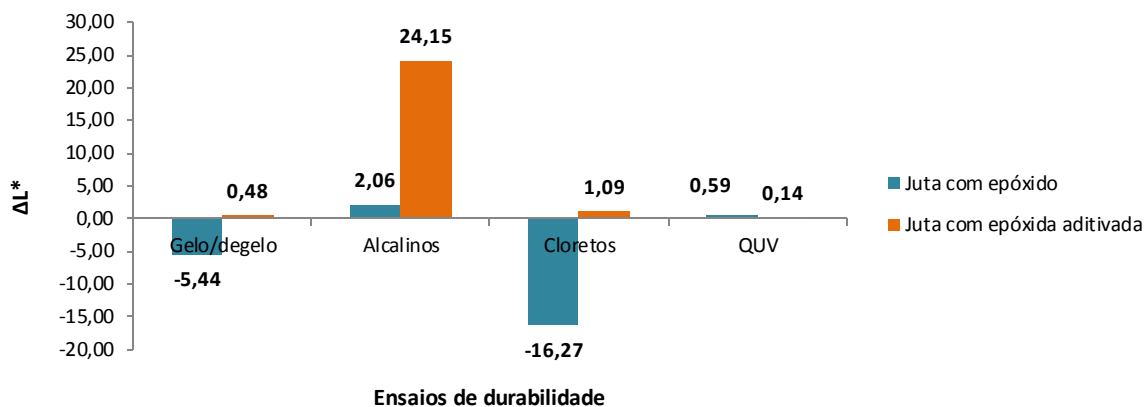
**Figura 28.** Comparação da perda de massa com a temperatura nos compósitos reforçados com fibras de vidro de matriz epóxida não aditivada e aditivada.

Tal como aconteceu para os compósitos reforçados com fibras de juta, os resultados dos ensaios STA mostrados na Figura 29 mostram que a adição de Tinuvin à matriz dos compósitos em epóxido reforçado com fibras de vidro não influenciou significativamente a temperatura na qual ocorre o pico máximo de degradação da resina epóxida.



**Figura 29.** Comparação da temperatura à qual a degradação dos compósitos reforçados com fibras de vidro e matriz epóxido não aditivada e aditivada é máxima.

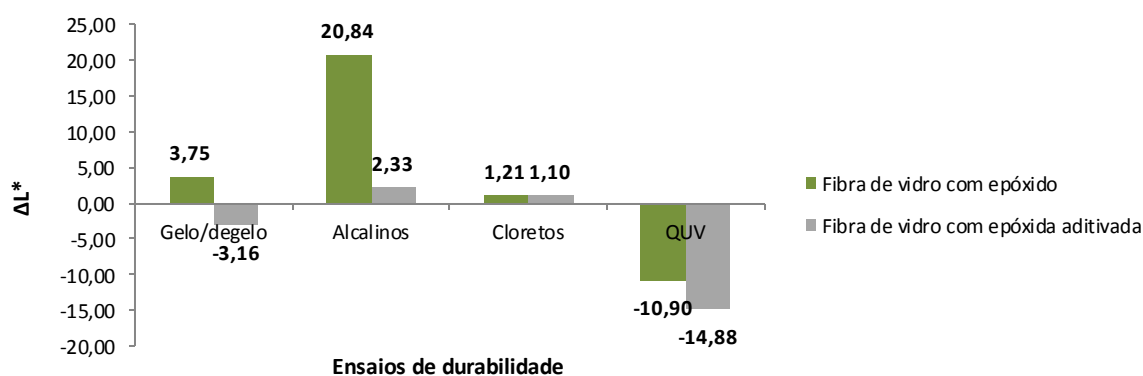
Como se apresenta na Figura 30, os resultados dos ensaios de espectrofotometria revelaram que a adição de Tinuvin tornou os compósitos em epóxido reforçados com fibras de juta sujeitos a exposição a ambientes corrosivos mais claros, enquanto os sem aditivo se tornaram mais escuros após exposição a condições de gelo/degelo e a ambientes com cloretos e mais claras depois de expostos ao ambiente alcalino e de QUV. Os valores apresentados são relativos à comparação entre a amostra de controlo e a amostra que foi submetida a cada um dos ensaios de durabilidade.



**Figura 30.** Variações das luminosidades dos compósitos ensaiados.

Da mesma forma, os resultados apresentados na Figura 31 para os compósitos em epóxico reforçado com fibras de vidro mostram que a presença do aditivo tornou os compósitos expostos às condições de gelo/degelo e expostos ao envelhecimento acelerado por UV (QUV) mais escuros. No entanto, quando expostos a ambientes alcalinos e com cloretos estes compósitos aditivados tornaram-se mais claros.

A mesma Figura 31 também mostra que os compósitos não aditivados em epóxico reforçado com fibras de vidro se tornaram mais claros quando expostos às condições de gelo/degelo ou a ambientes alcalinos e de cloretos enquanto, pelo contrário, ficaram também mais escuros após envelhecimento acelerado com UV (QUV).



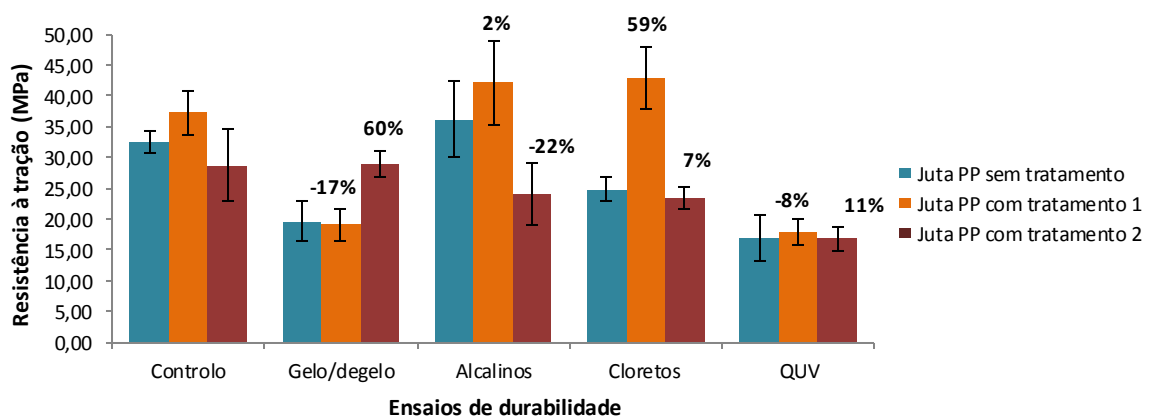
**Figura 31.** Variações das luminosidades dos compósitos ensaiados.

Os dados anteriormente apresentados nas Figuras 30 e 31 demonstram que a aditivção da resina epóxico teve um efeito bastante positivo na variação da luminosidade dos compósitos uma vez que a sua cor varia menos do que os compósitos sem aditivo. A utilização do Tinuvin parece assim ter retardado a descoloração dos compósitos ao diminuir a

criação de mais grupos funcionais cromóforos que são os responsáveis pela variação da luminosidade dos compósitos (Fabiya *et al.*, 2008). O mecanismo de estabilização do Tinuvin P parece basear-se na criação de ligações de hidrogénio intramoleculares fortes entre os grupos hidróxilo e átomos de azoto presentes no Tinuvin que resultam na desativação da radiação (Chaochanchaikul & Sombatsompop, 2011).

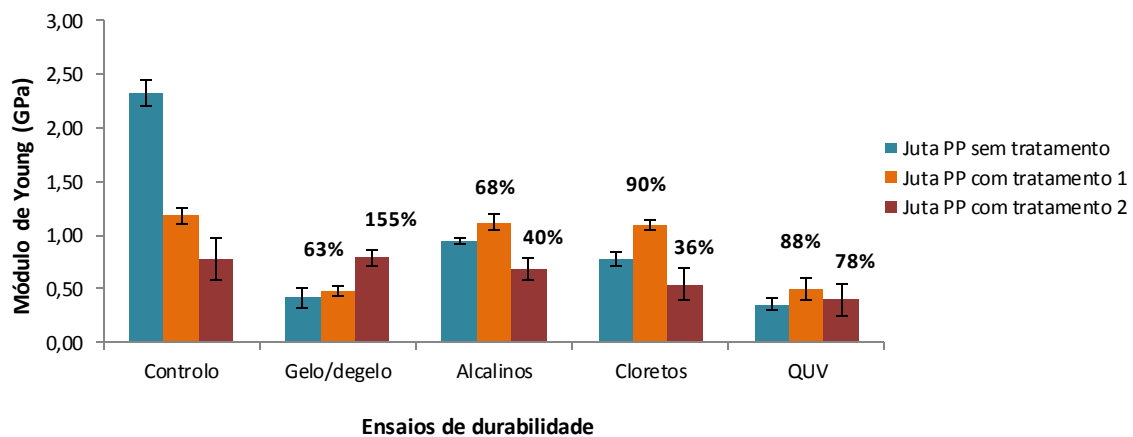
### 3. EFEITO DOS TRATAMENTOS SUPERFICIAIS NA FIBRA NATURAL

A Figura 32 apresenta a influência dos tratamentos superficiais aplicados na superfície das fibras de juta na resistência à tração dos compósitos em PP reforçado com este tipo de fibras antes e após exposição aos ensaios de durabilidade. Como se pode ver, o tratamento 1 provocou um aumento da resistência à tração nas amostras expostas aos ambientes alcalino e com cloretos e uma diminuição nos provetes sujeitos aos outros dois ensaios. Com o tratamento 1 e relativamente às amostras de controlo, as amostras expostas às condições de gelo/degelo reduziram a resistência em 17% e as expostas ao envelhecimento acelerado por UV (QUV) em 8%. Pelo contrário e relativamente às amostras de controlo, a resistência mecânica aumentou cerca de 2% e 59% para os compósitos expostos aos ambientes alcalino e com cloretos, respetivamente. As percentagens apresentadas são relativas à comparação entre os provetes de controlo e os provetes que foram submetidos a cada um dos ensaios de durabilidade.



**Figura 32.** Comparação da resistência à tração entre os provetes de juta com matriz de PP sem tratamento e com tratamentos 1 e 2.

Por outro lado, como se mostra na Figura 33, todos os compósitos em PP reforçado com fibras de juta tratadas com tratamento alcalino (tratamento 1) apresentaram um aumento do módulo de elasticidade após exposição a todas as condições de ensaio de degradação usadas neste trabalho. Relativamente às amostras de controlo registaram-se, de facto, aumentos do módulo de elasticidade de 63%, 68%, 90% e 88% nestes compósitos após exposição, respetivamente, às condições de gelo/degelo e ambientes alcalino, com cloretos e de envelhecimento acelerado por UV (QUV).

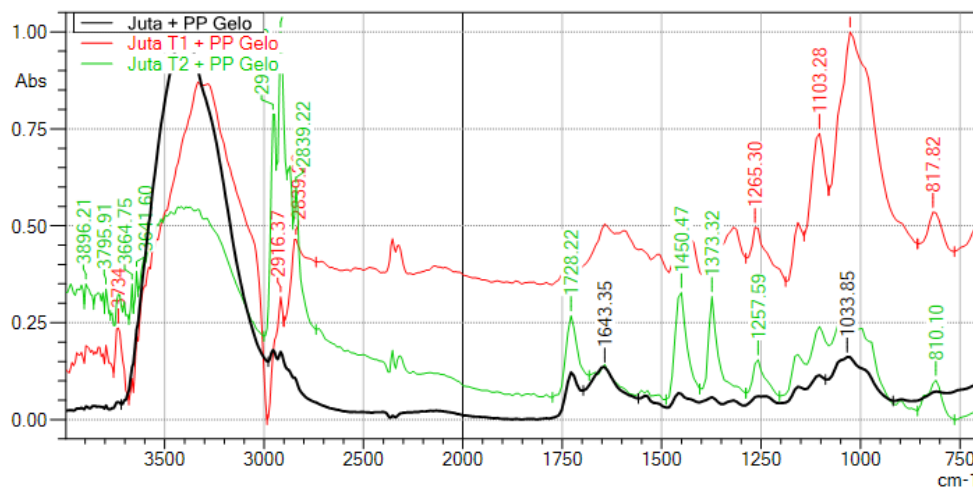


**Figura 33.** Comparação do módulo de Young entre os provetes de juta com matriz de PP sem tratamento e com tratamento 1 e 2.

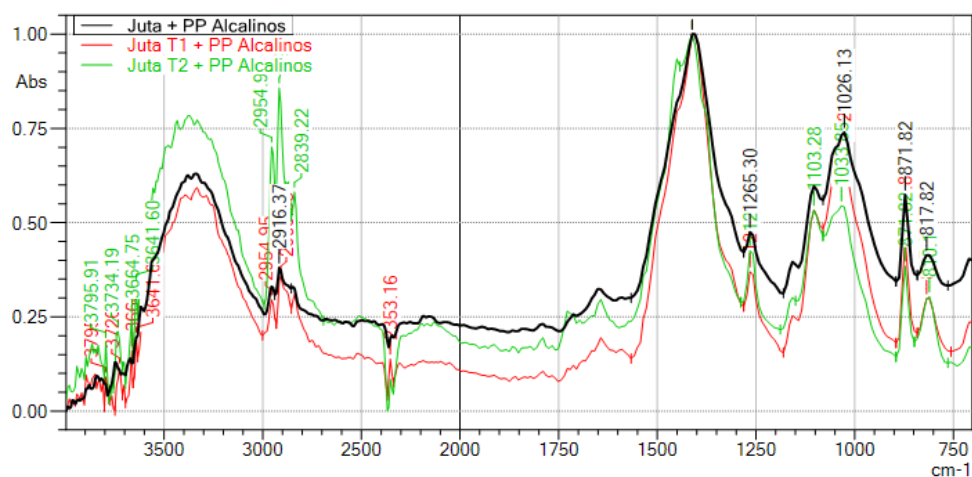
A partir dos dados anteriormente expostos nas Figuras 32 e 33, pode concluir-se que os compósitos em PP reforçado com fibras de juta em que se aplicou o tratamento 2 apresentaram, relativamente às amostras de controlo e sem tratamento, aumentos da resistência à tração e módulo de elasticidade quando expostos a condições de gelo/degelo (60% e 155%, respetivamente), e aos ambientes com cloretos (7% e 36%, respetivamente) e 11% e 78% no ambiente de envelhecimento acelerado por UV (QUV). Já após exposição ao ambiente de alcalino e relativamente aos compósitos sem tratamento das fibras de controlo, a resistência à tração dos compósitos com as fibras sujeitas ao tratamento 2 diminuiu em 22% e o seu módulo de elasticidade aumentou em 40%.

O melhor comportamento à exposição corrosiva dos compósitos reforçados com as fibras de juta tratadas superficialmente deve-se a alterações da sua estrutura química que podem ser verificadas pelos espectros de FTIR obtidos e apresentados nas Figuras 34 a 37, onde se comparam as estruturas química das amostras sujeitas aos diferentes ensaios de durabilidade.

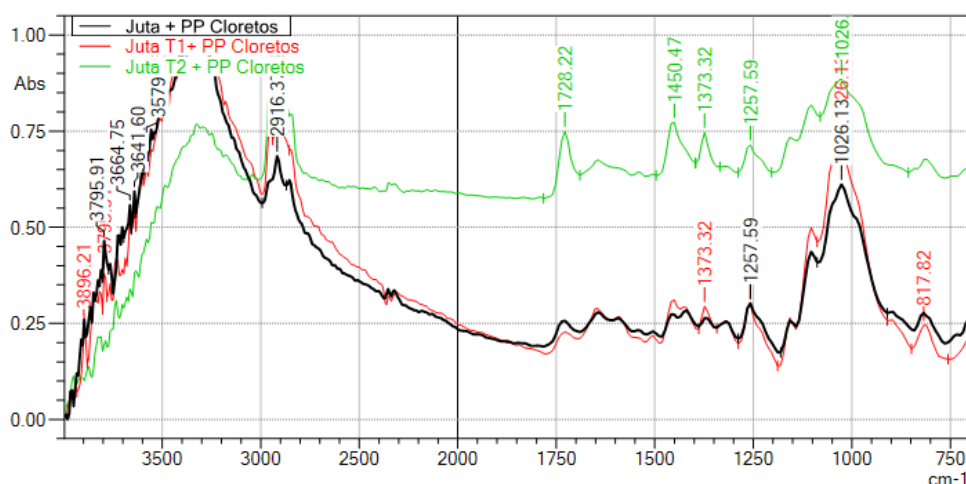
Nos espectros relativos aos compósitos de PP reforçado com fibras de juta observa-se um amplo pico de absorção entre os 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento das ligações O-H que são responsáveis pela absorção de água por parte da juta (Saha *et al.*, 2010). Os espectros das Figuras 34 a 37 mostram claramente que os tratamentos aplicados na juta reduzem a intensidade deste pico (diminuição do número de ligações O-H) o que resulta numa melhor adesão entre a matriz e a fibra de reforço e conduz ao aumento das propriedades mecânicas e da durabilidade quando comparados com os compósitos reforçados com fibras de juta sem tratamento.



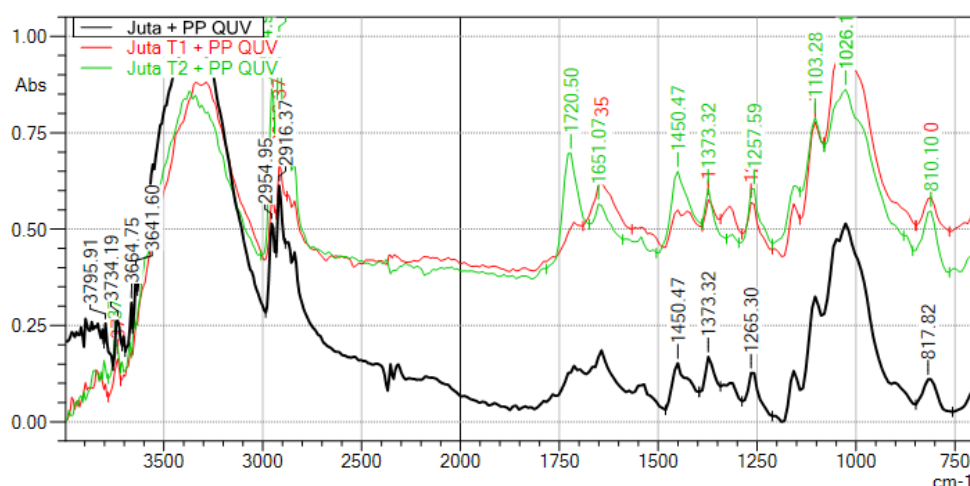
**Figura 34.** Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de PP sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente gelo/degelo.



**Figura 35.** Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de PP sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente alcalino.



**Figura 36.** Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de PP sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente de cloretos.

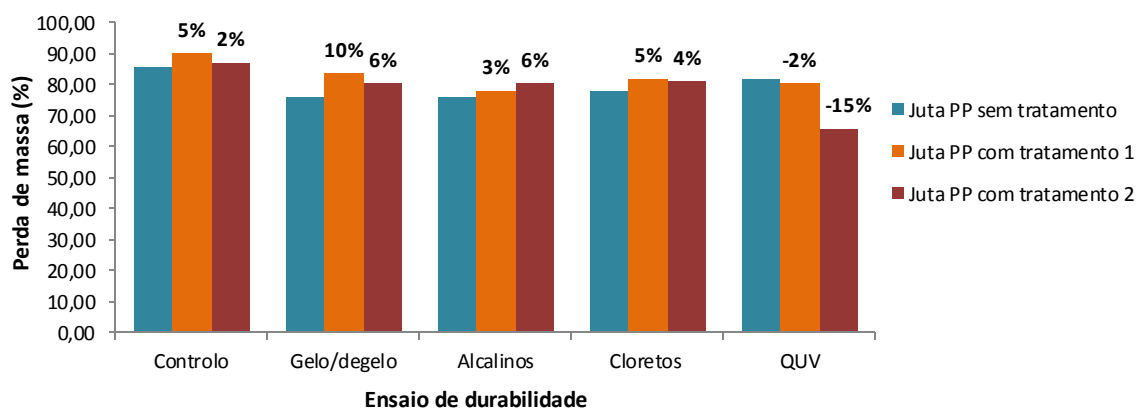


**Figura 37.** Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de PP sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente de QUV.

Conclui-se, que a aplicação dos tratamentos 1 e 2 às fibras de juta influenciaram positivamente a durabilidade dos compósitos em PP reforçado com este tipo de fibras por, como estava previsto, se ter verificado um aumento das propriedades mecânicas. Este aumento das propriedades mecânicas deve-se à melhoria que o tratamento alcalino promoveu na adesão entre fibra e matriz, pela quebra de ligações químicas existentes na juta que são responsáveis por absorção de água e que prejudicam a compatibilidade entre estes dois constituintes (Fuqua *et al.*, 2012).

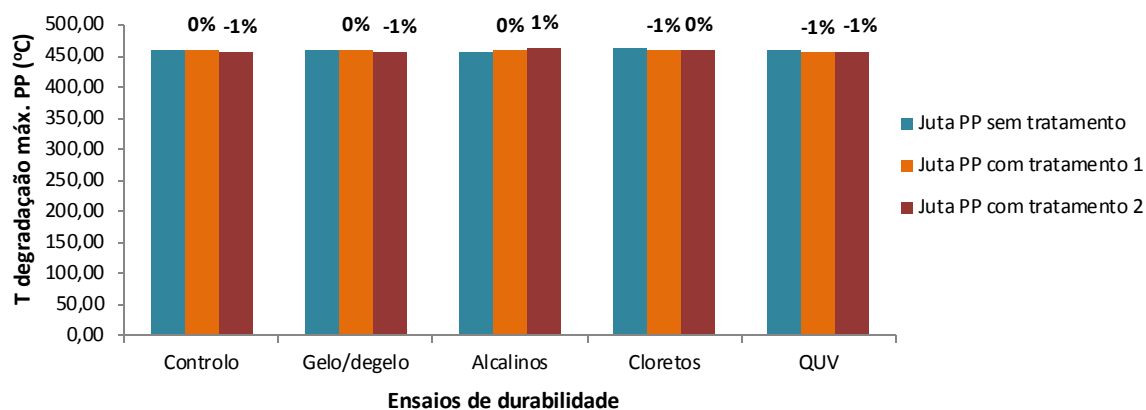


Os resultados obtidos nos ensaios STA e exibidos na Figura 38, mostram que os compósitos de PP reforçados com fibras de juta submetidas ao tratamento 1 e tratamento 2, em comparação com os reforçados com fibras de juta não tratada, aumentaram a sua perda de massa com a temperatura após terem sido expostos às condições de gelo/degelo (10 e 6%) e a ambientes alcalinos (3 e 6%) e com cloretos (5 e 4%), fruto da maior perda de massa que os compósitos com tratamento registam. No entanto, tanto os compósitos de PP reforçado com fibras de juta sujeitas ao tratamento 1 (2%) como ao tratamento 2 (15%) reduziram a perda de massa com a temperatura após exposição ao envelhecimento acelerado com UV (QUV), demonstrando assim um aumento da sua durabilidade nestas condições. As percentagens apresentadas são relativas à comparação entre os dois compósitos de controlo com tratamento e o compósito de controlo sem tratamento, tal como sucede com os três compósitos submetidos a cada um dos ensaios de durabilidade.



**Figura 38.** Gráfico com a comparação da perda de massa de uma amostra de juta sem tratamento com matriz de PP, uma amostra de juta tratamento 1 com matriz de PP e uma amostra de juta tratamento 2 com matriz de PP.

Por outro lado, os resultados obtidos no STA e apresentados na Figura 39, mostram que os tratamentos das fibras de juta não afetam a temperatura a que ocorre a degradação máxima nos compósitos em PP reforçado com fibras de juta.



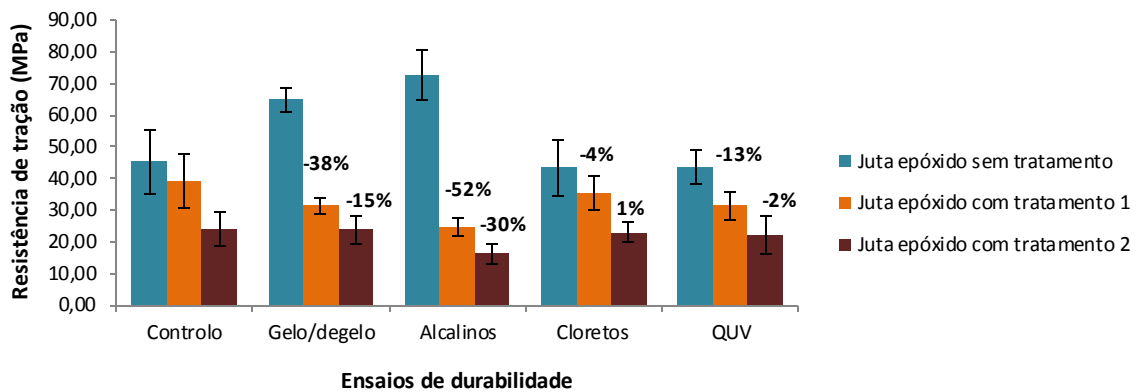
**Figura 39.** Gráfico com a comparação da temperatura à qual a degradação do PP é máxima numa amostra de juta sem tratamento com matriz de PP, uma amostra de juta tratamento 1 com matriz de PP e uma amostra de juta tratamento 2 com matriz de PP.

Dos dados dos ensaios STA (Figuras 38 e 39) pode inferir-se que o tratamento alcalino enfraquece a hemicelulose e a lignina que são os principais constituintes da juta e, conseqüentemente, o compósito fica menos resistente termicamente. O decréscimo da durabilidade com os tratamentos na juta parece não se ter verificado nas amostras sujeitas ao ensaio de QUV devido à ação do verniz utilizado no tratamento 2 que pode ter defendido a superfície da fibra contra a radiação UV.

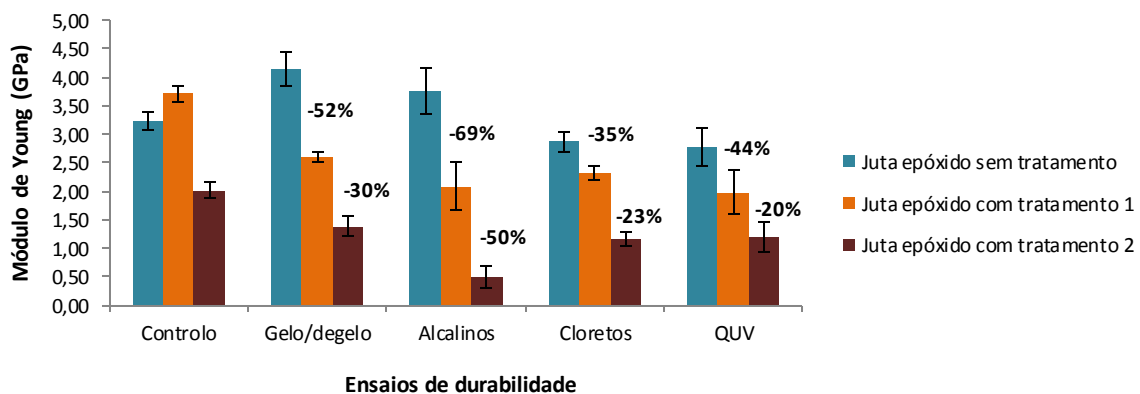
As Figuras 40 e 41 apresentam as propriedades mecânicas obtidas nos compósitos em epóxico reforçado com fibras de juta tratadas e não tratadas antes e após exposição a diversos ambientes agressivos. Como se poderá facilmente observar, os compósitos em epóxico reforçado com as fibras de juta tratadas apresentaram sempre propriedades mecânicas inferiores aos compósitos com fibras de juta sem qualquer tratamento. Pode ainda verificar-se que o tratamento 1 provoca a diminuição, ainda mais que o tratamento 2, das propriedades mecânicas dos compósitos, tanto em termos de resistência à tração como em termos de módulo de elasticidade. Os compósitos em epóxico reforçados com fibras de juta sujeitas ao tratamento 1 viram a sua resistência à tração diminuída em 38% no ambiente de gelo/degelo, 52% no de alcalinos, 4% no de cloretos e 13% no de QUV. Já no caso dos compósitos em epóxico reforçados com fibras de juta sujeitas ao tratamento 2, a resistência à tração diminuiu em 15% no ambiente de gelo/degelo, 30% no de alcalinos e 2% no de QUV, no ambiente de cloretos aumentou 1%.

Já no que diz respeito ao módulo de elasticidade verifica-se que as amostras com matriz epóxida reforçada com fibra de juta com tratamento 1 regista-se um decréscimo de 52% no ambiente de gelo/degelo, 69% no ambiente corrosivo de alcalinos, 35% após a

exposição a uma solução de cloretos e 44% após estar sujeita ao envelhecimento acelerado com UV (QUV). As mesmas amostras mas com tratamento 2 registraram uma perda de módulo em 30% no ambiente de gelo/degelo, 50% no de alcalinos, 23% no de cloretos e 20% no ensaio de envelhecimento acelerado com UV (QUV).



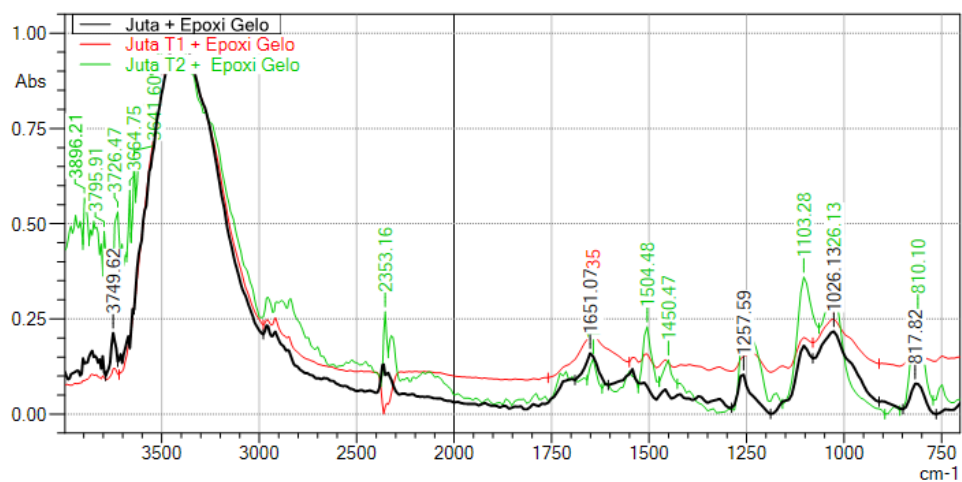
**Figura 40.** Gráfico de comparação da resistência à tração entre os provetes de uma amostra de juta sem tratamento com matriz de epóxico, uma amostra de juta tratamento 1 com matriz de epóxico e uma amostra de juta tratamento 2 com matriz de epóxico.



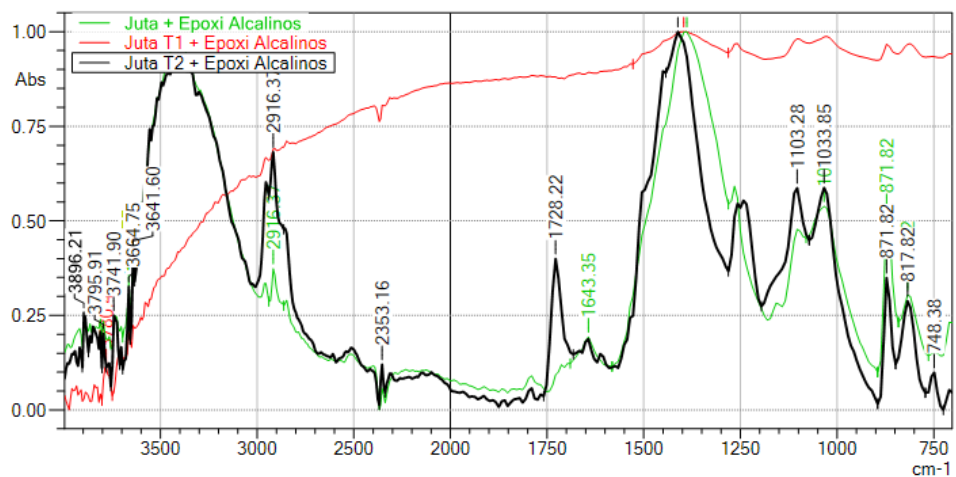
**Figura 41.** Gráfico de comparação do módulo de Young entre os provetes de uma amostra de juta sem tratamento com matriz de epóxico, uma amostra de juta tratamento 1 com matriz de epóxico e uma amostra de juta tratamento 2 com matriz de epóxico.

Tendo em conta as considerações que foram feitas anteriormente relativamente ao efeito que os tratamentos 1 e 2 tiveram na estrutura química dos compósitos de PP, verifica-se que a diminuição das propriedades mecânicas e durabilidade dos compósitos em epóxico reforçado com fibras de juta sujeitas aos mesmos tratamentos pode ser explicada da mesma forma que se justificou o aumento nos compósitos de juta com PP. Isso pode ser observado através dos espectros de FTIR obtidos e apresentados nas Figuras 42 a 45.

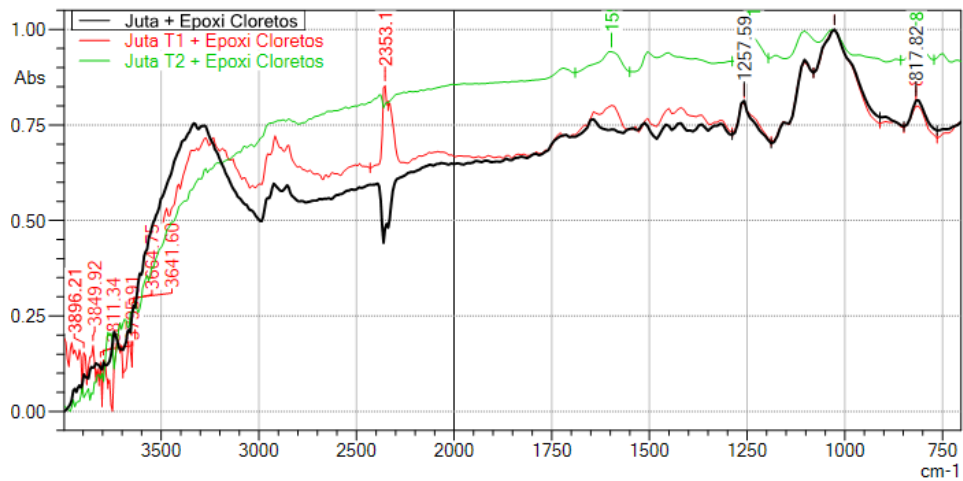
No espectro mostrado na Figura 42 é possível verificar que o pico de absorção entre os 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  é similar para as amostras reforçadas com fibras de juta tratadas e não tratadas após exposição às condições de gelo/degelo. Isso quer dizer que os tratamentos aplicados na juta não reduziram a intensidade desse pico (não se quebraram ligações O-H nestes compósitos) donde resultou uma degradação da adesão fibra/matriz e, conseqüentemente, um decréscimo das propriedades mecânicas e de durabilidade. O mesmo fenômeno é observável nas Figuras 43 e 44 para os espectros relativos às amostras expostas ao ambiente alcalino e com cloretos, respectivamente.



**Figura 42.** Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de epóxico sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente gelo/degelo.

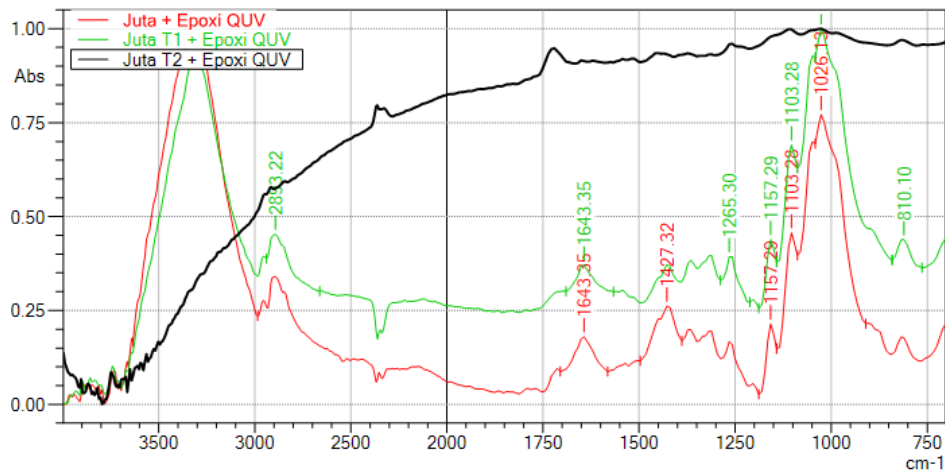


**Figura 43.** Espectro FTIR dos compósitos de juta com matriz de epóxico sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente alcalino.



**Figura 44.** Espectro FTIR dos compósitos de juta com matriz de epóxido sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente cloretos.

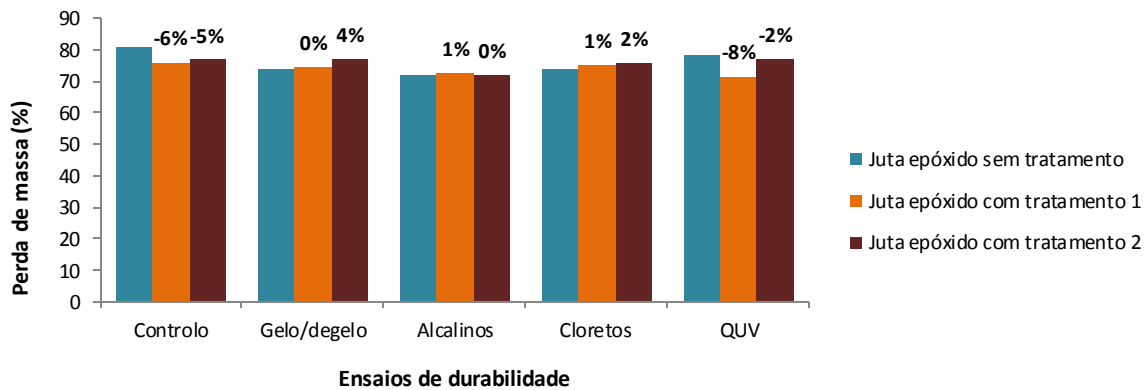
Contrariamente, no espectro das amostras expostas ao envelhecimento acelerado por UV (QUV) que se apresenta na Figura 45, é claramente visível um achatamento e decréscimo do pico de absorção entre os 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$ , o que parece ter resultado na insensibilidade à alteração das propriedades mecânicas e durabilidade apresentada pelos compósitos reforçados com fibras de juta tratadas após exposição a tipos de ambientes agressivos.



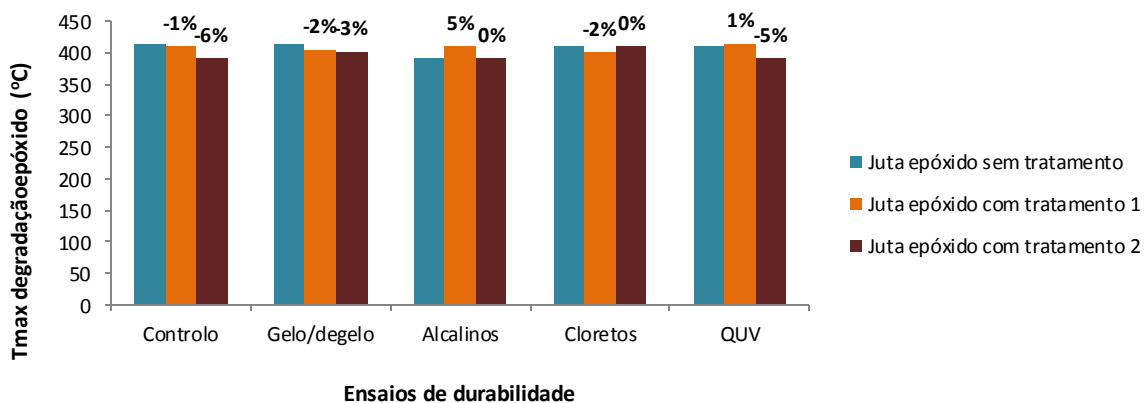
**Figura 45.** Espectros FTIR dos compósitos de juta com matriz de epóxido sem e com tratamento 1 e 2 sujeitos ao ambiente de QUV.

Os resultados obtidos nos ensaios STA e apresentados nas Figuras 46 e 47, demonstram que os tratamentos utilizados nas fibras de juta tiveram pouca influência na perda de massa (apenas se regista uma pequena variação no ambiente envelhecimento acelerado com UV - QUV) e na temperatura a que verificou a degradação máxima dos compósitos em

epóxico reforçados com fibras de juta sujeitos a todos os ensaios de durabilidade usados neste trabalho.



**Figura 46.** Gráfico com a comparação da perda de massa de uma amostra de juta sem tratamento com matriz de epóxico, uma amostra de juta tratamento 1 com matriz de epóxico e uma amostra de juta tratamento 2 com matriz de epóxico.



**Figura 47.** Gráfico com a comparação da temperatura à qual a degradação da epóxico é máxima numa amostra de juta sem tratamento com matriz de epóxico, uma amostra de juta tratamento 1 com matriz de epóxico e uma amostra de juta tratamento 2 com matriz de epóxico.

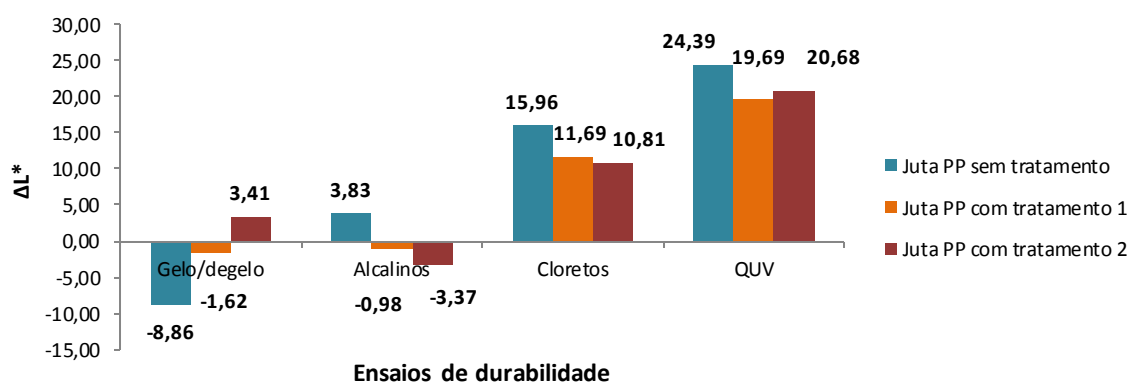
Analisados os tratamentos efetuados nas fibras de juta usadas como reforço nos compósitos com matriz epóxida e de PP, verificou-se que ambos os tratamentos resultaram na melhoria da durabilidade das amostras com matriz de PP e, contrariamente, numa degradação das propriedades nos compósitos com matriz epóxida.

Pode assim concluir-se que tanto o tratamento 1 como o tratamento 2 podem ser utilizados com benefício nos compósitos de PP reforçados com fibras de juta. Pelo contrário, nos compósitos em epóxico reforçados com fibras de juta não se recomenda o uso de qualquer daqueles dois tipos de tratamento superficial das fibras sem que novos estudos

venham a demonstrar que modificações das condições aqui usadas nos tratamentos possam contribuir para uma efetiva melhoria no comportamento destes compósitos.

Como mostram os resultados obtidos por espectrofotometria, todos os compósitos em PP reforçado com fibras de juta, tratadas ou não tratadas, ficaram mais claros que as respectivas amostras de controlo depois de terem estado expostas aos ambientes com cloretos e de envelhecimento acelerado por UV (QUV). Já os mesmos compósitos, comparativamente com os de controlo, quando sujeitos a condições de gelo/degelo demonstraram ficar mais escuros quando as fibras de juta foram tratadas pelo tratamento 1 e mais claros quando elas se submeteram ao tratamento 2. Quanto às amostras em PP reforçado com fibras de juta expostas ao ambiente alcalino verificou-se que os tratamentos promovidos nas fibras as tornaram mais escuras que as amostras de controlo enquanto as amostras com fibras sem tratamento ficaram mais claras.

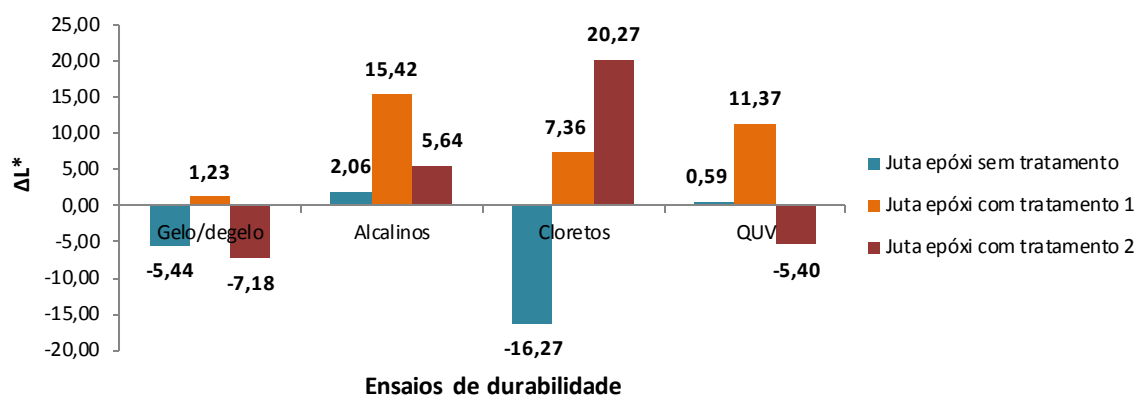
Como a análise dos espectros anteriormente mostrados nas Figuras 34 a 37 demonstrou, tendo os tratamentos aplicados às fibras de juta diminuído o número de ligações O-H nos compósitos em PP (menor intensidade do pico correspondente) a adesão entre a matriz e a fibra de reforço melhorou o que, em princípio, acaba por resultar numa menor degradação das amostras também em termos de cor. Os valores apresentados são relativos à comparação entre a amostra de controlo e a amostra que foi submetida a cada um dos ensaios de durabilidade.



**Figura 48.** Variações das luminosidades dos compósitos ensaiados.

A Figura 49 apresenta resultados idênticos para os compósitos de matriz epóxico reforçada com fibras de juta. Como se pode ver e comparativamente com as respectivas

amostras de controlo, enquanto todos compósitos em epóxico reforçado com fibras de juta sujeitas ao tratamento 1 ficaram mais claras após exposição aos ensaios de durabilidade usadas neste trabalho, os reforçados com fibras de juta com tratamento 2 ficaram mais escuros após exposição às condições de gelo/degelo e a ambiente com cloretos e mais claros após exposição aos ambientes alcalino e ao envelhecimento acelerado por UV (QUV). Quando se usaram fibras de juta sem tratamento nestes compósitos, eles tornaram-se mais escuras quando expostos às condições de gelo/degelo e ao ambiente com cloretos e mais claros nos outros dois ambientes corrosivos usados, o alcalino e o envelhecimento acelerado por UV (QUV).

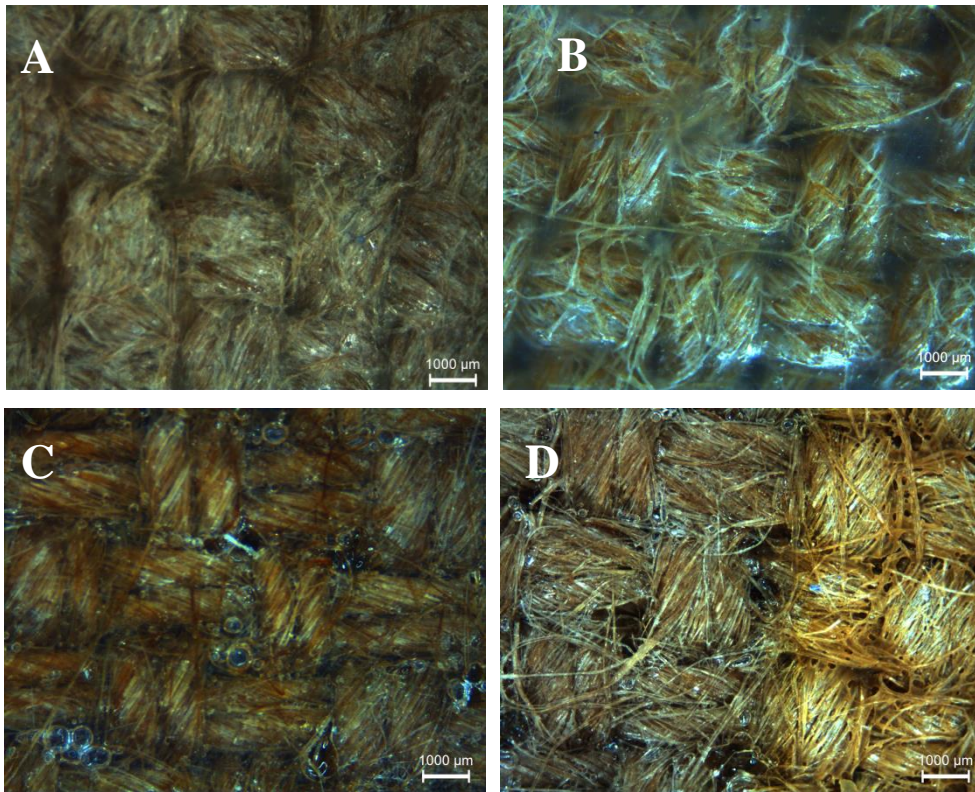


**Figura 49.** Variações das luminosidades dos compósitos ensaiados.

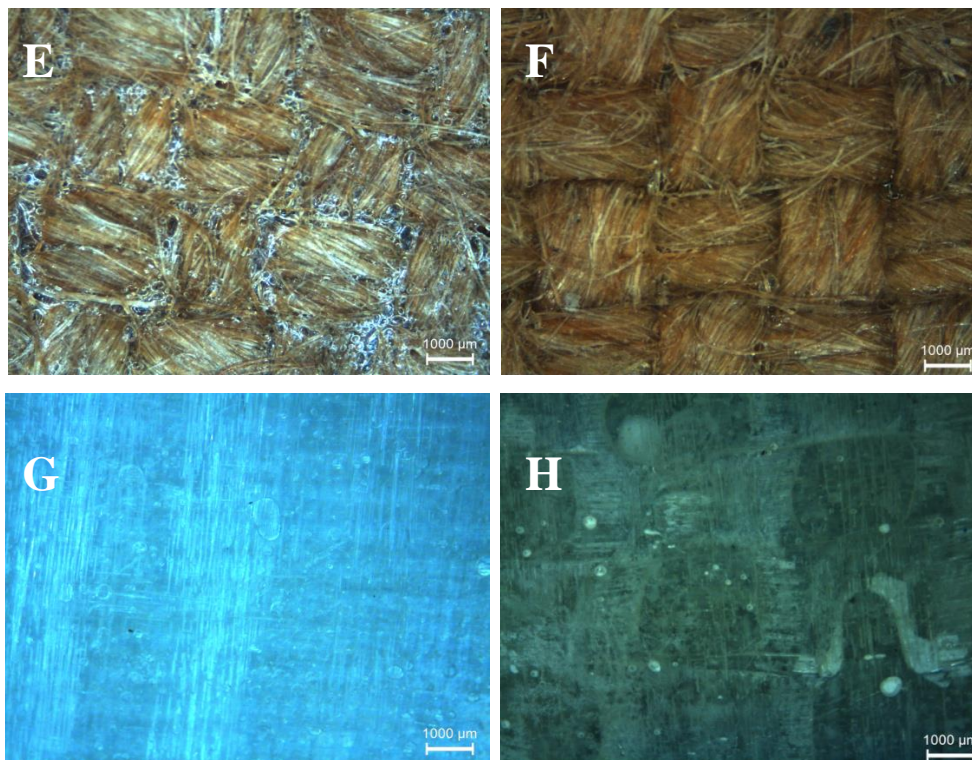
Nos compósitos de juta com epóxico as amostras com tratamento parecem ter sido mais afetadas pelos ensaios de durabilidade, pelo mesmo motivo que explicou o decréscimo das propriedades mecânicas destas amostras. Não sendo quebradas as ligações O-H nestes compósitos não se desenvolve uma boa compatibilidade entre matriz e fibra, o que acaba por resultar numa menor adesão fibra/matriz e, conseqüentemente, na maior degradação destes compósitos (ver Figuras 42 a 45).

Através da observação microscópica dos compósitos não foi possível identificar grandes diferenças a nível estrutural e organizativo na superfície dos compósitos que serviram de controlo aos ensaios e as que foram testadas em condições de ambientes corrosivos. Contudo podem-se observar as variações nos níveis de cor superficial referidas anteriormente. As Figuras 50 e 51 mostram fotografias de amostras tiradas sob o microscópio ótico antes de serem submetidas a ensaios de durabilidade (A, C, E e G) e após serem submetidas aos diversos ensaios de durabilidade cloretos, alcalinos, gelo/ degelo e QUV, (B, D, F e H).





**Figura 50.** Exemplo de compósitos que serviram de controlo e outros que sofreram alterações durante os ensaios de durabilidade e que são visíveis ao microscópio ótico. A – juta T2 com PP; B – juta T2 com PP ensaio de cloretos; C – juta T1 com epóxico; D – juta T1 com epóxico ensaio de QUV;



**Figura 51.** Exemplo de compósitos que serviram de controle e outros que sofreram alterações durante os ensaios de durabilidade e que são visíveis ao microscópio óptico. E – juta T2 com epóxida aditivada; F - juta T2 com epóxida aditivada ensaio de gelo/degelo; G - fibra de vidro com epóxido; H – fibra de vidro com epóxido ensaio alcalinos.

## **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES**



Os compósitos de matriz epóxida reforçada com fibras de vidro apresentaram, de uma forma geral, melhor durabilidade em termos mecânicos que os compósitos em PP reforçados com fibras de juta, sem aditivação da matriz ou tratamentos superficiais das fibras.

A utilização do aditivo Tinuvin P demonstrou melhorar as propriedades dos compósitos de epóxido reforçado com fibras de vidro, tanto em termos de aumento da durabilidade como de diminuição da degradação causada pelos ambientes corrosivos considerados neste trabalho. Isso parece dever-se à quebra de ligações O-H existentes entre os 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  causada pelo aditivo, que diminui a intensidade de absorção de água causada por esse pico no compósito. O mesmo efeito não se verificou, no entanto, nos compósitos em epóxido reforçado com fibras de juta, onde as mesmas ligações O-H não foram quebradas. Isso faz com que a intensidade de absorção do pico se mantenha e o aumento os grupos funcionais carbonilo (entre os 1800-1680  $\text{cm}^{-1}$  do respectivo espectro) produzam ácido carboxílico e outros componentes responsáveis pela degradação dos compósitos. O aditivo utilizado também teve o efeito desejado na diminuição da perda de massa e da descoloração dos compósitos em epóxido reforçado com fibras de vidro, o que também não aconteceu nos compósitos em epóxido reforçado com fibras de juta que viram também diminuir a durabilidade e aumentar a degradação.

Os tratamentos promovidos na superfície da juta resultaram na melhoria das propriedades mecânicas e da durabilidade dos compósitos de PP reforçados com fibras de juta devido à quebra causada nas ligações O-H entre os 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  que leva à melhoria da compatibilidade e da adesão entre as fibras de juta e o PP. Mais uma vez o fenómeno não se repetiu quando a matriz utilizada foi a resina epóxida, por não acontecer a quebra das ligações O-H responsáveis pela absorção de água que prejudica fortemente a adesão e a compatibilidade entre fibra e matriz. Estes tratamentos também diminuíram a descoloração dos compósitos de PP reforçado com fibras de juta e não tiveram efeito na perda de massa das amostras em qualquer dos compósitos reforçados com fibras de juta, quer usem o PP ou o epóxido como matriz.

O aditivo Tinuvin P utilizado na resina epóxida e os tratamentos utilizados na fibra de juta não influenciaram a temperatura a que ocorreu a degradação máxima dos compósitos estudados.

Através do ensaio de microscopia de campo claro não se verificaram alterações significativas na estrutura organizativa entre os compósitos de controlo e os dos testes de durabilidade. Devido à falta de tempo não foi possível utilizar outras técnicas microscópicas que poderiam ser mais apropriadas, como o SEM (Scanning Electron Microscopy) para

apurar prováveis alterações causados pelo tratamento alcalino das fibras de juta, pelo aditivo Tinuvin P ou pelos ensaios de durabilidade usados. Contudo, através da utilização da microscopia ótica foi possível verificar as modificações na luminosidade nos compósitos produzidos nesta investigação.



## BIBLIOGRAFIA

Ahmad, F., Choi, H. S., & Park, M. K. (2015). A review: Natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 300, 10-24.

ASM. (2004). Chapter 1 - Introduction to tensile testing. *Tensile Testing*. (2<sup>a</sup> Ed.). ASM International.

ASTM D 7705, 2012. Standard test method for alkali resistance of fiber reinforced polymer (FRP) matrix composite bars used in concrete construction. Estados Unidos da América.

ASTM D 7792, 2015. Standard practice for freeze/thaw conditioning of pultruded fiber reinforced polymer (FRP) composites used in structural designs. Estados Unidos da América.

AZoM (2001). E-Glass fibre. Acedido a 22 de setembro de 2017 em <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=764>.

Azwa, Z. N., Yousif, B., Manalo, A. C., & Karunasena, W. (2013). A Review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, 47, 424-442.

Begum, K., & Islam, M. A. (2013). Natural fiber as a substitute to synthetic fiber in polymer composites: A review. *Research Journal of Engineering Sciences*, 2(3), 46-53.

Benini, K. C. C. C., Voorwald, H. J. C., & Cioffi, M. O. H. (2011). Mechanical properties of HIPS/sugarcane bagasse fiber composites after accelerated weathering. *Procedia Engineering*, 10, 3246–3251.

Bledzki, A. K., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24, 221-274.

Briggs, S. - Edmund Optics (2017). Optical Microscopy application: brightfield illumination. Acedido a 23 de abril de 2017 em <https://www.edmundoptics.com/resources/application-notes/microscopy/optical-microscopy-application-brightfield-illumination/>.

Chaochanchaikul, K. & Sombatsompop, N. (2011). Stabilizations of molecular structures and mechanical properties of PVC and Wood/PVC composites by Tinuvin and TiO<sub>2</sub> stabilizers. *Polymer Engineering and Science*, 1354-1365.

Cole-Parmer (2017). Chemical Compatibility Database. Acedido a 3 de agosto de 2017 em <https://www.coleparmer.com/chemical-resistance>.

CompositesWorld (2017). Resin infusion processes. Acedido a 10 de maio de 2017 em <http://www.compositesworld.com/columns/resin-infusion-processes>.

CPLabSafety (2017). Polypropylene chemical compatibility chart. Acedido a 10 de setembro de 2017 em <https://www.calpaclab.com/polypropylene-chemical-compatibility-chart/>.



- Dicker, M. P. M., Duckworth, P. F., Baker, A. B., Francois, G., Hazzard, M. K., & Weaver, P. M. (2014). Green composites: A review of material attributes and complementary applications. *Composites: Part A*, 56, 280-289.
- Dittenber, D. B., GangaRao, H. V. S. (2011). Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites: Part A*, 43, 1419-1429.
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H., & Sain, M., (2014). Progress report on natural fiber reinforced composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299, 9-26.
- Fibiya, J.S., Macdonald, A.G., Wolcott, M.P. & Groffiths, P.R. (2008). Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. *Polymer Degradation and Stability* 93, 1405-1414.
- Fuqua, M. A., Huo, S., & Ulven, C. A., (2012). Natural fiber reinforced composites. *Polymer Reviews*, 52, 259-320.
- Gurunthan, T., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites: Part A*, 77, 1-25.
- Heinrick, M., Crawford, B. & Milani, A. S. (2017) Degradation of fibreglass composites under natural weathering conditions. *MOJ Polymer Science* 1(1), 04.
- Holbery, J., & Houston, D. (2006). Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *JOM*, 80-86.
- Intertek Group (2017). Tensile testing of polymers and composites materials. Acedido a 2 de agosto de 2017 em <http://www.intertek.com/polymers/tensile-testing/>.
- ISO 527-5, 2009. Plastics – determination of tensile properties - Part 5: Test conditions for unidirectional fibre-reinforced plastic composites. Reino Unido.
- Kasvi (2016). Espectrofotometria – princípios e aplicações. Acedido a 21 de agosto de 2017 em <http://www.kasvi.com.br/espectrofotometria-principios-aplicacoes/>.
- Kim, H. Y., Park, Y. H., You, Y. J., & Moon, C. K. (2008). Short-term durability test for GFRP rods under various environmental conditions. *Composite Structures*, 83(1), 37–47.
- Konica Minolta – Sensing Americas (2017). Entendendo o espaço de cor L\*a\*b\* e, Compreendendo o espaço de cor CIE L\*C\*h\*. Acedido a 2 de agosto de 2017 em <http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/> e <http://sensing.konicaminolta.com.br/2015/08/compreendendo-o-espaco-de-cor-cie-lch/>.
- Koronis, G., Silva, A., & Fontul, M. (2012). Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Composites: Part B*, 44, 120-127.
- Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoop, N. & Trada, M. (2011). A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites *Composites: Part B*, 42, 856-873.

- Leite, J. G. (2008). Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Património. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia – Universidade do Porto, Portugal.
- Linseis – Thermal analysis (2012). Simultaneous thermal analysis – STA (TGA/DSC). Acedido a 2 de agosto de 2017 em <https://www.linseis.com/en/our-products/simultaneous-thermogravimetry/>.
- LotusCars (2017). Lotus Eco Elise. Acedido a 22 de julho de 2017 em <http://www.lotuscars.com/engineering/eco-elise>.
- Mohammed, L., Ansari, M. N. M., Pua, G., Jawaid, M., & Islam, M. S. (2015). A Review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications. *International Journal of Polymer Science*, Volume 2015.
- Mohanty, A. K., Misra, M. & Drzal, L. T. (2001). Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. *Composite Interfaces*, 8(5), 313-343.
- Muasher, M. & Sain, M. (2006). The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composite. *Polymer Degradation and Stability* 91, 1156-1165.
- NetComposites Ltd (2017). Glass Fibre/Fiber. Acedido a 22 de novembro de 2017 em <https://netcomposites.com/guide-tools/guide/reinforcements/glass-fibrefiber/>
- Omnexus by SpecialChem (2017). UV light resistance. Acedido a 22 de setembro de 2017 em <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/uv-light-resistance>.
- Osborne Industries Inc. (2017). How the resin transfer molding process works. Acedido a 15 de setembro de 2017 em <http://osborneindustries.com/news/resin-transfer-molding-process-works/>.
- Paolli, M. A. (2008). *Degradação e Estabilização de Polímeros*. (2ª Ed). Brasil. ARTLIBER.
- Pickering, K. L., Aruan Efendy, M. G., & Le, T. M., (2015). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites: Part A*, 83, 98-112.
- Riedel, U., & Nickel, J. (2005). Applications of natural fiber composites for constructive parts in aerospace, automobiles, and other areas. *Biopolymers Online*, 272(1), 34–40.
- Saha, P., Manna, S., Chowdhury, S. R., Sen, R., Roy, D., & Adhikari, B., (2010). Enhancement of tensile strength of lignocellulosic jute fibers by alkali-steam treatment. *Bioresource Technology*, 101(9), 3182-3187.
- Sathishkumar, T. P., Naveen, J., & Satheeshkumar, S. (2014). Hybrid fiber reinforced polymer composites – a review. *Journal of reinforced plastics & composites*, 33(5), 454-471.
- Simmons - Mouldings - Ltd (2017). Chemical Resistance. Acedido a 15 de setembro de 2017 em <http://www.epoxyworktops.com/epoxy-resin/chem-resistance.html>.

Scansci – Equipamentos de laboratório. (2017). Análise termogravimétrica simultânea. Acedido a 22 de julho de 2017 em <http://www.scansci.pt/produto/analise-termica/STA>.

Symington, M. C., Banks, W. M., West, O. D., & Pethrick, R. A. (2008). Tensile testing of cellulose based natural fibers for structural composite applications. *Journal of Composite Materials*, 1-26.

Taj, S., Munawar, M. A., & Khan, S. (2007). Natural fiber-reinforced polymer composites. *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences*, 44(2), 129-144.

Thakur, V. K., & Singha, A. S. (2015). *Surface Modification of Biopolymers*. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos da América.

Valença, S. I., Griza, S., Oliveira, V. G., Sussuchi, E. M. & Cunha, F. G. C. (2015). Evaluation of the mechanical behavior of epoxy composite reinforced with Kevlar plain fabric and glass/Kevlar hybrid fabric. *Composites: Part B*, 70, 1-8.

Wambua, P., Ivens, J., & Verpoest, I. (2003). Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?. *Composites Science and Technology*, 63, 1259-1264.

Wilén, C. E., & Pfaendner, R. (2013). Improving weathering resistance of flame-retarded polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(3), 925–944.

Witkowski, A., Stec, A. A. & Hull, T. R. (2016). Thermal Decomposition of Polymeric Materials. In Hurley, M. J. (Ed), *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* (167-254). Centre for Fire and Hazards Science, University of Central Lancashire, Preston, Lancashire, Reino Unido.

Xanthos, M. (2005). Functional Fillers for Plastics. Página 3-4. WILEY-VCH. Alemanha.

Zeus Industrial Products, Inc. (2005). *Thermal degradation of plastics*. Acedido a 13 de outubro de 2017 em [http://www.appstate.edu/~clementsjs/polymerproperties/zeus\\_thermaldegradation.pdf](http://www.appstate.edu/~clementsjs/polymerproperties/zeus_thermaldegradation.pdf).