

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

**Caracterização Mecânica e Dinâmico-Mecânica de Compósitos
Híbridos Vidro/Sisal Moldados por RTM**

Heitor Luiz Ornaghi Junior

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

**Caracterização Mecânica e Dinâmico-Mecânica de Compósitos
Híbridos Vidro/Sisal Moldados por RTM**

Heitor Luiz Ornaghi Junior

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2009

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais.

Orientador: Dr. Sandro Campos Amico

Co-orientador: Dr. Ademir José Zattera

Banca Examinadora:

Dr. – LUIZ ANTÔNIO FERREIRA COELHO - UDESC

Dra. – JANAINA DA SILVA CRESPO - UCS

Dr. – MARA ZENI ANDRADE - UCS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr.Sandro Campos Amico pela orientação durante a realização deste trabalho.

Ao professor Dr.Ademir José Zattera pela co-orientação; sempre me propiciando liberdade de ações e apoio em qualquer atitude realizada.

Ao amigo Ms.Rudinei Fiorio, pelo fundamental auxílio na realização das análises, troca de conhecimentos, apoio, incentivo e sugestões de melhoria no trabalho realizado.

A professora Dra. Regina Nunes (IMA-RJ) pelo apoio, troca de conhecimentos, incentivo e carinho em todos os momentos que estivemos em contato.

Aos professores Ms.Gláucio de Almeida Carvalho, Dr. Estevão Freire e Dra. Rosmary Nichele Brandalise pelo apoio e ajuda de alguma forma na realização deste trabalho.

Aos amigos Samuel Brando Susin, pelo apoio incondicional em todos os momentos do trabalho, em especial na fabricação do molde de RTM, Matheus Poletto, pela troca de conhecimentos e Alexandre Bolner pela ajuda na fabricação dos compósitos.

Ao amigo Otávio Bianchi, pelo tempo disponibilizado na instalação do DMTA.

Aos professores do PPGEM, PPGQ e LPOL-UCS por compartilharem seu conhecimento, auxiliando na minha qualificação profissional.

Aos bolsistas e funcionários do LPOL-UFRGS e LPOL-UCS, pelo apoio e momentos de descontração.

Aos meus pais, irmãos e amigos, pelo apoio e incentivo recebido.

A todos que, de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Resultados parciais deste trabalho foram submetidos para:

- 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – 10º CBPol. Apresentação do trabalho: “Estudo Térmico Dinâmico-Mecânica de Compósitos Híbridos Vidro/Sisal Moldados por Transferência de Resina”.
- 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 18º Cbecimat. Apresentação do trabalho: “Preparação e Caracterização de Compósitos Híbridos Sisal/Fibra de Vidro processados por RTM”.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	viii
SIGLAS E ABREVIATURAS	vi
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – ASPECTOS GERAIS	1
1.2 – OBJETIVOS.....	3
1.2.1 – Objetivo geral	3
1.2.2 – Objetivos específicos.....	3
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 – MATERIAIS COMPÓSITOS	4
2.1.1 – Compósitos poliméricos.....	5
2.2 – FIBRAS	6
2.2.1 – Fibras sintéticas.....	6
2.2.2 – Fibras naturais.....	8
2.2.3 – Fibras vegetais	9
2.3 – Compósitos Híbridos.....	11
2.4 – MATRIZES TERMORRÍGIDAS.....	12
2.4.1 – Resina poliéster.....	13
2.5 – PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS.....	15
2.5.1 – Moldagem por transferência de resina.....	15
2.6 – ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA.....	17

2.6.1 – Análise termo dinâmico-mecânica de compósitos termorrígidos.....	21
2.6.2 – Análise termo dinâmico-mecânica de compósitos híbridos.....	22
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 – MATERIAIS.....	26
3.2 – MÉTODOS.....	27
3.2.1 – Fabricação do molde de RTM.....	27
3.2.2 – Preparação dos compósitos.....	29
3.2.3 – Preparação dos corpos de prova.....	31
3.2.4 – Caracterização das misturas.....	32
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 – Caracterização dos compósitos desenvolvidos.....	34
4.1.1 – Densidade.....	34
4.1.2 – Ensaio de flexão.....	35
4.1.3 – Ensaio de tração.....	37
4.1.4 – Ensaio de resistência ao impacto.....	40
4.1.5 – Análise termo dinâmico-mecânica.....	41
5 – CONCLUSÕES.....	53
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
7 – BIBLIOGRAFIA.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Resina poliéster ortoftálica insaturada.....	13
Figura 2 – Parâmetro custo/produção de diversos processos	16
Figura 3 – Dependência dos módulos com a temperatura	18
Figura 4 – Módulo de armazenamento e $\tan \delta$ de um compósito em função da temperatura..	23
Figura 5 – Sigmóide gerada a partir da integração da curva de $\tan \delta$ da Figura 4.....	24
Figura 6 – Energia de ativação na T_g para o compósito 10/25/4.....	24
Figura 7 – Dados do módulo de armazenamento dos compósitos vidro/sisal com 10% de reforço total	25
Figura 8 – Equação utilizada para o cálculo de fator de efetividade do reforço	25
Figura 9 – Desenho do molde de RTM utilizado	27
Figura 10 – Equipamento de RTM utilizado	28
Figura 11 – Detalhe do molde de RTM utilizado	29
Figura 12 – Manta do compósito produzida manualmente	30
Figura 13 – Placa de um compósito fabricada por RTM.....	31
Figura 14 – Valores de densidade obtidos para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.....	34
Figura 15 – Dados do módulo de elasticidade de flexão dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra	35
Figura 16 – Dados do módulo de elasticidade de tração dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.....	38
Figura 17 – Dados de resistência ao impacto dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.....	40
Figura 18 – Dados do módulo de armazenamento para os compósitos vidro/sisal com 10% de reforço total e diferentes tamanhos de fibra.....	42
Figura 19 – Dados do módulo de armazenamento para os compósitos vidro/sisal com 20% de	

reforço total e diferentes tamanhos de fibra.....	43
Figura 20 – Dados do módulo de perda para os compósitos vidro/sisal com 10% de reforço total diferentes tamanhos de fibra.....	45
Figura 21 – Dados do módulo de perda para os compósitos vidro/sisal com 20% de reforço total e diferentes tamanhos de fibra.....	46
Figura 22 – Dados da variação da resistência para o compósito 10/25/4.....	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Composição (%) típica das fibras de vidro.....	7
Tabela 2 – Comparação das propriedades de diversas fibras.....	10
Tabela 3 – Diferentes tipos de resinas poliésteres.....	13
Tabela 4 – Características da resina poliéster.....	26
Tabela 5 – Variação das misturas para preparação das mantas.....	30
Tabela 6 – Dados de resistência à flexão para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.....	36
Tabela 7 – Dados de alongamento na ruptura dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.....	37
Tabela 8 – Dados de resistência à tração dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.....	39
Tabela 9 – Dados de alongamento na ruptura na tração para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.....	39
Tabela 10 – Dados da efetividade do reforço para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra realizados a 1Hz.....	44
Tabela 11 – Valores de transição vítrea para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra realizados a 1Hz.....	49
Tabela 12 – Valores da altura do pico para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.....	50
Tabela 13 – Dados da largura do pico na metade da altura para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.....	50
Tabela 14 – Valores da energia de ativação dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra realizados a 1Hz.....	51
Tabela 15 – Dados do fator de adesão na Tg dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra realizados a 1Hz.....	52

SIGLAS E ABREVIATURAS

Al_2O_3	Óxido de alumínio
B_2O_3	Óxido de boro
CaO	Óxido de cálcio
MgO	Óxido de magnésio
Na_2O	Óxido de sódio
SiC	Carbeto de silício
SiO_2	Dióxido de silício
SiO_4	Tetraóxido de silício
ν	Frequência
A – glass	Fibra de vidro com resistência a álcalis
ASTM	American Standard for Testing and Materials
BPO	Peróxido de benzoíla
C – glass	Fibra de vidro com resistência química
<i>Damping</i>	Amortecimento
DMTA	Análise termo dinâmico-mecânica
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
E – glass	Fibra de vidro com resistência elétrica
<i>Filament winding</i>	Enrolamento filamental
<i>Grades</i>	Tipos, variedades
Hz	Hertz
<i>Hand lay-up</i>	Laminação manual
<i>In situ</i>	No local

KWW	Equação de Kohlrausch-Williams-Watts
P-MEK	Hidroperóxido de metiletilcetona
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
<i>Roving</i>	Bobina de fios
RTM	Moldagem por transferência de resina
<i>Short-beam</i>	Referente ao ensaio de cisalhamento interlaminar
<i>Spray up</i>	Laminação por pistola
SRIM	Moldagem por injeção reativa estrutural
Tan δ	Razão E''/E'
T_g	Temperatura de transição vítrea
<i>Yarn</i>	Fio multifibrilar torcido

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de compósitos poliméricos híbridos vidro/sisal através de ensaios físico (densidade), mecânicos (tração, flexão e impacto) e termo dinâmico-mecânico (DMTA). Um molde de transferência de resina (RTM) foi fabricado para a moldagem dos compósitos. Compósitos híbridos com diferentes frações volumétricas de reforço e diferentes razões entre o volume de fibra de vidro e de sisal foram estudados. Também foram analisados diferentes tamanhos de fibra. A densidade dos compósitos fabricados foi comparada com a predição teórica, mostrando estar de acordo com a regra das misturas. Os resultados obtidos nos ensaios de flexão e impacto demonstraram que as propriedades avaliadas, de uma maneira geral, foram sempre maiores com maior teor total de reforço, enquanto que no ensaio de tração não houve variação significativa nas propriedades avaliadas. Pela análise termo dinâmico-mecânica observou-se um aumento tanto nos módulos de armazenamento como no de perda, assim como um deslocamento para maiores temperaturas da região de transição vítrea com maiores teores de fibra de vidro e com maior volume de fibra nos compósitos. Também houve aumento na efetividade do reforço e na energia de ativação calculada. O tamanho da fibra não modificou significativamente o comportamento observado nas análises. O fator de adesão calculado dos compósitos aumentou com a adição da fibra de vidro, o que significa que a equação utilizada não se aplica para este sistema e que outros fatores, além da adesão contribuem para a dissipação de energia dos compósitos.

ABSTRACT

The present work aims to evaluate the performance of glass/sisal hybrid composites by physical (density), mechanical (tensile, flexural and impact) and dynamical-mechanical thermal analysis (DMTA). A resin transfer molding (RTM) mold was built for the production of the composites. Hybrid composites with different fiber loadings and different overall volume fractions between glass and sisal were studied. The effect of the fiber length has also been investigated. The densities of the composites were compared with the theoretical values, showing agreement with the rule of mixtures. The results obtained in the flexural and impact analysis revealed that, in general, the properties were always higher for higher overall reinforcement content, while for the tensile properties the results revealed no clear trend in the properties evaluated. By DMTA, an increase in storage and loss modulus was found, as well as a shift to higher values for higher glass loading and overall fiber volume. It was also noticed an increase in the efficiency of the filler and in the calculated activation energy. The fiber length did not significantly change the results observed in all analysis carried out in this work. The calculated adhesion factor increased for higher glass loadings, meaning that the equation may not be applied for this system and there are other factors, besides adhesion influencing energy dissipation of the composites.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – ASPECTOS GERAIS

A argila reforçada por galhos de árvores usada em construções, feitas pelos antigos egípcios, há 3000 anos é conhecida como sendo o primeiro compósito na história humana. Com o desenvolvimento da humanidade e o avanço tecnológico, materiais com melhor desempenho, sejam eles metais, cerâmicos ou plásticos, contendo fibras sintéticas, foram intensivamente usados e desenvolvidos pelo homem, havendo uma diminuição do interesse pelos compósitos de fibras naturais [1].

Recentemente, o uso de compósitos de fibras naturais começou a ganhar popularidade em aplicações de engenharia. Propriedades como baixa densidade e custo atrativo além de advirem de fontes renováveis e serem biodegradáveis são aspectos importantes na escolha destes materiais como reforço [2]. Desta forma, diversas matérias-primas de origem vegetal vêm sendo utilizadas nas indústrias em substituição às fibras de vidro, poliméricas, amianto entre outras. Um dos principais usos de fibras naturais em compósitos é na produção de componentes sem função estrutural, tal como peças do interior ou do acabamento de automóveis [3]. Fibras de curauá, sisal, juta, rami, entre outras, são mencionadas nestes tipos de aplicação [4-5].

Existem vários benefícios em substituir as fibras sintéticas por naturais, mesmo que parcialmente, fato que pode significar a redução no consumo de combustível em aplicações de transporte terrestre devido à baixa da densidade da fibra natural, por exemplo. A utilização de fibras vegetais, materiais abundantes no Brasil, é vantajosa tanto do ponto de vista econômico como social. Outra vantagem é a neutralidade em dióxido de carbono, pois quando as fibras naturais são incineradas somente é retornada ao ambiente uma quantidade mínima de dióxido, semelhante ao consumido em seu crescimento, assim não contribuindo para o aquecimento global [4,6].

Apesar das vantagens citadas acima, há alguns problemas em se utilizar isoladamente fibras naturais como reforço, como a baixa compatibilidade com a matriz hidrofóbica [7] e a baixa resistência à umidade [8], que reduz o potencial das fibras naturais. O desenvolvimento

de compósitos baseados em reforços com mais de um tipo de fibra em uma simples matriz polimérica leva ao desenvolvimento de compósitos híbridos, o qual está apenas no início do desenvolvimento científico. Uma pesquisa revela que o comportamento de híbridos parece ser a simples soma dos componentes individuais, o que fornece um balanço favorável entre as vantagens e desvantagens inerentes em qualquer material compósito [9].

Existem vários trabalhos na literatura em relação a estudos de compósitos reforçados por fibra de vidro por análise dinâmico-mecânica, porém não existem trabalhos deste tipo em relação a compósitos híbridos.

O aprofundamento na caracterização de compósitos híbridos por DMTA visa uma melhor compreensão e entendimento deste tipo de compósito. Quando há mais de um tipo de fibra disposta em uma matriz polimérica, diferentes fatores devem ser incluídos para o melhor entendimento das propriedades obtidas, como por exemplo, a interface fibra/matriz [10], o que torna este tipo de estudo mais complexo. Outra contribuição importante é a relação que pode ser obtida dos resultados mecânicos (macroscópicos) com os resultados dinâmico-mecânicos, o que leva a um melhor entendimento do comportamento do material em estudo.

1.2 – OBJETIVOS

1.2.1 – Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo geral desenvolver compósitos híbridos vidro/sisal por moldagem por transferência de resina (RTM) e caracterizá-los por testes físico, mecânicos e dinâmico-mecânico.

1.2.2 – Objetivos específicos

- a) Fabricação do molde de RTM;
- b) Determinação do tamanho, fração volumétrica e tratamentos a serem realizados nas fibras;
- c) Desenvolvimento do método para obtenção das mantas;
- d) Fabricação das mantas;
- e) Moldagem dos compósitos híbridos vidro/sisal;
- f) Caracterização dos compósitos (testes físico, mecânicos e dinâmico-mecânico).

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – MATERIAIS COMPÓSITOS

Embora não exista uma definição única de compósitos, pode-se dizer que a principal característica dos compósitos é combinar as propriedades de dois ou mais materiais, da mesma classe ou não. Por exemplo: pode-se combinar a facilidade de conformação de um termoplástico com a dureza e resistência do vidro na forma de fibras, obtendo um material mais resistente do que o polímero, menos frágil do que o vidro e com aplicações onde nenhum dos dois seria adequado [9]. Conceitos relacionados a classe de materiais incluem o de matriz e o de reforço [11].

O reforço é adicionado à matriz para mudar suas características: aumento da resistência mecânica, diminuição da fragilidade, proteção contra degradação, aumento da condutividade térmica e diminuição de custos (economia da matriz) [12-16]. Tanto a matriz como o reforço podem ser metálicas, cerâmicas e poliméricas e o reforço pode possuir diversas formas: partículas, fibras, lâminas, entre outros, dispostas de maneira ordenada ou aleatória [17]. O reforço contribui para a resistência mecânica do material, enquanto a matriz une as fibras, conservando a sua disposição geométrica, bem como protegendo-as do ambiente exterior [18].

As propriedades mecânicas de um compósito dependem dos seguintes fatores: propriedades dos materiais constituintes (fibra e matriz), concentração e orientação das fibras, distribuição das fases de fração volumétrica (razão entre o volume ocupado por uma fase e o volume total do compósito) e geometria (forma e tamanho) [18-20], além da adesão entre os componentes.

Todas as combinações acima citadas ou somente uma delas podem ser utilizadas em um compósito. É importante notificar que quando se faz referência a compósitos reforçados com fibras, que as mesmas carregam grande parte da tensão aplicada e sua resistência é maior ao longo do eixo da fibra [21].

2.1.1 – Compósitos poliméricos

Materiais compósitos poliméricos começaram a ser utilizados pela indústria na década de 60 [22-23]. Desde então, houve uma enorme evolução em relação ao uso de compósitos nas mais diversas aplicações e setores.

Compósitos derivados de recursos naturais e sustentáveis, especialmente celulósicos, estão crescendo em importância devido a suas numerosas aplicações e vantagens [23]. Como resultado da crescente demanda por materiais ecologicamente corretos e o desejo de reduzir o custo de compósitos reforçados com fibras tradicionais (e.g. carbono, vidro e aramida), novos compósitos vêm sendo desenvolvidos [24-34].

Os compósitos requerem uma fibra resistente, com forte adesão entre matriz e fibra para melhorar suas propriedades finais [23]. O comportamento mecânico do compósito reflete a interação entre as várias fases. Em resumo, se não há ligação entre os dois componentes, seja química ou física, a resposta do material, para pequenas deformações, será como se a matriz tivesse descontinuidades em tamanhos idênticos às dimensões do reforço. Se houver adesão entre as duas fases, o reforço irá compartilhar a tensão e, fazendo isso, agirá como um agente de reforço [22]. Se a interface é muito rígida por causa da forte interação, existe uma possibilidade de aumento de deterioração de algumas propriedades que requerem alguma flexibilidade da interface, a fim de dissipar o excesso de energia, como a tenacidade à fratura.

Fukuda *et. al.* [26] cita que alguns fatores tais como, baixo ângulo de contato entre matriz e reforço, ausência de trincas e poros na superfície do reforço, coeficientes de expansão térmica similares levam a uma boa interação polímero-reforço. Garton [35] ainda cita outro fator importante que seria uma superfície limpa e livre de poeira. Levy Neto [36] menciona ainda a energia superficial dos componentes.

No caso de fraca adesão, o processo de fratura destaca as fibras do compósito, enquanto para forte adesão menos arrancamento de fibra ocorre e qualquer fibra que tiver sido arrancada terá fragmentos mais fortes aderidos na matriz. Deve-se salientar que certas propriedades, como resistência ao impacto, devem ser aumentadas por fraca adesão interfacial, uma vez que o processo de arrancamento da fibra pode absorver uma grande quantidade de energia. Outras propriedades, como resistência transversal do compósito, requerem uma forte adesão interfacial [37].

Outros fatores importantes como grau de orientação da fibra, propriedades físicas e químicas também devem ser avaliadas para um maior entendimento do compósito como um todo [26]. Outro fator relevante é o teor de vazios que pode contribuir para a redução do desempenho dos compósitos, em termos de resistência mecânica e absorção de água. O teor médio de vazios calculado para os compósitos com fibras curtas está na faixa de até 10% [25].

Segundo Levy Neto [36] os compósitos poliméricos podem ser divididos em naturais e sintéticos. Os diferentes tipos de compósitos apresentam características bem diversas entre si, e os seus usos, em diferentes aplicações, dependem de fatores, tais como desempenho estrutural, preço e disponibilidade de matérias-primas, meios de fabricação, entre outros.

2.2 – FIBRAS

Os reforços para compósitos podem se apresentar na forma de fibras contínuas, fibras picadas e na forma de partículas. As fibras ou filamentos são o elemento de reforço que suportam o carregamento mecânico [38].

As fibras se constituem em um meio efetivo de reforço porque apresentam menor número de defeitos que em sua forma mássica. Acredita-se que foi Griffith o que primeiro demonstrou esse fato, em 1920. À medida que se tornam mais finos, os materiais tendem a apresentar defeitos menores que possam induzir a falhas e, dessa forma, a resistência tende a se aproximar da resistência teórica do material, representada pela resistência coesiva das camadas adjacentes de átomos [32]. As fibras, de uma maneira geral, podem ser divididas em sintéticas e naturais.

2.2.1 – Fibras sintéticas

As fibras sintéticas foram desenvolvidas inicialmente com o objetivo de copiar e melhorar as características e propriedades das fibras naturais. À medida que suas aplicações foram crescendo, elas se tornaram uma necessidade, principalmente porque o crescimento da população mundial passou a demandar vestuários confeccionados com rapidez e a um custo mais baixo, reduzindo, ao mesmo tempo, a vulnerabilidade da indústria têxtil às eventuais dificuldades da produção agrícola [39].

As fibras sintéticas são produzidas a partir de resinas derivadas do petróleo. Poliéster, polipropileno e poliamida são alguns exemplos [40-41]. As fibras, entretanto, não têm utilidade estrutural se não forem aglutinadas por uma matriz. A configuração geométrica das mesmas, ou seja, pequeno diâmetro e a grande comprimento permitem um alto valor na relação área superficial/volume e, por conseqüência, a área interfacial fibra/matriz disponível para transferência por unidade de volume da fibra aumenta em função da relação comprimento/diâmetro [36]. As fibras de carbono e aramida são alguns exemplos de fibras sintéticas mais utilizadas por apresentar uma alta resistência específica e módulo.

2.2.1.1 – Fibra de vidro

O tipo de fibra sintética mais utilizada em compósitos com matriz polimérica é a de vidro [41-44] devido principalmente ao seu baixo custo, alta resistência à tração, e a grande inércia química. As desvantagens dessa fibra são associadas ao relativo baixo módulo de elasticidade, em relação a outras fibras sintéticas, auto-abrasividade e à baixa resistência à fadiga quando utilizada em compósitos. Composições típicas para fibras de vidro são mostradas na Tabela 1 [36].

Tabela 1 – Composição (%) típica das fibras de vidro [36]

Constituintes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
Vidro E	55,2	14,8	7,3	3,3	18,7	-
Vidro C	65	4	5	3	14	8,5
Vidro S	65	25	-	10	-	-

E= resistência elétrica, C= resistência química e S= resistência mecânica

A fibra de vidro é um material produzido a partir da aglomeração de finíssimos filamentos flexíveis de vidro. Este material é formado quando finos feixes de sílica são extrusados a partir de um fundido [45]. A técnica de aquecimento e posterior transformação do vidro em pequenos filamentos é conhecida por milhares de anos. No entanto, o conceito de utilizar estas fibras para aplicações em compósito é mais recente. Ela permite a produção de peças com grande variedade de formatos e tamanhos, tais como placas para montagem de circuitos eletrônicos, cascos e hélices de barcos, fuselagens de aviões, caixas d'água, piscinas, pranchas de surf, recipientes de armazenamento, peças para diversos fins em inúmeros ramos

de atividade, carrocerias de automóveis, na construção civil e em milhares de outras aplicações [46].

A base da formulação da fibra de vidro é a sílica, conforme mostrado na Tabela 1. Em sua forma pura ela existe como um polímero $(\text{SiO}_2)_n$. Ela não possui um ponto de fusão definido, porém amolece em torno de 2000°C , quando começa a degradar. A 1713°C , a maioria das moléculas pode se mover livremente. Se o vidro é então resfriado rapidamente, elas serão incapazes de formar uma estrutura ordenada [47]. O estado vítreo e o estado cristalino da sílica possuem níveis energéticos similares, também implicando que a forma vítrea seja extremamente estável. A fim de induzir a cristalização, ele deve ser aquecido a uma temperatura maior que 1200°C por longos períodos de tempo.

Embora a sílica seja perfeitamente viável para a transformação em vidro, ela deve ser trabalhada em temperaturas muito altas, o que é uma desvantagem ao menos que propriedades químicas específicas sejam necessárias. É comum introduzir impurezas no vidro na forma de outros materiais, para baixar a temperatura de trabalho. Estas impurezas, por sua vez propiciam outras propriedades que são benéficas em diferentes aplicações. O primeiro tipo de vidro utilizado foi o Vidro-A, que possuía uma alta resistência a álcalis. Posteriormente, o Vidro-E foi formado, sendo um vidro de borosilicato de alumínio. Este foi o primeiro tipo de formulação utilizado para a formação de um filamento contínuo. O Vidro-E ainda é a fibra de vidro mais utilizada no mundo. A letra E é utilizada visto que ela foi desenvolvida originalmente para aplicações elétricas. O Vidro-S é uma formulação que fornece maior resistência mecânica e o Vidro-C foi desenvolvida para resistir a ataques químicos, na maioria ácidos, que prejudicam o Vidro-E.

2.2.2 – Fibras naturais

Cada ano, os agricultores produzem cerca de 35 milhões de toneladas de fibras naturais extraídas de uma ampla gama de plantas e animais, tais como ovelhas, coelho, cabra, camelo, algodão, folhas de sisal, cascas de coco, caule de cânhamo, linho e rami, ou seja, fibras extraídas de origem animal, vegetal ou mineral. Estas fibras formam tecidos, cordas e fios que têm sido fundamentais à sociedade desde a origem da civilização [48].

O amianto é um dos exemplos mais comuns deste tipo de fibra sendo utilizado em vários produtos comerciais tais como, revestimento e cobertura de edifícios, gessos, revestimentos à prova de fogo, isolante térmico e acústico por possuir uma grande flexibilidade, resistência química, elétrica e térmica muito elevada e, além disso, poder ser tecido. Por ser constituído de um feixe de fibras extremamente fino e longo, facilmente são separáveis uma das outras, fazendo com que ocorra a produção de partículas que por sua vez podem ser facilmente inaladas ou ingeridas causando graves problemas à saúde como, por exemplo, a asbestose.

2.2.3 – Fibras vegetais

No século 20, o extraordinário crescimento da aplicação de polímeros sintéticos em aplicações têxteis limitou o uso de fibras vegetais, por causa de suas vantagens, incluindo estabilidade dimensional e plasticidade, entre outros fatores [49]. Porém, a grande disponibilidade de fibras vegetais ao redor do mundo e o seu baixo custo levaram a pesquisas para aplicações alternativas destas fibras além do tradicional uso na indústria têxtil, produção de papel, e combustível [50-51].

As fibras vegetais são classificadas como materiais lignocelulósicos sendo constituídos principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Hoje em dia, as fibras naturais são muito utilizadas para reforçar compósitos de matriz polimérica [51-54]. Juta e fibra de coco são apenas dois exemplos dentre as fibras mais usadas [49-50].

Fibras vegetais exibem muitas vantagens: são um material com baixa densidade e com altas propriedades específicas. Estas fibras também oferecem significantes vantagens em relação ao custo e à facilidade de processamento, além de ser um recurso altamente renovável, fazendo com que haja redução no consumo de petróleo [55]. Recentes avanços em relação ao uso de diferentes fibras vegetais em compósitos vêm sendo reportadas por diversos autores [56-64].

Bledzki e Gasson [9] notificam que as fibras vegetais já eram usadas em 1908 para a fabricação de uma grande quantidade de placas onde papel ou algodão era usado como reforço em resinas fenólicas. As fibras de cânhamo foram uma das mais usadas na agricultura no começo do século 19, mas seu uso decaiu com o avanço na área das fibras sintéticas. Outra fibra bastante utilizada atualmente é a fibra de folha de sisal.

Nos últimos anos, há um movimento considerável em encontrar novas aplicações para compósitos reforçados com fibra de sisal, que são tradicionalmente utilizados para fazer cordas, carpetes e outros [65-66]. A Tabela 2 compara propriedades de algumas fibras naturais em comparação à fibra de vidro [50].

Tabela 2 - Comparação das propriedades de diversas fibras [50].

Fibra	Densidade (g/cm ³)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Resistência específica (MPa/(g/cm ³))	Absorção de água (%)	Preço (US\$/kg)
E-glass	2,5 - 2,55	1800 - 3500	70 – 73	700 – 1400	0	1,3
Linho	1,4 - 1,5	345 - 1500	27,6 – 80	230 – 1070	7	1,5
Cânhamo	1,48	550 - 900	70	370 – 610	8	0,6 -1,8
Juta	1,3 - 1,45	400 - 800	10 – 30	280 – 610	12	0,35
Rami	1,5	400 - 938	44 – 128	270 – 620	12 – 17	1,5 - 2,5
Coco	1,15 - 1,25	131 - 220	4 - 6	100 – 190	10	0,25 - 0,5
Sisal	1,33 - 1,45	468 - 700	9,4 – 38	320 – 530	11	0,6 - 0,7
Curauá	1,4	500 - 1150	11,8	360 – 820	n/a	0,6

2.2.2.1 – Fibra de sisal

A fibra de sisal é uma das fibras naturais mais utilizadas em todo o mundo e facilmente cultivadas, sendo responsável por metade da produção total de fibras têxteis. Aproximadamente cerca de 4,5 milhões de toneladas são produzidos todos os anos ao redor do mundo. Atualmente o Brasil é o maior produtor de sisal do mundo e a Bahia é responsável por 80% da produção da fibra natural [67]. O ciclo de transformação do sisal em fios naturais tem início aos três anos de vida da planta, ou quando suas folhas atingem até cerca de 140 cm de comprimento que podem resultar em fibras de 90 a 120 cm. As fibras representam apenas 4 a 5% da massa bruta da folha do sisal. As folhas são cortadas a cada 6 meses durante toda vida útil da planta que é de 6/7 anos. Ao final do período é gerada uma haste, a flecha, onde surgem as sementes de uma nova planta [66].

Esta fibra possui muitas vantagens, tais como, baixo custo, baixa densidade, alta resistência e módulo específicos, sem risco a saúde e fácil renovabilidade em alguns países. Porém possui também algumas desvantagens tais como degradação térmica e mecânica durante processamentos que exijam alto grau de cisalhamento, como extrusão e injeção [68-70].

Entre outras vantagens do sisal pode-se apontar a facilidade de modificação superficial (características das fibras vegetais), sua abundância no Brasil, a facilidade de cultivo, o fato de ser um material biodegradável que provém de fonte renovável e por apresentar boas propriedades como isolante térmico e acústico [71-72].

A versatilidade das fibras de sisal que se adequam a diferentes processos de conformação de compósitos tais como laminação, moldagem por transferência de resina (RTM), extrusão, injeção, entre outros torna esse material potencialmente importante no desenvolvimento de novos compósitos [70, 73].

2.3 – Compósitos Híbridos

Compósitos poliméricos tanto de matriz termoplástica como de matriz termorrígida com fibras naturais vêm sendo bastante estudados nas duas últimas décadas com algumas aplicações já bem estabelecidas, principalmente no setor automotivo. No entanto, suas aplicações são limitadas pelo seu baixo desempenho mecânico e alta absorção de umidade, comparado aos compósitos com fibras sintéticas. Buscando minimizar estes problemas e ampliar o leque de aplicações, a pesquisa em torno de compósitos híbridos vem crescendo cada vez mais [74].

Joseph *et. al.* [70] investigaram as propriedades mecânicas, reológicas, elétricas e viscoelásticas de compósitos de polietileno de baixa densidade reforçados por fibras curtas de sisal e vidro em função do processamento utilizado. Segundo os autores, a incorporação das fibras à matriz durante a extrusão leva à quebra excessiva das fibras, o que pode ser evitado através de uma mistura por solução. Os autores mostram que o processo de extrusão leva ao alinhamento das fibras curtas e que a resistência e o módulo de compósitos extrusados, avaliados ao longo do eixo de alinhamento das fibras, foram significativamente maiores (mais de duas vezes) do que os de compósitos em que o reforço se achava distribuído ao acaso.

Bledzcki e Gassan [75] reportaram a influência da adição de fibras curtas de vidro nas propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de baixa densidade reforçado por sisal. Foi observado que a adição de um pequeno teor (3% em volume) de fibras de vidro levou ao um aumento de mais de 80% na resistência longitudinal (fibras orientadas) do compósito, além disso, a tendência à absorção de água destes compósitos decresceu com a hibridação.

Naidu [76] e colaboradores estudaram as propriedades compressivas, térmicas e a resistência química de compósitos paina (“*kapok*”) /sisal com matriz de poliéster. Segundo os autores, a hibridização e a resistência química a álcalis aumentaram as propriedades de compressão dos compósitos estudados devido à melhora da interface.

2.3.1 – Híbridos sisal/vidro com matriz termorrígida

Os compósitos híbridos sisal/vidro vêm sendo recentemente pesquisados. Alguns autores vêm trabalhando com este sistema alterando o tipo e a orientação das fibras assim como o método de fabricação dos mesmos.

Naidu e John [77] estudaram o efeito do teor de fibra nas propriedades de flexão dos compósitos. Os mesmos relataram que houve um aumento nas propriedades de módulo e resistência à flexão com o aumento do teor de fibra de vidro, porém, com baixas frações de fibra os valores de flexão se mostraram menores que o da matriz. Naidu e John [78] ainda estudaram as propriedades de tração e verificaram que as propriedades aumentaram quanto maior o teor de fibra de vidro e do volume total de fibra do compósito.

Um estudo diferente deste sistema foi feito por Amico e colaboradores [79] onde a sequência de empilhamento vidro/sisal deste tipo de compósito foi analisada por testes mecânicos de flexão e “*short-beam*”. Os autores verificaram que é importante controlar a sequência de empilhamento para otimizar as propriedades requeridas. Por exemplo, para maximizar as propriedades de flexão, devem-se colocar as mantas de vidro no topo e na base dos compósitos sendo também importante manter algumas mantas no meio do mesmo devido à adesão vidro/resina ser mais forte que a adesão sisal/resina.

2.4 – MATRIZES TERMORRÍGIDAS

As resinas termorrígidas são a classe de resinas mais utilizadas na fabricação de compósitos poliméricos. O amplo uso destas resinas se deve ao seu relativo baixo custo, facilidade de processamento, excelente molhabilidade nos reforços, bom balanço de propriedades e uma ampla variedade de *grades* disponíveis. Resinas poliésteres, vinil-ésteres e epóxis são alguns dos exemplos desta classe de resina.

2.4.1 – Resina poliéster

As resinas poliéster insaturadas são produzidas via reação de condensação de ácidos orgânicos (anidrido maleico ou ftálico) com etileno ou propileno glicol para se produzir ésteres. O tipo de ácido influencia as propriedades finais da resina e poliésteres ortoftálicas, isoftálicas e tereftálicas podem ser produzidas. Os ácidos são categorizados pelo número de ligações duplas presentes. A reatividade da resina é frequentemente definida pelo índice de ácidos insaturados para saturados.

O éster reativo é dissolvido em um monômero reativo, para a maioria dos poliésteres insaturados, o estireno. A reatividade do monômero facilita a reação de ligações cruzadas entre o éster e o estireno durante a polimerização. As ligações insaturadas são encorajadas pela adição de calor ou de um iniciador o qual resulta na transformação de um líquido para um sólido, que não pode ser revertida por aquecimento. A Tabela 3 mostra as principais características das diferentes resinas poliésteres.

Tabela 3 - Diferentes tipos de resinas poliésteres [80]

Tipos	Observações
Ortoftálica	Resina mais comum de menor custo para usos básicos não nobres
Tereftálica	Possui resistência física pouco superiores a ortoftálica, porém baixa resistência a UV
Isoftálica	Melhores características mecânicas, químicas e térmicas que as anteriores
Bisfenólica	Possui melhores características químicas e térmicas

Suas propriedades mecânicas e químicas são ligeiramente inferiores às demais, devido à dificuldade de se obter polímeros de alto peso molecular. O anidrido ftálico tem forte tendência de se regenerar a partir dos meios ésteres do ácido ftálico (reação reversível), fato que incrementa a presença de espécies de baixo peso molecular, altamente sensíveis ao ataque químico. A figura 1 mostra a estrutura de uma resina poliéster ortoftálica.

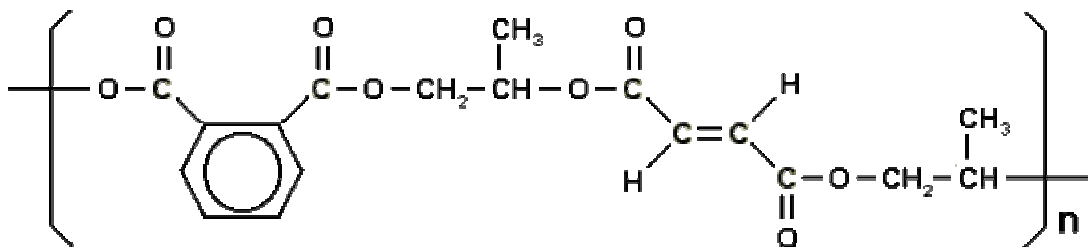


Figura 1 - Resina poliéster ortoftálica insaturada [80]

Boenig (1964) citado por Rudd [81] notificou que o teor de estireno de um poliéster insaturado é importante para o controle da viscosidade da resina e, portanto o processo de impregnação.

Com o objetivo de maximizar a fabricação de compósitos poliméricos utiliza-se hidroperóxidos orgânicos juntamente com aceleradores apropriados. Hidroperóxidos orgânicos quando acompanhados de calor ou aceleradores irão se decompor em radicais. Hidroperóxidos que decompõem em temperaturas entre 50 e 150°C fornecem uma combinação de estabilidade térmica e rápida evolução de radicais para a cura de poliésteres. Um dos hidroperóxidos mais comuns quando se trata de resinas poliésteres insaturadas é o hidroperóxido de metiletilcetona (P-MEK). Os níveis de P-MEK são geralmente mantidos entre 1-3%, uma vez que valores menores que estes resultarão em uma sub-cura, e valores superiores, um pequeno aumento da velocidade de cura.

É importante escolher o hidroperóxido que se irá utilizar, de acordo com a compatibilidade de cada resina. Quando se trata de resinas poliésteres, normalmente utiliza-se P-MEK's com um valor maior de água oxigenada em molaridade do que no caso de vinilésteres, para que a reação ocorra de forma adequada [82].

O uso correto de aceleradores também é um fator importante para a cura de resinas poliésteres. Os aceleradores rompem os grupos ativos [O-O] e [O-OH] dos iniciadores para gerar os radicais livres que iniciam a cura. Os mais usados são as aminas terciárias e alguns metais como o cobre, o cobalto e o vanádio. As aminas são específicas para atuar nos grupos peróxido [O-O] do BPO (peróxido de benzoíla). Os metais reagem preferencialmente com hidroperóxidos [O-OH] do P-MEK.

O cobalto atua nos grupos hidroperóxido fazendo com que o Co^{+2} quebre o grupo hidroperóxido e oxide para Co^{+3} , que por sua vez atua em outro grupo hidroperóxido e retorna à condição de Co^{+2} . Os pontos importantes são: a regeneração plena do cobalto, a liberação de apenas um radical livre por grupo hidroperóxido e os íons $[\text{OH}^-]$ e $[\text{H}^+]$ não iniciam a cura.

O cobalto é totalmente regenerado no processo e é produzido e fornecido na forma reduzida de Co^{+2} , que é mais reativa que a oxidada Co^{+3} . Isso quer dizer que ele é mais ativo no início da cura, quando a concentração de Co^{+2} é maior. Quando o cobalto é colocado em excesso na resina, o mesmo atua como inibidor.

Em resumo, os principais integrantes dos sistemas de cura são o iniciador, o acelerador e o inibidor. Os dois primeiros atuam em conjunto para iniciar e promover o processo. O

último retarda e modera o avanço das interligações. A combinação adequada dessas substâncias de funções opostas resulta em sistemas de excepcional flexibilidade para controlar os tempos de gel, os intervalos e as temperaturas de pico. Os aceleradores e os iniciadores funcionam em dupla. A escolha deles é influenciada pela facilidade de dosagem, a mistura na resina e pela qualidade final desejada para a cura [80].

2.5 – PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS

Existem diferentes técnicas de moldagem de materiais compósitos poliméricos, cada qual com suas vantagens e desvantagens. Muitas técnicas para o processamento dos materiais compósitos poliméricos são similares às mesmas utilizadas para os polímeros sem reforço, porém, necessitando de algumas modificações como, por exemplo, maior pressão de moldagem devido à maior viscosidade. Alguns processos, no entanto, são específicos para uma classe particular de compósitos, devido a algumas necessidades especiais. O princípio do processamento dos compósitos é o mesmo para um polímero sem reforço, ou seja, ajustar as condições do processo em específico para se obter o produto final [35].

Moldagem por compressão, “*hand lay-up*” e “*spray-up*” são algumas das técnicas mais comumente empregadas para a fabricação de materiais compósitos poliméricos. Se a aplicação exige um procedimento muito mais minucioso pode-se utilizar as técnicas de “*filament winding*” e autoclave no qual se podem fabricar peças para setores na indústria que exijam um teor de vazios muito pequeno que não possam ser alcançados pelos demais processos [23,36].

Um processo mais recente, utilizado na indústria automotiva em substituição a processos convencionais como compressão e “*spray-up*”, é o processo de moldagem por transferência de resina (RTM), que será detalhado a seguir [22,42,45].

2.5.1 – Moldagem por transferência de resina

Entre as técnicas disponíveis para a produção de compósitos termorrígidos, a moldagem por transferência de resina é um processo muito popular na indústria automotiva e aeroespacial [83]. Grandes peças de compósitos poliméricos com partes complexas podem ser eficientemente fabricadas pelo processo de RTM quando comparados com processos tradicionais [84-86]. A resina polimérica termorrígida é injetada sob pressão e temperatura,

sendo então curada “*in situ*” para formar a peça final [87]. A fase crítica no RTM é a impregnação, o mais rápido possível, da fibra a fim de minimizar fatores indesejáveis como o teor de vazios ou molhamento não-uniforme da preforma fibrosa [82,85].

O processo de RTM é um processo de molde fechado, o qual envolve o carregamento de uma pré-forma fibrosa em uma cavidade, seguida pela injeção de uma resina [88]. O processamento por moldagem líquida é um dos processos que demonstra maior potencial analisando o parâmetro custo/volume de produção, conforme mostra a Figura 2.

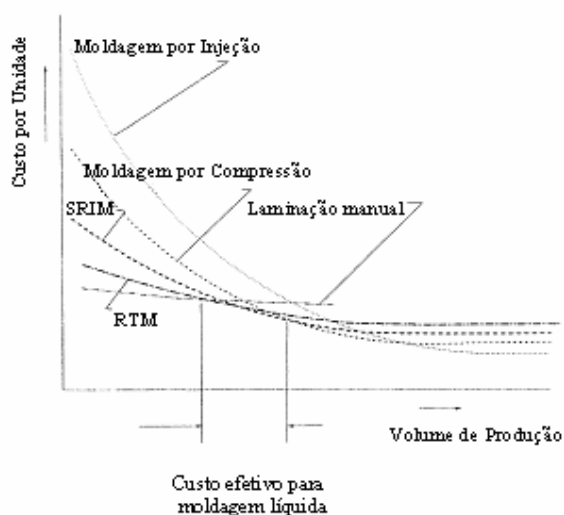


Figura 2 - Parâmetro custo/produção de diversos processos [81].

Um grande número de variáveis é relatado no processo de RTM: as características da resina, o tipo de fibra, a temperatura da resina pré-aquecida, temperatura do molde, pressão de injeção, auxílio de vácuo e geometria do molde [89].

Um dos principais problemas a ser notificado durante a impregnação é a remoção de ar da cavidade do molde [90-92]. Rudd [82] confirmou que a frente de fluxo procede em dois níveis. A frente macroscópica, que avança a um nível determinado pelo gradiente de pressão, e a frente microscópica (que ocorre nos feixes de fibra) determinada pela pressão capilar e dependente da tensão superficial. Se os dois fluxos não são coincidentes, vazios podem ocorrer devido à dificuldade de expelir o ar aprisionado uma vez que a frente de fluxo passou.

Nam [30] relata também que a formação de vazios que pode ocorrer devido à umidade, ao encapsulamento de ar na fibra e à coalescência de frentes de fluxo. Os vazios macroscópicos são mais fáceis de eliminar, uma vez que dependem principalmente do design do molde e da qualidade da fibra.

Os vazios intrafeixes são mais difíceis de eliminar, uma vez que, a impregnação envolve uma simultaneidade do fluxo macroscópico e microscópico. Para se minimizar os vazios do compósito pose-se realizar uma degasagem prévia da resina e da fibra (pois os vazios podem aumentar devido à presença de umidade na fibra. Devido ao curto tempo de impregnação da resina (pois após um período há um aumento da viscosidade devido à reação de cura), não se consegue molhar todas as fibras individualmente para desenvolver uma forte interface matriz-fibra, sendo o processo de molhamento governado pela diferença entre as tensões interfaciais entre resina e fibra.

2.6 – ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA

A análise termo dinâmico-mecânica (DMTA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares [93].

A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, e de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura [94].

O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material é governado por sua viscoelasticidade, que será função do tipo de ensaio e de solicitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso. Para um sólido perfeitamente elástico ou Hookiano a deformação é proporcional à tensão aplicada e vice-versa, segundo a lei de Hooke. Um material viscoso ideal obedece à lei de Newton, que estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas através de uma característica intrínseca que é a viscosidade. Materiais poliméricos apresentam comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso, sendo denominados viscoelásticos. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento [95].

O comportamento viscoelástico de materiais poliméricos pode ser compreendido mais facilmente a partir de ensaios mecânicos, através do aumento da temperatura e da velocidade do ensaio [94]. Em experimentos termo dinâmico-mecânicos conduzidos isotermicamente, quando a frequência é variada, as cadeias poliméricas irão absorver energia em faixas de

freqüência características. A absorção de energia só ocorrerá quando a escala de tempo do experimento, ditada pela freqüência, for igual ao tempo necessário para que o material sofra uma determinada relaxação, denominado tempo de relaxação. Como a absorção de energia mecânica de polímeros ocorre em uma faixa de freqüência ν ($1/\nu = \text{tempo}$), isto significa que o material apresenta uma distribuição de tempos de relaxação. Os tempos de relaxação são dependentes da temperatura, decaindo com o aumento desta. Assim, em uma situação hipotética, se uma análise é conduzida a 10 Hz e o tempo de relaxação de um determinado grupo a esta temperatura é de 1 s, esta relaxação não será observada neste experimento, pois o tempo entre cada ciclo é de 0,10 s, sendo menor que o tempo necessário para que a relaxação ocorra. Entretanto, elevando-se a temperatura a T_2 , na qual os tempos de relaxação são da ordem de 0,10 s, a relaxação ocorrerá.

As relaxações normalmente estão associadas a mudanças conformacionais de grupos ou segmentos da cadeia polimérica, resultantes de rotações em torno de ligações químicas. O tempo de relaxação é uma medida da mobilidade das cadeias e depende da estrutura molecular, grau de reforço, entre outros. A temperatura influencia a mobilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, o tempo relacionado à sua relaxação [96]. A dependência dos módulos de armazenamento e de perda com a freqüência e com a temperatura é esquematizada na Figura 3.

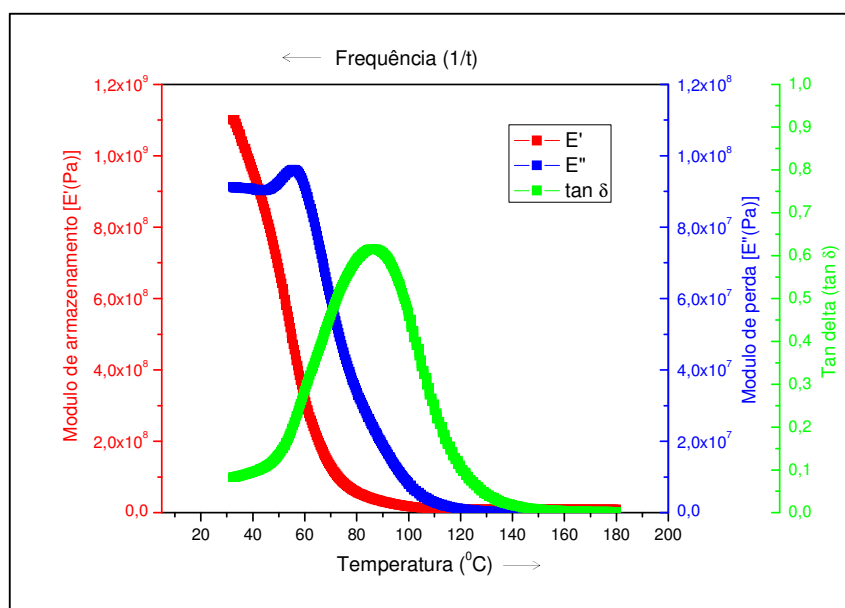


Figura 3 - Dependência dos módulos com a temperatura [este trabalho].

O módulo (E') é definido como a tensão em fase com a deformação em uma deformação cisalhante senoidal dividido pela deformação. É a medida da energia armazenada e recuperada por ciclo, quando diferentes sistemas são comparados na mesma amplitude de deformação [97]. O módulo (E'') é definido como a tensão defasada 90° (fora de fase) com a deformação dividida pela deformação. É a medida da energia dissipada ou perdida como calor por ciclo da deformação senoidal, quando diferentes sistemas são comparados em uma mesma amplitude de deformação [97].

O efeito da variação da frequência e da temperatura sobre o comportamento dinâmico-mecânico de materiais poliméricos e compósitos pode ser resumido da seguinte forma: 1) Em baixas temperaturas ou altas frequências o polímero comporta-se como um material vítreo e, portanto, rígido, devido aos altos tempos de relaxação comparativamente à escala de tempo do experimento. Sob estas condições o módulo de armazenamento é alto e o de perda baixo; 2) Em altas temperaturas ou baixas frequências, os movimentos internos respondem à tensão aplicada. Dessa forma, tanto o módulo de armazenamento como o de perda são baixos, correspondendo ao comportamento viscoso; 3) quando a frequência do experimento é comparável à frequência dos movimentos internos do material na temperatura na qual é feita a medida, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura ou com a diminuição da frequência, e o módulo de perda exibe um máximo, correspondendo ao comportamento viscoelástico.

As propriedades dinâmico-mecânica de materiais poliméricos são estudadas, em geral, em uma ampla faixa de temperatura (-150 a 500°C) a uma frequência fixa, o que permite determinar as temperaturas nas quais ocorrem as relaxações. O experimento contrário também pode ser executado, ou seja, a temperatura fixa e frequência variada. Deste experimento pode ser obtido o espectro de relaxação do material, a partir do qual se obtém todas as funções viscoelásticas, sem a necessidade de experimentos adicionais [96].

Por meio da análise dinâmico-mecânica, é possível obter informações sobre transições termodinâmicas de primeira ordem, tais como a fusão e a cristalização em condições de aquecimento, bem como transições termodinâmicas de segunda ordem, como é o caso da transição vítrea e das relaxações secundárias associadas às fases cristalina e amorfa [93,96]. A relaxação que ocorre na região da transição vítrea, também chamada de relaxação primária ou relaxação α para polímeros amorfos, é resultante dos movimentos moleculares a longas distâncias que envolvem os segmentos da cadeia polimérica principal.

Na região de transição vítrea, o comportamento mecânico de polímeros amorfos varia de um comportamento típico de material rígido para o de um material elastomérico. A faixa de temperatura na qual este processo ocorre depende de vários fatores, tais como a composição, a flexibilidade das cadeias, a massa molar do polímero, a presença de plastificantes, o grau de reticulação e a cristalinidade. Para polímeros amorfos que não contem carga, o módulo de armazenamento na região de comportamento vítreo é da ordem de 10^9 Pa e sofre variação brusca da ordem de 10^3 a 10^4 Pa na região da transição vítrea. A transição vítrea é caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento (E') e pelos máximos das curvas de E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura [96].

O máximo observado no módulo de perda, E'' , na região de transição vítrea deve-se à alta conversão de energia mecânica em calor através dos movimentos micro-Brownianos dos segmentos da cadeia principal. Como $\tan \delta$ é a razão entre os módulos de perda e armazenamento, atingirá valores máximos em regiões próximas aos máximos observados para o E'' , porém em maiores temperaturas [98]. O máximo do pico da curva de $E'' \times T$ corresponde à situação de máxima dissipação de energia mecânica, que na região de transição vítrea está associada à mudança do estado vítreo para o elástico [95].

Na região vítrea, a energia térmica é insuficiente para superar as barreiras de rotação e translação dos segmentos das moléculas poliméricas. Com o aumento da temperatura, a amplitude da movimentação vibracional se torna maior e a energia térmica se torna desigual em comparação ao limite de energia potencial para a rotação e a translação dos segmentos. Com isso, a ocorrer difusão de curto alcance, onde os segmentos estão livres para mover-se de um lugar para outro. Este fenômeno é acompanhado por um decréscimo de 3 a 4 ordens de grandeza no módulo de armazenamento.

Com o aumento da temperatura, o módulo alcança uma região de platô, onde a difusão ocorre muito mais rapidamente que na etapa anterior. Por outro lado, a movimentação cooperativa [98] de longa distância que resultaria em movimentos translacionais de moléculas completas ainda é restrita pela presença de fortes interações locais entre as cadeias vizinhas [99].

2.6.1 – Análise termo dinâmico-mecânica de compósitos termorrígidos

As resinas termorrígidas são uma importante classe de materiais do ponto de vista acadêmico e tecnológico [100]. A resina poliéster insaturada curada com monômero de estireno é uma das mais utilizadas para a fabricação de compósitos poliméricos. Outra das resinas mais utilizadas é a resina epóxi. Quando realizado um ensaio termo dinâmico-mecânico em matrizes poliméricas, cada matriz específica terá uma resposta característica. A frequência, a taxa de deformação e a faixa de temperatura a ser utilizada em um experimento de DMTA depende do material específico. Alguns cuidados devem ser tomados como, por exemplo, começar o experimento acima de 10^9 Pa no módulo de armazenamento [97]. Para isso deve-se escolher a taxa de deformação de modo que o experimento comece na região viscoelástica linear. Depende dos dados que se quer obter do experimento de DMTA, pode-se também variar a frequência e a temperatura do experimento, uma vez que alguns tratamentos de dados necessitam de pelo menos quatro diferentes tipos diferentes de frequências [101-102].

Compósitos reforçados com fibras estão sendo utilizados cada vez mais como alternativa ao uso de materiais tradicionais principalmente por sua alta resistência e rigidez específicas. A característica viscoelástica dos compósitos permite que eles sejam perfeitamente aplicáveis em aplicações quando se exige alta performance estrutural como no setor aeroespacial, marinho e automotivo. No entanto, estes materiais são bem distintos em relação aos metais visto que o compósito exibe distintas maneiras de falha (fissura da matriz, delaminação, fratura da fibra e fratura interfacial devido ao descolamento) e interação a nível micromecânico. Muitas teorias e modelos estão disponíveis a fim de investigar o comportamento micromecânico, macromecânico e estrutural com respeito à performance dos compósitos.

“*Damping*” (fator de amortecimento) é um importante fator relatado no estudo do comportamento dinâmico dos compósitos reforçados com fibra. Os mecanismos de “*damping*” dos compósitos reforçados com fibras se diferem totalmente dos metais convencionais e ligas. As diferentes fontes de dissipação de energia em compósitos reforçados com fibras são:

- (a) Natureza viscoelástica da matriz e/ou da fibra: a maior contribuição para o “*damping*” dos compósitos é devido à matriz.

- (b) “*Damping*” devido à interface: a interface é uma região delgada adjacente à superfície da fibra por toda a extensão de seu comprimento. Já a interfase possui uma espessura considerável e suas propriedades são diferentes da fibra embebida e da matriz. A natureza da interfase (fraca, ideal ou forte) está de acordo com a respectiva propriedade mecânica ou “*damping*”.
- (c) “*Damping*” devido ao dano: há praticamente dois tipos: “*Damping*” friccional devido ao deslizamento nas regiões de contorno entre a interface fibra/matriz ou delaminação. “*Damping*” devido à dissipação de energia na área de fissuras da matriz, fibras quebradas, entre outros. O aumento do “*damping*” devido ao deslizamento da interface fibra/matriz é reportado em muitos trabalhos e é mais sensível ao dano do que a rigidez.

Há vários estudos com relação à aplicação da análise de DMTA para compósitos reforçados com fibras. Pothan e colaboradores [103] estudaram o papel da interação fibra/matriz em compósitos poliéster/fibra de banana modificados quimicamente. Eles observaram que a modificação química promove mudanças nos módulos de armazenamento e perda dos compósitos estudados e que estas mudanças estão relacionadas com uma melhor interação fibra/matriz. Gu [104] estudou compósitos poliméricos de resina poliéster com fibra de vidro tratadas com água do mar. O autor observou que houve um decréscimo do módulo de armazenamento e da temperatura de transição vítrea com o aumento do tempo de imersão, devido à umidade absorvida pela matriz através da sua plastificação e hidrólise.

2.6.2 – Análise termo dinâmico-mecânica de compósitos híbridos

A investigação das propriedades termo dinâmico-mecânica como módulo dinâmico e módulo de perda sob uma faixa ampla de temperatura para compósitos poliméricos com somente um tipo de fibra vem ocorrendo há algum tempo. No entanto, o estudo de compósitos híbridos poliméricos por DMTA não foram encontrados na literatura, talvez pela complexidade de se analisar os dados devido à fibra vegetal.

Martínez-Hernández et. al. [105] estudaram o efeito do uso da queratina proveniente de penas de galinhas em compósitos com matriz de PMMA. Foi observado que há um

aumento na T_g com o aumento da incorporação de queratina no compósito devido ao fato do mesmo restringir a mobilidade das moléculas poliméricas na interface. Hameed et. al. [106] estudaram o efeito da variação da fração volumétrica de compósitos resina/vidro com uma matriz epoxídica. Foi observado um aumento da energia de ativação quando se aumentou a fração volumétrica de reforço. Porém, quando a incorporação passou os 50%, o reforço se tornou ineficiente. Observou-se também um aumento do módulo de armazenamento e um deslocamento da temperatura de transição vítrea para temperaturas maiores.

Poathan e Correia [102, 107] apresentam outros métodos (fator de efetividade do reforço e fator de adesão, respectivamente) para corroborar com os demais dados calculados (largura e altura do pico, deslocamento da temperatura de transição vítrea em função do reforço e frequência utilizados). A Figura 4 representa o módulo de armazenamento e $\tan \delta$ de um compósito em função da temperatura para um dos compósitos estudados.

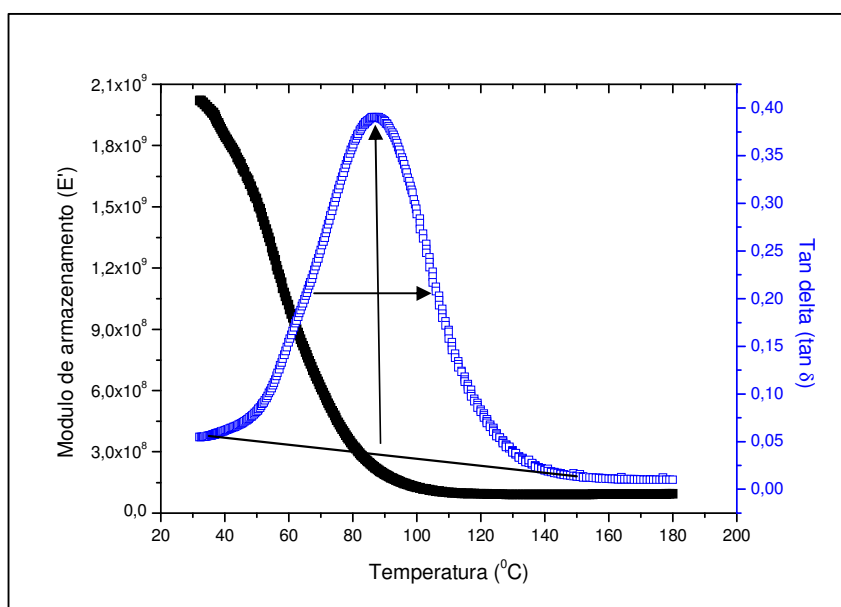


Figura 4 – Módulo de armazenamento e $\tan \delta$ de um compósito em função da temperatura [este trabalho].

A largura e a altura do pico foram calculadas utilizando a curva de $\tan \delta$. Para a obtenção da largura do pico na metade da altura a área do $\tan \delta$ foi integrada, gerando uma curva no formato sigmóide. Desta curva obtida (Figura 5), foram estudados os valores que representam o ponto onde a reação ocorre de forma mais rápida, ou seja, na metade da curva.

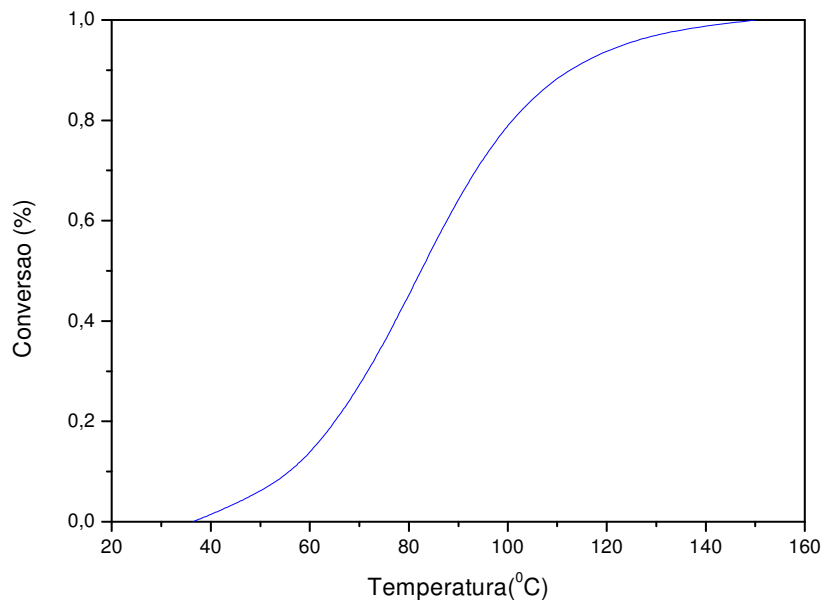


Figura 5 – Sigmóide gerada a partir da integração da curva de $\tan \delta$ da Figura 4 [este trabalho].

A energia de ativação foi calculada utilizando a equação de Arrhenius modificada por Kovacs [105]. O método consiste em utilizar os valores da temperatura de transição vítrea nas diferentes frequências utilizadas. Uma reta é traçada entre os valores obtidos e a inclinação do ângulo é obtida, conforme mostra a Figura 6 a seguir. Quanto menor o valor da inclinação da reta, menor será a energia de ativação calculada.

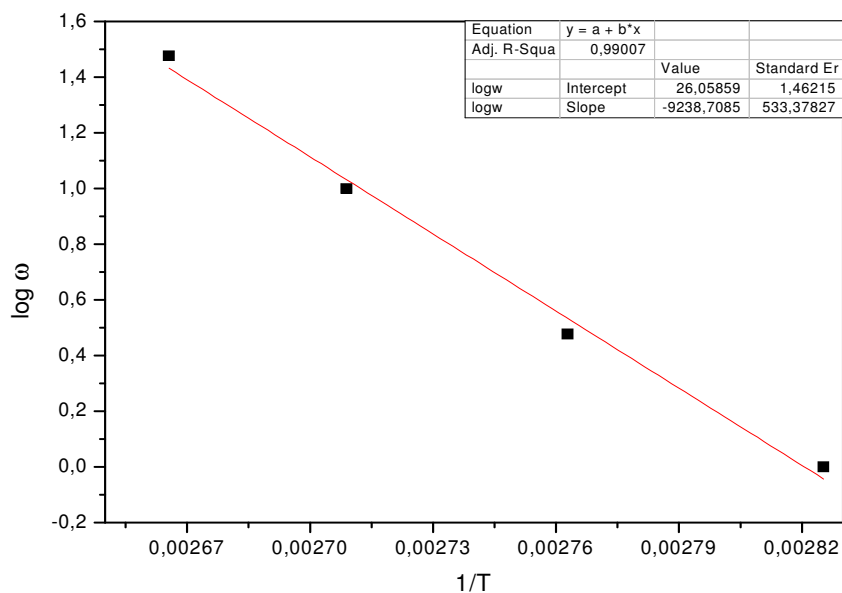


Figura 6 – Energia de ativação na T_g para o composto 10/25/3 [este trabalho].

O fator de efetividade do reforço (C) foi calculado utilizando o sistema apresentado por Hameed et al. [106]. Foram analisados os valores nas regiões vítrea e elastomérica em duas temperaturas fixas, conforme mostra a Figura 7 a seguir.

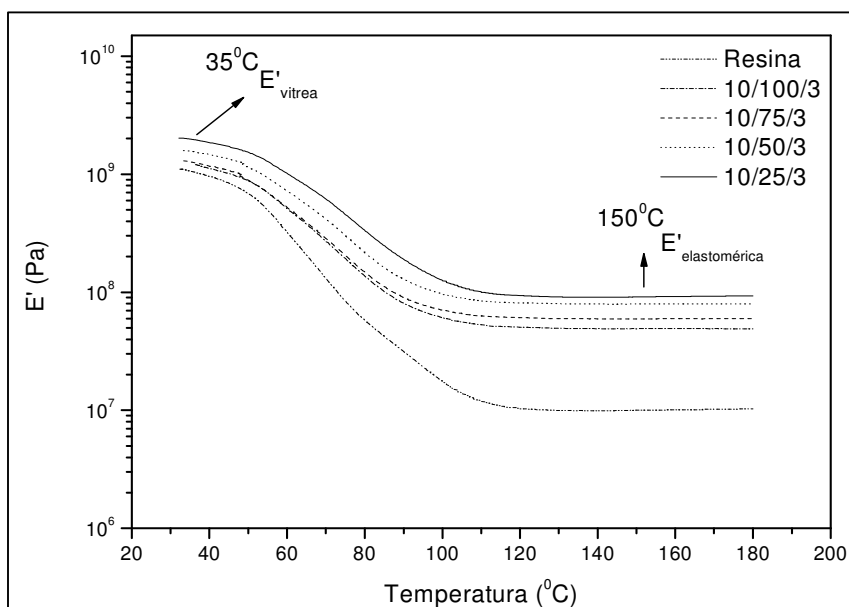


Figura 7 – Dados do módulo de armazenamento dos compósitos vidro/sisal com 10% de reforço total [este trabalho].

A Figura 8 mostra a equação utilizada para o cálculo do fator de efetividade do reforço:

$$C = \frac{(E'_v/E'_e)_{compo}}{(E'_v/E'_e)_{resina}}$$

Figura 8 – Equação utilizada para o cálculo do fator de efetividade do reforço [106].

Onde E'_v e E'_e são os valores do módulo de armazenamento na região vítrea e na região elastomérica do compósito e da resina, respectivamente.

O fator de adesão foi calculado segundo a Correa et. al. [107] e leva em consideração à fração volumétrica do compósito, assim como a dissipação de energia do compósito e da matriz.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS

Os materiais utilizados foram:

- Resina poliéster insaturada Polydyne 7001-041R da Cray Valley com as características descritas na Tabela 4;
- Fibra de vidro na forma de *roving* (bobina de fios), da empresa Vetrotex – Código EC 2400 P207, com densidade de 2,5 g/cm³, para aplicação em *spray-up*;
- Fibra de sisal na forma de *yarn* (fio multifibrilar torcido) de composição: 95% de fibra de sisal natural, 4,99% de óleo mineral e 0,01% de anti-mofo, da empresa Sisalândia Fios Naturais de Retirolândia, nordeste da Bahia;
- Desmoldante PVA (poli álcool vinílico) da Disfibra;
- Iniciador MEKP, Butanox M-50 – Akzo Nobel;
- Acelerador di(metil) anilina da Confibras.

Tabela 4 - Características da resina poliéster [108].

Propriedades	Norma	Unidade	Valor
Viscosidade Brookfield a 25°C	ASTM D - 2196	(cP)	90 – 120
Tempo de gel a 25°C	ASTM D – 2471	minutos	5,0 – 12,0
Intervalo simples	ASTM D – 2471	minutos	5,0 – 11,0
Pico exotérmico	ASTM D – 2471	°C	180 – 210
Índice de acidez	ASTM D – 1639	(mg KOH/g)	30 máximo
Teor de sólidos	ASTM D – 1259	%	55 – 60
Densidade a 25°C	ASTM D – 1475	g/cm ³	1,10 – 1,12
Dureza Barcol após 24 horas	ASTM D - 2583	-	45

3.2 – MÉTODOS

3.2.1 – Fabricação do molde de RTM

O molde de RTM foi fabricado na Universidade de Caxias do Sul (UCS). As dimensões do molde de uma maneira geral são de 30 × 15 × 4 cm (comprimento × largura × espessura, respectivamente). O molde foi preparado para propiciar resfriamento interno e medidores de temperatura e pressão, os quais não foram utilizados neste trabalho. O desenho do molde está detalhado na Figura 9.

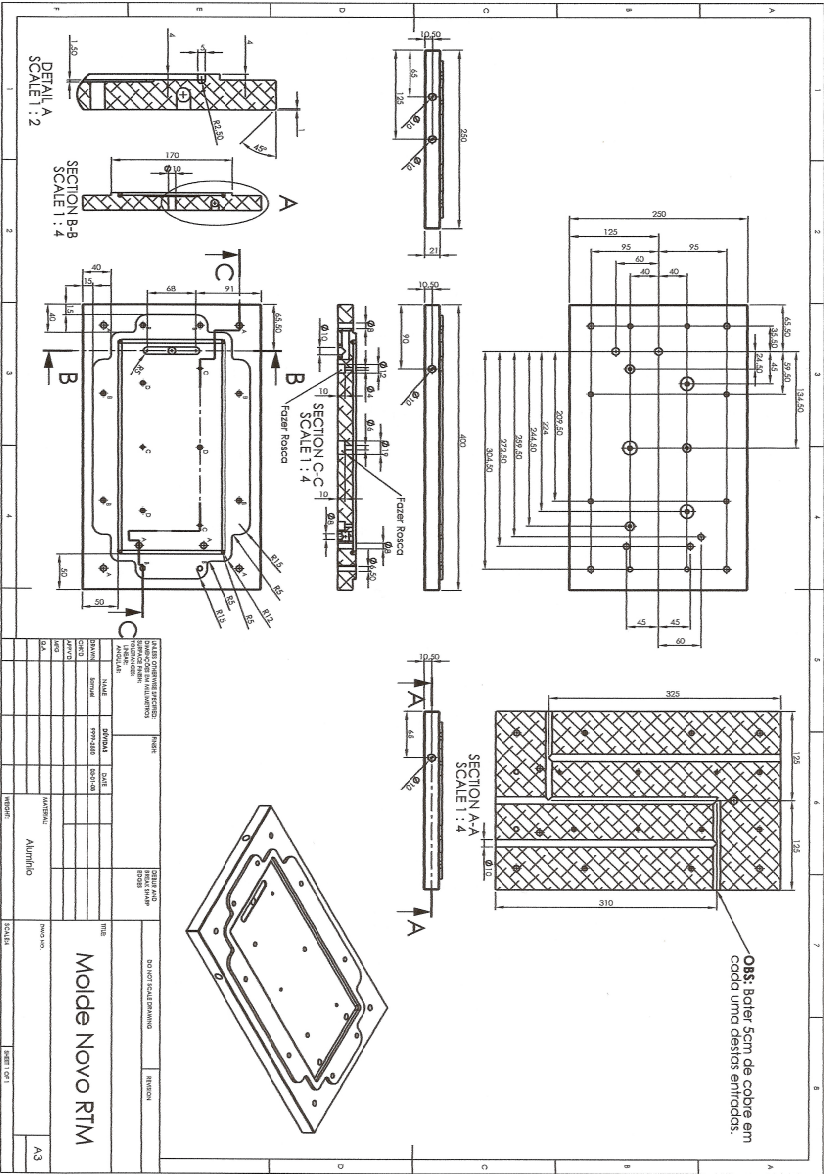


Figura 9 - Desenho do molde de RTM fabricado.

A Figura 10 mostra o equipamento de RTM utilizado. O equipamento consta de um computador instalado para a verificação da temperatura e pressão, além de um vaso pressão que se localiza abaixo do molde por onde a resina é injetada para a moldagem do compósito. A injeção de ar é feita através do sistema de rede pressurizada, o qual passa pelo vaso de pressão.



Figura 10 - Equipamento de RTM utilizado.

A Figura 11 detalha o molde utilizado. O molde foi fabricado em liga de alumínio para que a troca de calor entre o molde e a placa seja feita de forma rápida. Antes do reforço ser colocado no molde para a fabricação do compósito, foi aplicada uma camada fina de desmoldante (PVA) no molde. Após a secagem do PVA e o mesmo ter formado um filme, o reforço foi colocado no molde, e logo após, o molde é fechado com duas placas de acrílico de 3 cm de largura que também receberam a aplicação do desmoldante. As placas de acrílico foram presas por parafusos e após isto a resina é injetada.

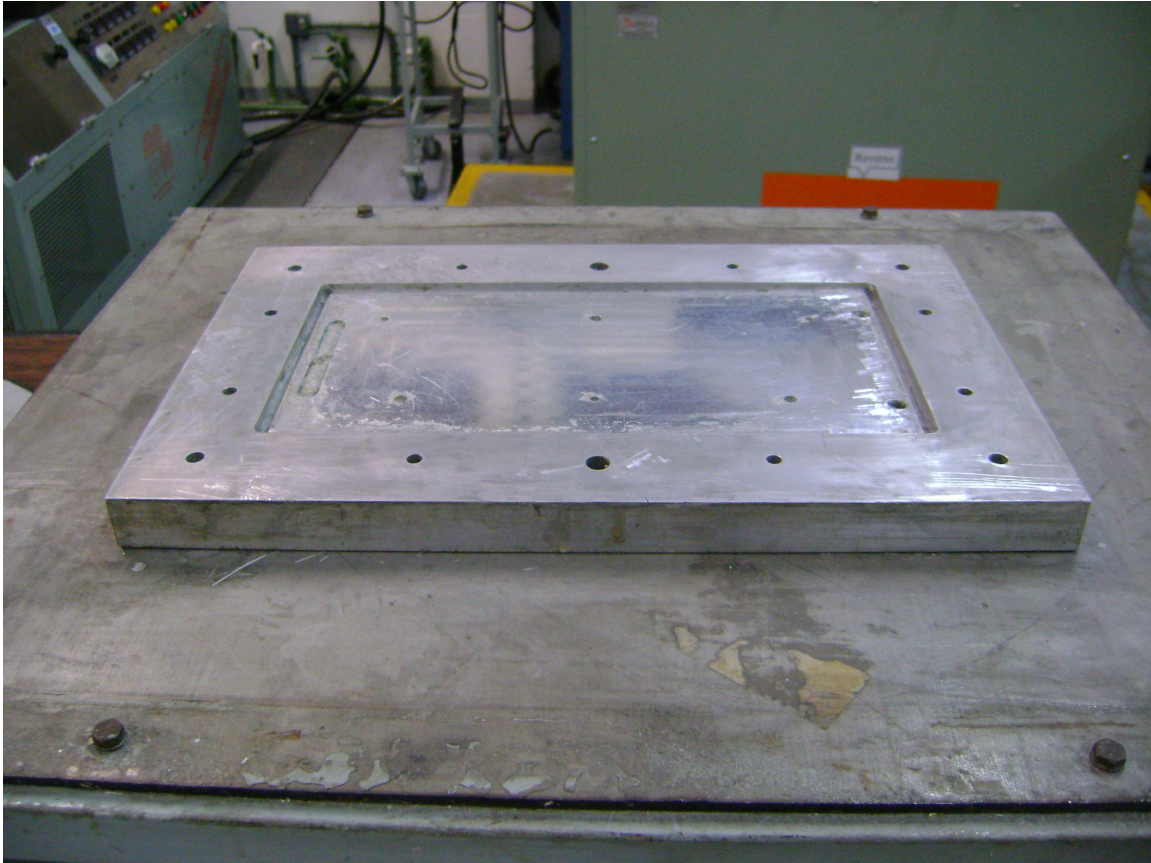


Figura 11 - Detalhe do molde de RTM utilizado.

3.2.2 – Preparação dos compósitos

As fibras de sisal foram cortadas no tamanho de 3 ou 4 cm sendo dispostas por 40 minutos em um Becker de 5 L com água destilada. Posterior à lavagem, as fibras foram desfiadas e dispostas em bandejas para a secagem em uma estufa Quilmis com circulação de ar a 90°C por 1 h. As fibras de vidro também foram cortadas em 3 ou 4 cm.

Após cortadas e lavadas (no caso do sisal), as fibras foram pré-misturadas manualmente em um Becker de 5 L, na proporção desejada. As proporções estão apresentadas na Tabela 5. Utilizou-se 10 ou 20% de fibra em fração volumétrica total. Da porcentagem de fração volumétrica total, utilizou-se 100, 75, 50 e 25% em volume de fibras de sisal e o restante em volume de fibra de vidro.

Tabela 5 - Variação das misturas para preparação das mantas

Teor volumétrico total de reforço (%)	Tamanho de fibra (mm)	Fração de fibra de vidro (%)	Fração de fibra de sisal (%)
10 ou 20	3 ou 4	0	100
10 ou 20	3 ou 4	25	75
10 ou 20	3 ou 4	50	50
10 ou 20	3 ou 4	75	25

A nomenclatura utilizada foi, por exemplo, 10/100/4, onde o primeiro valor (10) refere-se à proporção em volume total de fibra, o segundo à porcentagem de sisal na mistura (100%) e o terceiro ao tamanho da fibra (4 cm). As misturas de fibras foram pré-dispostas manual e aleatoriamente em uma forma com as mesmas dimensões do molde [109] de RTM como mostra a Figura 12.

**Figura 12** - Manta do compósito produzida manualmente.

Após a fabricação da manta, a mesma foi colocada no molde de RTM para a moldagem prévia do compósito. O RTM foi conduzido a uma pressão de $0,5 \text{ kgf/cm}^2$ e a cura da resina ocorreu no molde à temperatura ambiente por 50 min antes do compósito ser desmoldado (Figura 13).



Figura 13 - Placa de um compósito fabricado por RTM

3.2.3 – Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram obtidos das placas moldadas com o auxílio de uma serra fita e posteriormente polidos para obtenção das dimensões desejadas. Os corpos de prova foram climatizados durante pelo menos 48 h a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade de $50 \pm 5\%$, antes da realização dos ensaios.

3.2.4 – Caracterização das misturas

3.2.4.1 – Densidade

O ensaio de densidade foi realizado conforme a norma ASTM D 792-98 em água. Esta propriedade serve para identificar um determinado material acompanhando as mudanças físicas na amostra; podendo assim ser calculada a resistência específica relacionando também o custo com o peso da amostra.

3.2.4.2 – Ensaio de flexão

O ensaio de flexão foi realizado conforme a norma ASTM D 790-03 em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 2000. Valores de módulo de elasticidade, resistência à flexão e alongamento na ruptura foram obtidos para este teste. As propriedades de flexão são determinadas por este método para assegurar principalmente o controle de qualidade dos materiais.

3.2.4.3 – Ensaio de tração

O ensaio de tração dos compósitos foi realizado conforme a norma ASTM D3039-00 em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 2000 com velocidade de 2 mm/min, sem o uso de extensômetro. Foram obtidos valores de módulo, resistência máxima e alongamento na ruptura por este ensaio.

3.2.4.4 – Ensaio de impacto

O ensaio de impacto consiste em medir a quantidade de energia absorvida por uma amostra do material, quando submetida à ação de um choque com energia conhecida. O ensaio de impacto realizado foi Izod sem entalhe, em um aparelho de impacto CEAST, com martelo de 5,5 e 7,5 J (dependendo da absorção de energia) conforme a norma ASTM D256-04. Valores de resistência ao impacto foram obtidos por este teste.

3.2.4.5 – Análise dinâmico-mecânica (DMTA)

As propriedades viscoelásticas da resina e dos compósitos foram caracterizadas utilizando um reômetro oscilatório Anton Paar Physica MCR 101 com amostras retangulares de dimensões $5 \times 1 \times 0,4$ cm. A análise foi feita nas frequências de 1, 3, 10, e 30 Hz para cada amostra. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 180°C , com taxa de aquecimento de 3°C por minuto e amplitude de deformação de 0,1%. O equipamento possui um erro na resolução do equipamento de $0,015^{\circ}\text{C}$.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização dos compósitos desenvolvidos

4.1.1 – Densidade

A densidade dos compósitos foi realizada segundo norma técnica ASTM D 792-98 e os resultados estão apresentados na Figura 14.

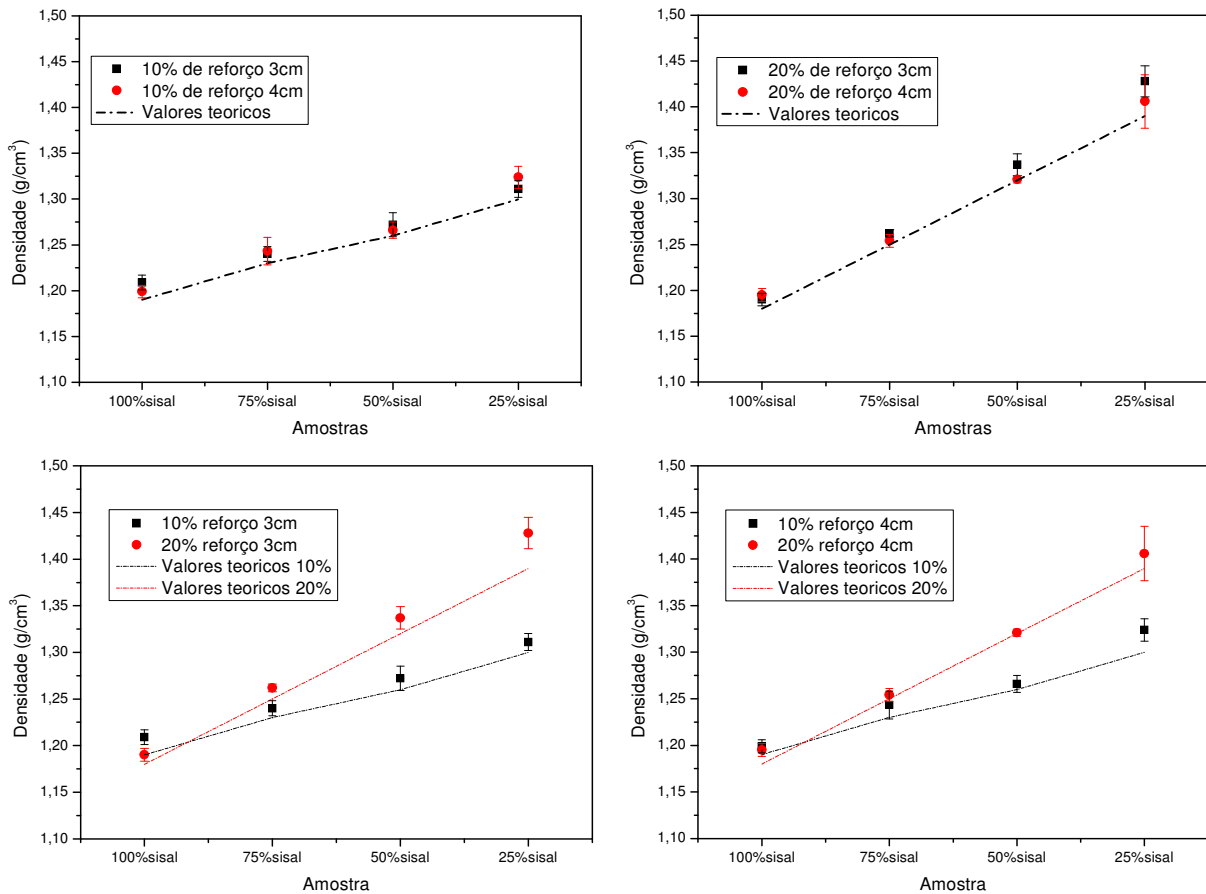


Figura 14 - Valores de densidade obtidos para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.

Os resultados indicam que com o aumento da fração volumétrica de fibras há um aumento da densidade dos compósitos apresentados devido à diminuição da fração volumétrica da resina (que possui densidade menor). Os gráficos também mostram que com o aumento da fração de vidro, há um aumento da densidade. A densidade aumenta devido ao vidro possui densidade maior que a matriz e que o sisal [22-23]. O tamanho não mostrou variação significativa na densidade dos compósitos estudados e os valores estiveram dentro do desvio da média. Os valores teóricos foram calculados segundo a regra da mistura e mostraram a mesma tendência dos valores experimentos.

4.1.2 – Ensaio de flexão

No ensaio de flexão, obteve-se o módulo de elasticidade, a resistência à flexão e a deformação na ruptura. Os resultados de módulo obtidos estão apresentados na Figura 15.

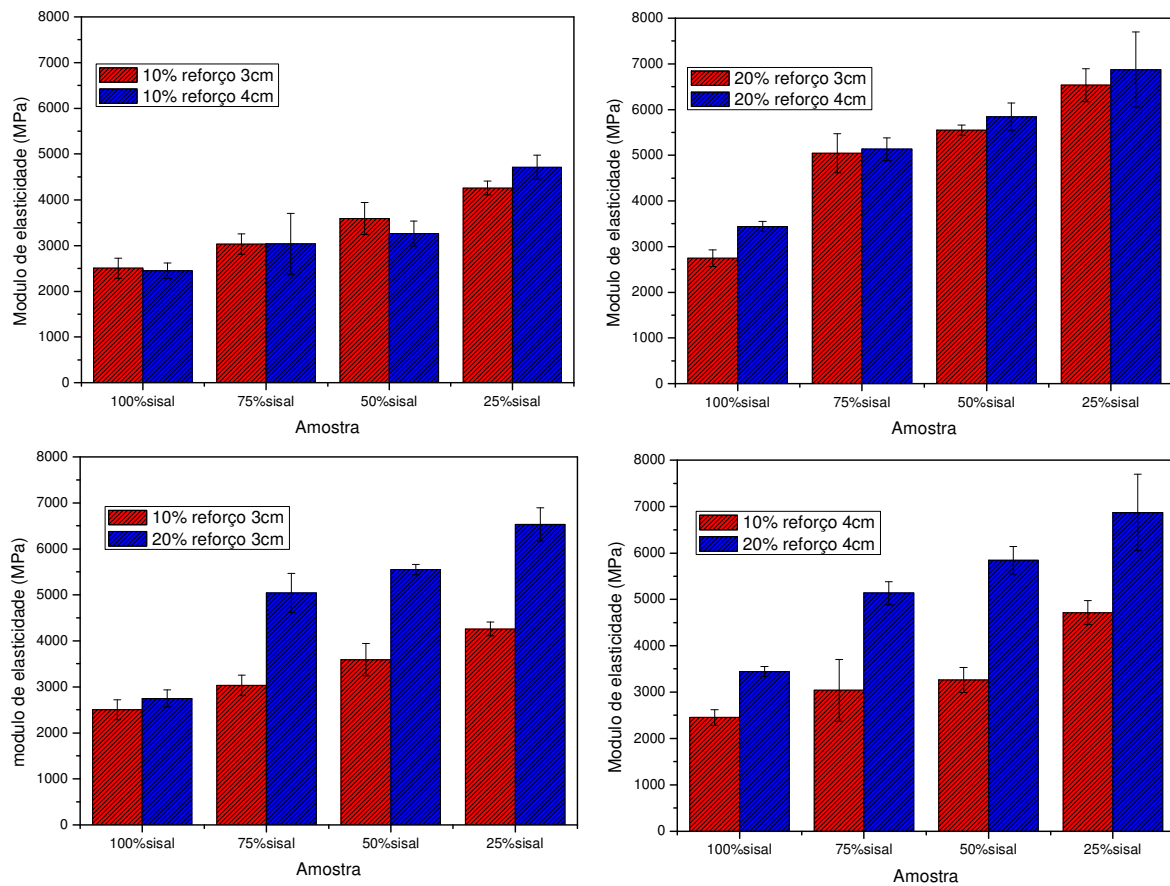


Figura 15 - Dados de módulo de elasticidade de flexão dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.

Os resultados indicam que com o aumento da fração volumétrica há um aumento do módulo de elasticidade de flexão dos compósitos estudados. Em flexão, vários mecanismos como flexão, tração e cisalhamento atuam simultaneamente. Este aumento se deve ao fato de que quanto maior a quantidade de reforço, maior a resistência ao cisalhamento; pois em um teste de flexão de três pontos, pode ocorrer falha por envergamento (*bending failure*) e falha por cisalhamento. Os resultados demonstram que quanto maior a quantidade de fibra de vidro no compósito maior o módulo de flexão. Isto se deve ao fato de que a fibra de vidro possui maior módulo que os demais componentes do compósito (sisal e matriz) [43].

A Tabela 6 mostra o comportamento dos compósitos vidro/sisal em relação à resistência à flexão. Os resultados mostram que quanto maior a fração volumétrica nos compósitos maior a resistência à flexão. Isso se deve ao fato que o reforço é mais efetivo. Há também um aumento da resistência à tração com o aumento do teor de fibra de vidro nos compósitos. Isso é atribuído ao fato que o modo de falha dos compósitos se deve, neste caso principalmente ao modo de falha da fibra de vidro, o componente com menor alongamento no compósito híbrido [44].

Tabela 6 - Dados de resistência à flexão para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.

Amostra	Resistência à flexão (MPa)	Amostra	Resistência à flexão (MPa)
10/100/3	88,2 ± 24,2	20/100/3	116,0 ± 11,2
10/75/3	133,7 ± 12,1	20/75/3	266,0 ± 2,9
10/50/3	166,5 ± 9,5	20/50/3	276,6 ± 52,9
10/25/3	264,1 ± 11,7	20/25/3	361,1 ± 32,1
10/100/4	95,1 ± 15,6	20/100/4	120,9 ± 49,5
10/75/4	141,8 ± 36,1	20/75/4	218,1 ± 15,6
10/50/4	184,6 ± 18,0	20/50/4	282,1 ± 23,9
10/25/4	269,1 ± 31,6	20/25/4	372,2 ± 41,3

A Tabela 7 mostra os resultados de alongamento na ruptura dos compósitos estudados. Estes resultados mostraram um aumento para maiores teores de fibra de vidro devido possivelmente à maior dissipação de energia dos compósitos.

Tabela 7 - Dados de alongamento na ruptura para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.

Amostra	Alongamento na ruptura (%)	Amostra	Alongamento na ruptura (%)
10/100/3	3,3 ± 0,4	20/100/3	4,9 ± 1,4
10/75/3	4,3 ± 0,2	20/75/3	8,3 ± 1,0
10/50/3	4,5 ± 0,5	20/50/3	6,3 ± 0,8
10/25/3	5,1 ± 0,3	20/25/3	6,9 ± 1,2
10/100/4	4,3 ± 0,3	20/100/4	5,1 ± 2,7
10/75/4	4,3 ± 1,8	20/75/4	7,5 ± 0,7
10/50/4	5,0 ± 0,3	20/50/4	6,4 ± 1,6
10/25/4	5,2 ± 0,6	20/25/4	6,5 ± 1,3

4.1.3 – Ensaio de tração

No ensaio de resistência à tração foram analisadas as propriedades de módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura. Os dados de módulo de elasticidade estão representados na Figura 16. Verificou-se em geral um aumento do módulo de elasticidade em relação ao aumento da fração volumétrica e da quantidade de fibra de vidro nos compósitos. Não foi constatada uma tendência com relação ao comprimento das fibras, isso pode ser devido ao fato do equipamento no qual o ensaio foi realizado não ser sensível o suficiente para este tipo de ensaio. Outro fator que pode ter contribuído é a quantidade de corpos de prova que precisam ser testados para se obter um resultado confiável, uma vez que muitos corpos de prova precisam ser descartados devido ao tipo de fratura obtida, a tensões impostas na garra quando se ajusta os corpos de prova, entre outros.

O módulo de elasticidade de tração deve ser maior à medida que se aumenta a quantidade de fibra de vidro, a fração volumétrica do reforço e o tamanho de fibra, por causa do maior módulo da fibra de vidro em relação ao sisal, menor número de pontos fracos no compósito e maior grau de transferência da carga à matriz.

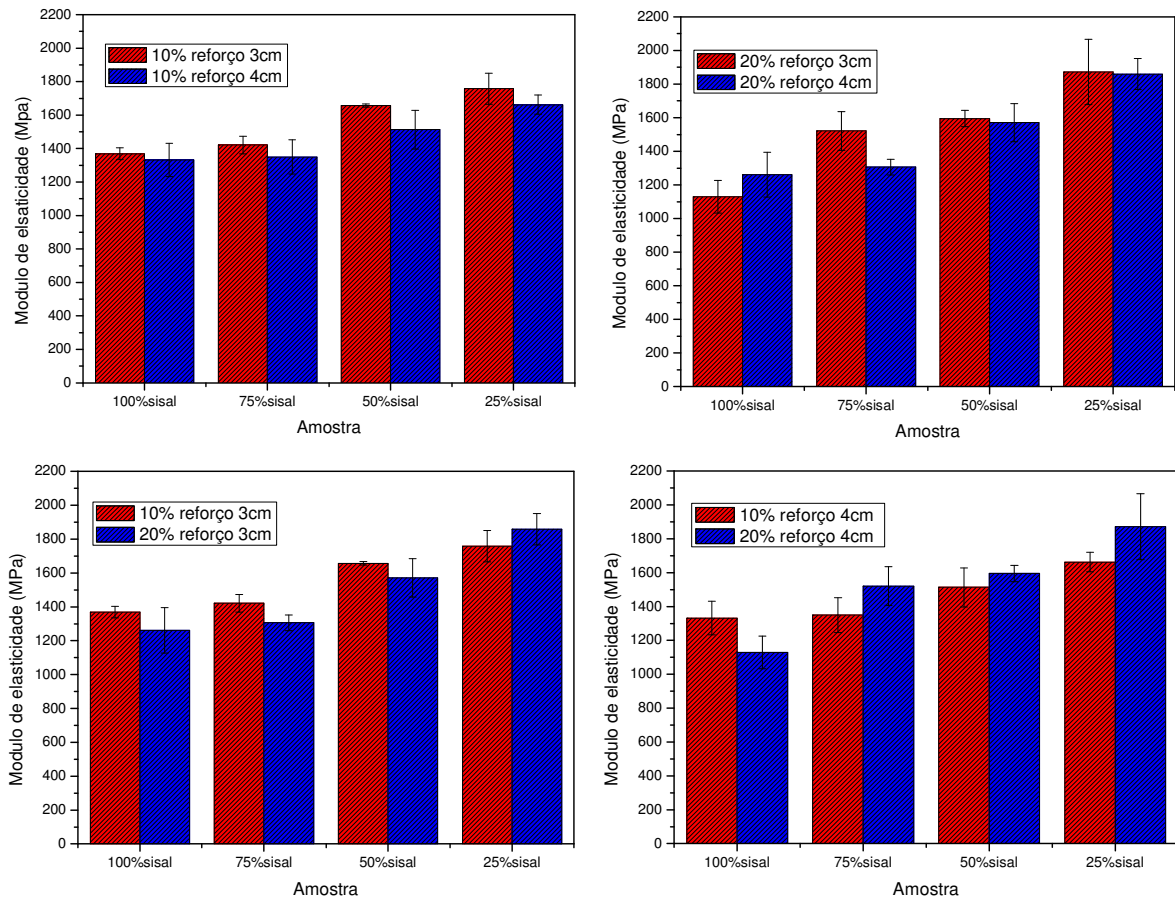


Figura 16 - Dados de módulo de elasticidade de tração dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.

Os dados de resistência à tração podem ser vistos na Tabela 8. Verificou-se o aumento com o aumento da concentração de fibra de vidro e da fração volumétrica total nos compósitos, o que não foi notado para o aumento do comprimento da fibra. O aumento da resistência com o aumento da concentração de vidro é esperada visto que a fibra de vidro possui maior resistência à tração que a fibra de sisal, sendo o elemento com menor alongamento do compósito.

Tabela 8 - Dados de resistência à tração dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Amostra	Resistência à tração (MPa)
10/100/3	22,2 ± 2,0	20/100/3	23,2 ± 3,1
10/75/3	24,3 ± 1,1	20/75/3	34,3 ± 3,1
10/50/3	30,5 ± 2,7	20/50/3	45,3 ± 4,1
10/25/3	40,4 ± 3,3	20/25/3	78,9 ± 4,2
10/100/4	21,4 ± 1,7	20/100/4	22,8 ± 1,9
10/75/4	24,3 ± 2,0	20/75/4	32,8 ± 3,0
10/50/4	33,2 ± 3,6	20/50/4	34,5 ± 4,9
10/25/4	43,0 ± 4,7	20/25/4	78,9 ± 1,1

Os resultados de alongamento na ruptura são mostrados na Tabela 9. Percebe-se uma tendência de aumento desta propriedade com o aumento do teor de fibra de vidro nos compósitos, porém com o aumento da fração volumétrica dos compósitos não se obtém valores maiores. Assim como no ensaio de flexão, o maior alongamento na ruptura é provavelmente a uma dissipação de energia na interface fibra/matriz. Uma vez que há um aumento na mobilidade molecular na interface fibra/matriz, supõe-se que há uma menor quantidade de fibra de vidro na mesma aumentando a fração de matriz por volume na interface.

Tabela 9 - Dados de alongamento na ruptura na tração para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.

Amostra	Alongamento na ruptura (%)	Amostra	Alongamento na ruptura (%)
10/100/3	1,37 ± 0,03	20/100/3	1,26 ± 0,13
10/75/3	1,42 ± 0,05	20/75/3	1,31 ± 0,05
10/50/3	1,66 ± 0,01	20/50/3	1,57 ± 0,11
10/25/3	1,76 ± 0,09	20/25/3	1,86 ± 0,09
10/100/4	1,33 ± 0,10	20/100/4	1,13 ± 0,10
10/75/4	1,35 ± 0,10	20/75/4	1,52 ± 0,11
10/50/4	1,52 ± 0,12	20/50/4	1,59 ± 0,05
10/25/4	1,66 ± 0,06	20/25/4	1,87 ± 0,19

4.1.4 – Ensaio de resistência ao impacto

Foi estudada a resistência ao impacto dos compósitos fabricados. A Figura 17 mostra os resultados obtidos. Foi observado um aumento da resistência ao impacto com o aumento da fração volumétrica total de fibras e com o aumento da fração de fibra de vidro. As fibras desempenham um papel importante na resistência ao impacto dos compósitos uma vez que elas interagem com a matriz que transfere a tensão às fibras [22]. Este aumento pode ser atribuído a maior dissipação de energia. Também, as interações na interface em compósitos com maiores quantidades de sisal são mais fracas, absorvendo energia de forma a inibir as deformações plásticas e elásticas, ou seja, uma menor absorção de energia, em relação à fibra de vidro.

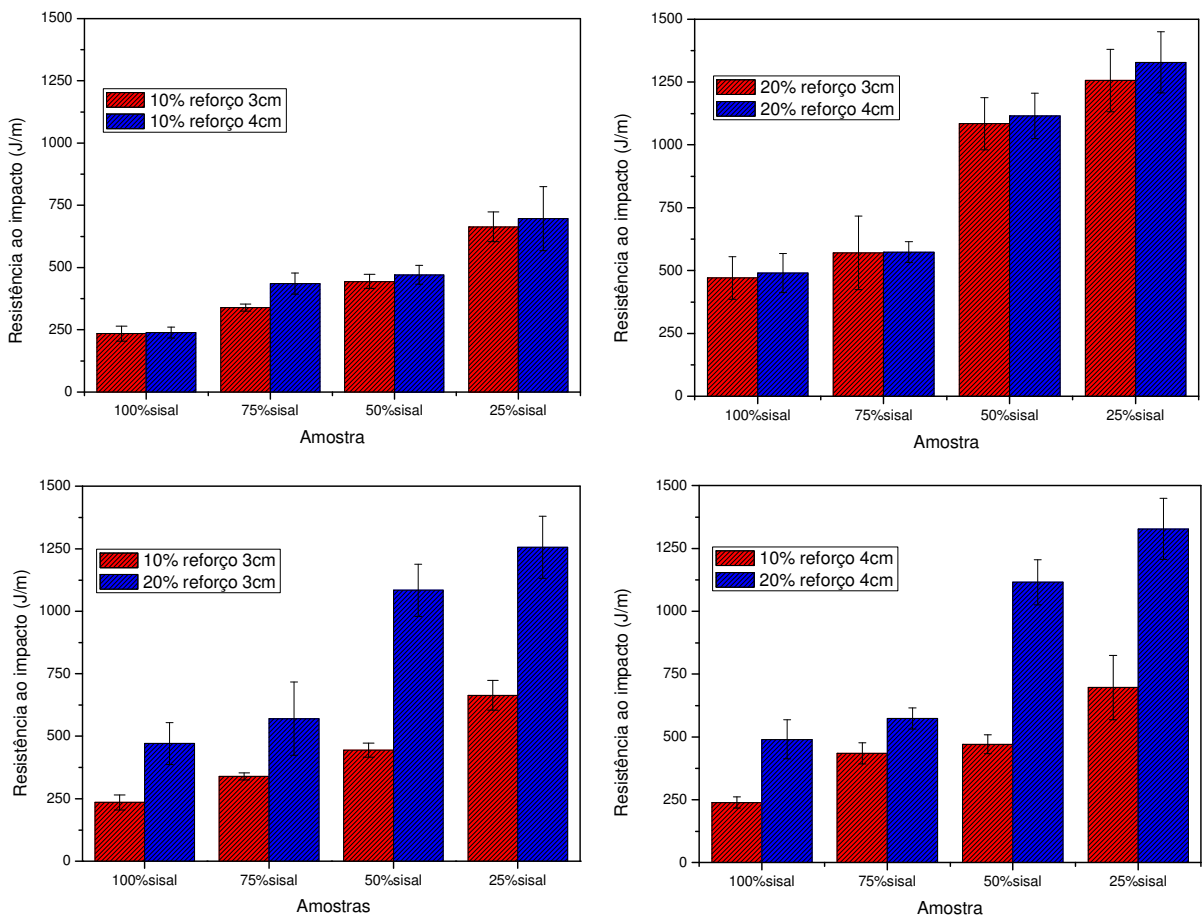


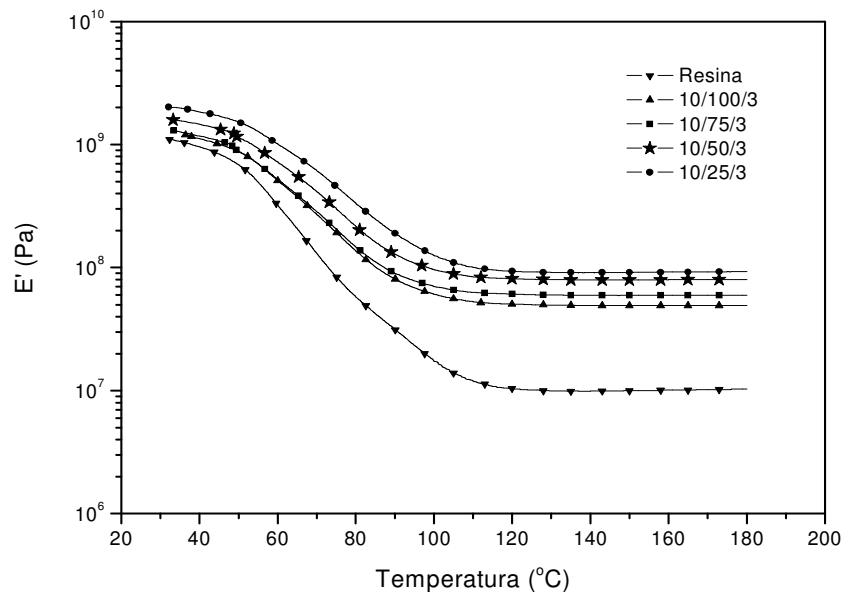
Figura 17 - Dados de resistência ao impacto dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.

4.1.5 – Análise termo dinâmico-mecânica

No ensaio de DMTA foi analisado o módulo de armazenamento, o módulo de perda, a $\tan \delta$, o grau de efetividade do reforço e a largura e altura do pico de $\tan \delta$. A variação do módulo de armazenamento em função da temperatura dos compósitos vidro/sisal é dada nas Figuras 18 e 19. Nota-se um aumento de E' com a incorporação da fibra de vidro em todas as regiões. Isto é provavelmente devido ao aumento da restrição molecular imposta pela fibra de vidro na matriz, o que promove regiões com maiores teores de reforço no compósito [104].

À medida que a temperatura aumenta, E' decresce e então há um declínio acentuado na região vítrea. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da mobilidade molecular das cadeias poliméricas acima da T_g .

Na Figura 18, percebe-se ainda que a queda do módulo na região vítrea é menor quanto maior o efeito do reforço, isto é, a diferença entre os módulos na região vítrea e na região elastomérica é menor em compósitos com maior fração de fibra de vidro, o que indica claramente o efeito do reforço. Também, o máximo de E' foi apresentado pelo compósito contendo 75% de fibra de vidro.



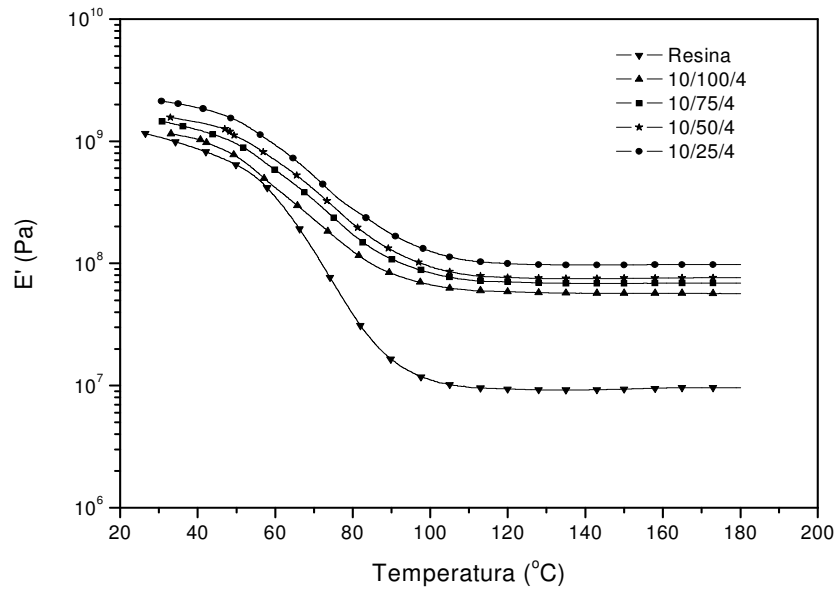


Figura 18 - Dados do módulo de armazenamento dos compósitos vidro/sisal com 10% de reforço total e diferentes tamanhos de fibra.

Pela Figura 19, obteve-se resultados similares, ou seja, a diferença entre os módulos na região vítrea e na região elastomérica é menor em compósitos com maior fração de fibra de vidro, há um aumento gradual no E' com maiores concentrações de fibra de vidro e o máximo de E' ocorre para o compósito contendo 75% de fibra de vidro. Além disso, os valores do módulo de armazenamento para os compósitos com maior fração volumétrica total de reforço se mostraram maiores do que para as amostras com menores valores de reforço.

Maiores quantidades de reforço efetivo tendem a aumentar a restrição imposta na matriz fazendo com que uma maior transferência de tensão às fibras ocorra pela interface. Outro fator que pode provocar esse aumento de E' é a interferência das cadeias vizinhas; uma vez que tem que haver uma maior cooperação molecular para que o processo de relaxação ocorra.

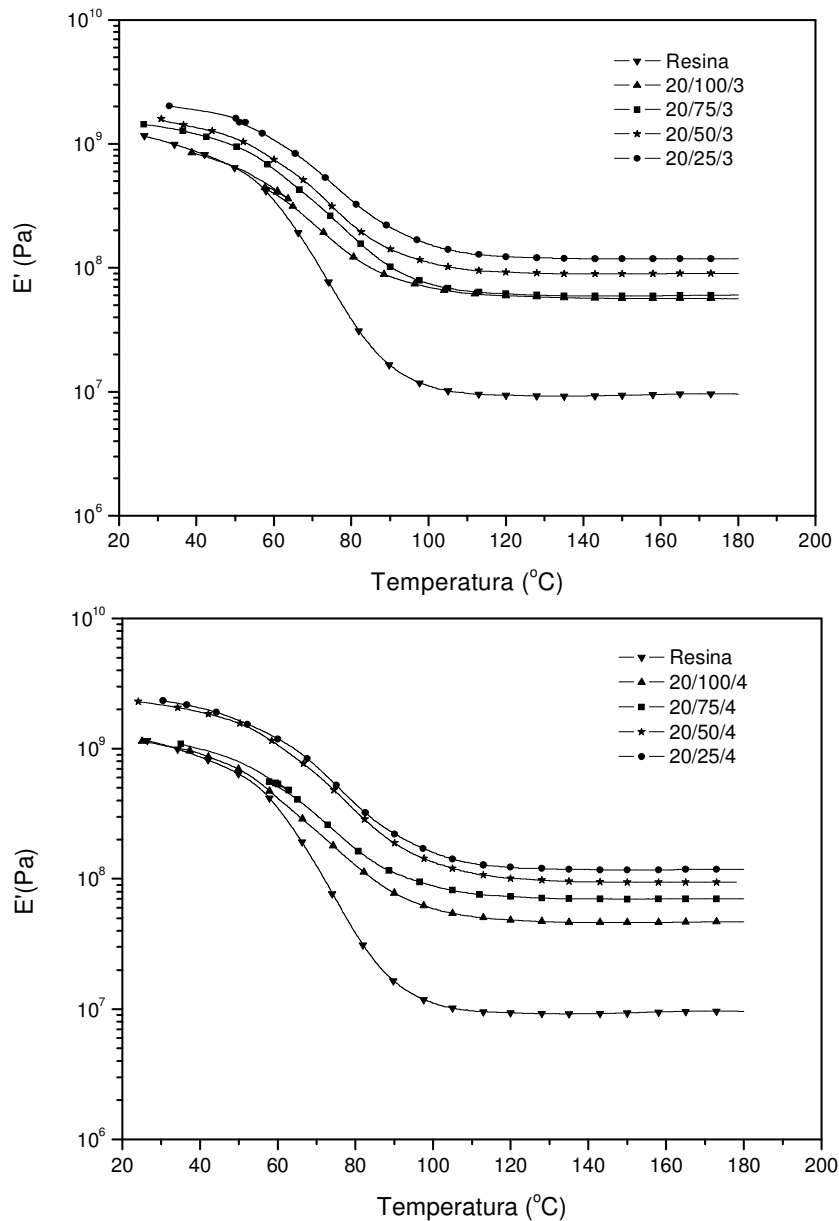


Figura 29 - Dados do módulo de armazenamento dos compósitos vidro/sisal com 20% de reforço total com diferentes tamanhos de fibra.

A efetividade do reforço no módulo dos compósitos pode ser representada pelo parâmetro C , que representa a razão entre os módulos na região vítrea e na região elastomérica do compósito dividido pela razão entre os módulos na região vítrea e na região elastomérica da resina [106]. Os valores dos módulos na região vítrea e elastomérica foram retirados nas temperaturas de 35 e 150°C, respectivamente. Um alto valor de C indica que o reforço é menos efetivo.

Os valores obtidos para os diferentes sistemas na frequência de 1 Hz são dados na Tabela 10. Pode-se ser observar que quanto maior o teor de fibra de vidro, menor o valor de C . Observa-se também que, em geral, quanto maior o volume total de fibras mais efetivo é o reforço, com menores valores de C . Quando a concentração de fibras é menor, a distribuição homogênea das fibras é menos eficiente, levando a regiões mais ricas em matriz e conseqüentemente a falha é facilitada, resultando em maiores valores de C . Com o aumento do teor total de fibra, as fibras vizinhas irão prevenir a propagação de trincas, resultando em menores valores de C .

Tabela 10 - Dados da efetividade do reforço para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra realizados a 1Hz.

Amostra	Parâmetro C	Amostra	Parâmetro C
10/100/3	0,1957	20/100/3	0,1692
10/75/3	0,1618	20/75/3	0,1525
10/50/3	0,1210	20/50/3	0,1075
10/25/3	0,1052	20/25/3	0,0814
10/100/4	0,1749	20/100/4	0,1741
10/75/4	0,1506	20/75/4	0,1548
10/50/4	0,1273	20/50/4	0,1021
10/25/4	0,0990	20/25/4	0,0821

A Figura 20 mostra a variação do módulo de perda em função da temperatura dos compósitos vidro/sisal com 10% de reforço. Observou-se que, com maiores teores de fibra de vidro, aumenta o alargamento e altura do pico do módulo de perda. Este alargamento pode ser atribuído a uma restrição/inibição do processo de relaxação de determinados segmentos de cadeia dos compósitos. Esta restrição/inibição pode ser devido ao aumento da importância de segmentos rígidos na cadeia [106]. Uma vez que a largura da curva de relaxação é caracterizada pelo fator β da equação de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [110, 111], que leva em conta o tempo de relaxação da molécula em função do tempo do experimento, um maior tempo de relaxação resultaria em um valor menor de β , o que implicaria em uma distribuição mais larga da curva, e um valor perto da unidade resultaria em uma distribuição mais estreita dos tempos de relaxação. Este aumento de volume livre provavelmente seria resultado da diminuição dos pontos de reticulação na matriz polimérica, pois haveria um maior espaço não reticulado, localizado entre a fibra e a resina. Também se nota uma

tendência de deslocamento da transição- α para maiores temperaturas com o aumento da fibra de vidro.

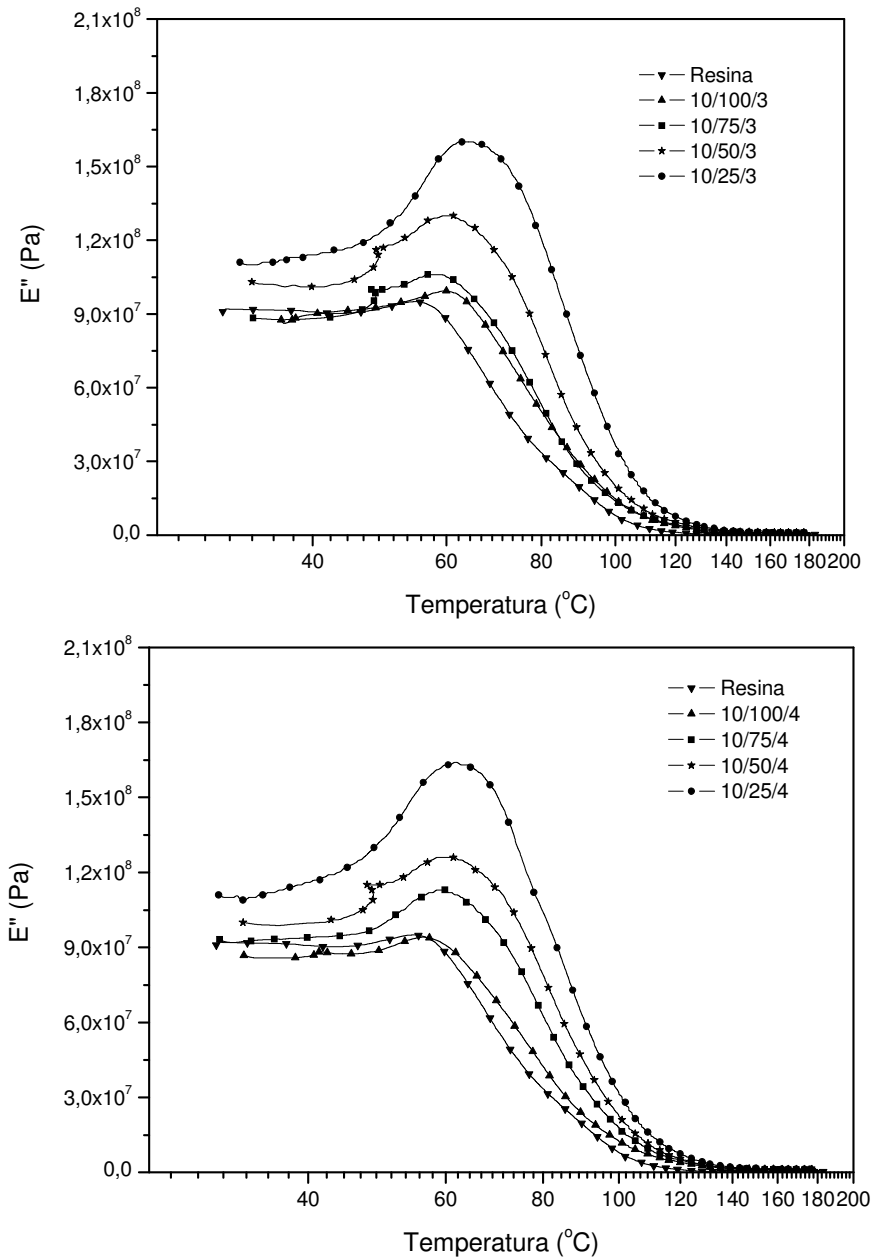


Figura 20 - Dados do módulo de perda para os compósitos vidro/sisal com 10% de reforço total.

Este deslocamento pode ser devido à imobilização dos segmentos das cadeias na interface, uma vez que a transferência de tensões se dá pela mesma. O módulo de perda na região vítrea é maior quanto maior a quantidade de fibra de vidro. O maior módulo nesta

temperatura é devido ao aumento da fricção interna no contorno fibra/matriz que aumenta a dissipação de energia [109].

A Figura 21 mostra a variação do módulo de perda em função da temperatura dos compósitos vidro/sisal com 20% de reforço total. Pela Figura 21, é observado que, com maiores teores de fibra de vidro, aumenta o alargamento e altura do pico do módulo de perda, assim com na Figura 20.

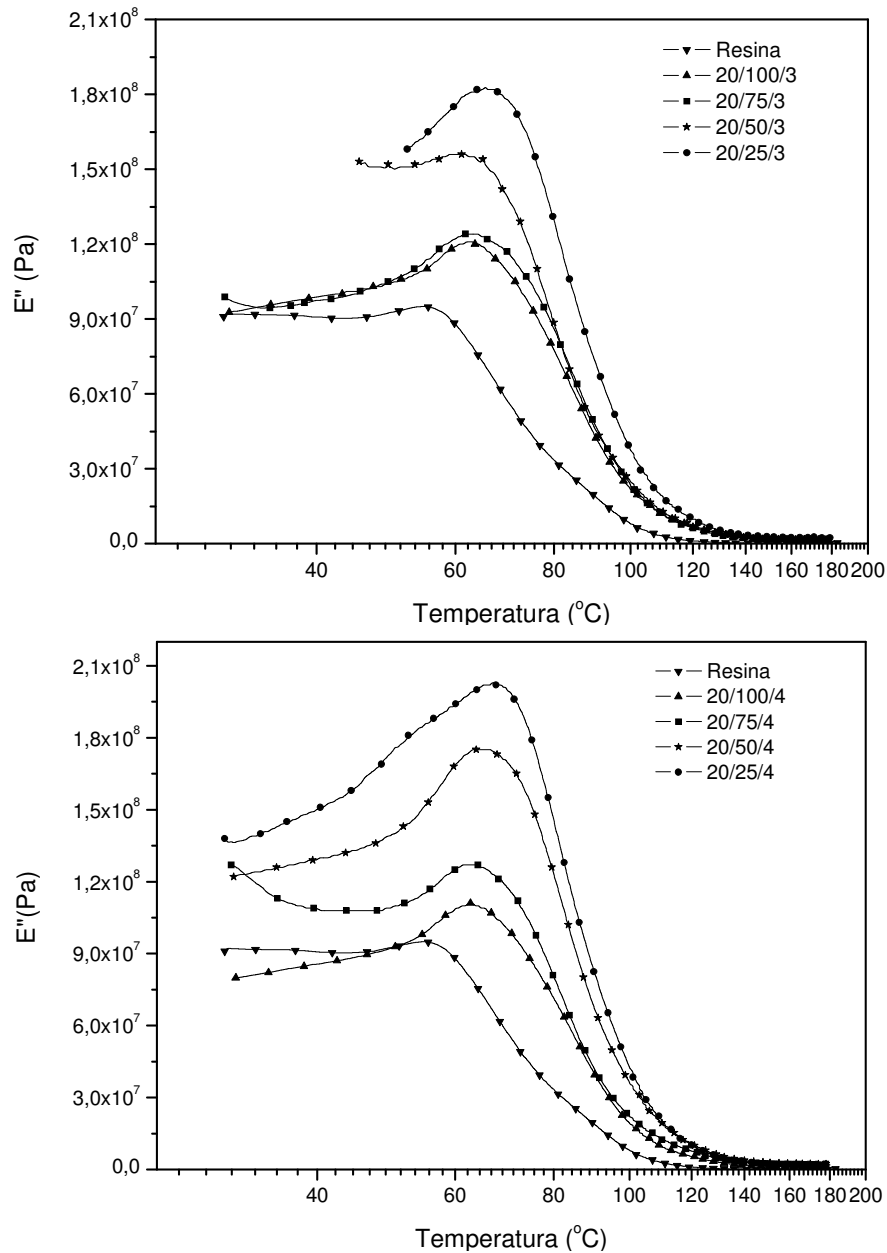


Figura 21 - Dados do módulo de perda para os compósitos vidro/sisal com 20% de reforço total.

O maior volume de reforço total representa um aumento no alargamento e na altura do pico, o que sugere uma maior heterogeneidade dos tempos de relaxação dos compósitos. Esta mobilidade pode proporcionar um aumento da fricção interna no contorno fibra/matriz aumentando a dissipação de energia do compósito.

A razão dos módulos de perda e armazenamento fornece o fator de perda mecânica ou $\tan \delta$, que mede a capacidade do material de converter energia mecânica em calor [111]. O $\tan \delta$ do material fornece um balanço entre a fase elástica e a fase viscosa da estrutura polimérica [112]. Em compósitos, este parâmetro de perda é influenciado pela incorporação, tipo e distribuição das fibras, bem como pela interação fibra/matriz e o teor de vazios [30, 111]. Com o aumento da temperatura, o $\tan \delta$ chega a um máximo na região vítrea e decresce na região elastomérica. Abaixo da T_g , a conversão de energia é baixa porque, nesta região, os segmentos da cadeia estão congelados, as deformações são primariamente elásticas e o deslizamento das moléculas resultantes no fluxo viscoso é baixo. Portanto, grande parte da energia recebida por ciclo não é convertida em calor devido aos altos tempos de relaxação em comparação à escala de tempo do experimento. Também, na região elastomérica, os segmentos das cadeias são livres para se mover resultando em uma conversão de energia mecânica, pois não há resistência ao fluxo [103]. No entanto, na região de transição vítrea, o $\tan \delta$ é alto devido ao início da movimentação Browniana dos segmentos das cadeias moleculares e da relaxação de tensão, mesmo que nem todos os segmentos participem juntos da relaxação [107]. A movimentação Browniana pode ser dita como a movimentação de difusão cooperativa dos segmentos das moléculas da cadeia. A frequência nesta região é comparável a frequência dos movimentos internos do material. Todas as demais amostras apresentaram esta mesma tendência.

As propriedades viscoelásticas de um material variam de acordo com a temperatura e a frequência [96]. Qualquer material quando sujeito a uma tensão constante sob um período de tempo sofre um decréscimo em seu módulo elástico devido ao rearranjo molecular a fim de minimizar a tensão localizada [93]. O $\tan \delta$ de um material muda de acordo com a frequência utilizada, obtendo-se maiores valores quando se utiliza maiores frequências e vice-versa. A variação de $\tan \delta$ com a variação de temperatura e da frequência para a amostra 10/25/4 é dada na Figura 22. A partir desta figura, percebe-se que há um deslocamento da T_g para maiores temperaturas com o aumento da frequência. Isso ocorre, pois, quanto maior a frequência, mais defasada é a resposta do material submetido à tensão, pois o tempo de

relaxação será maior [94]. Todas as demais amostras apresentaram este mesmo comportamento.

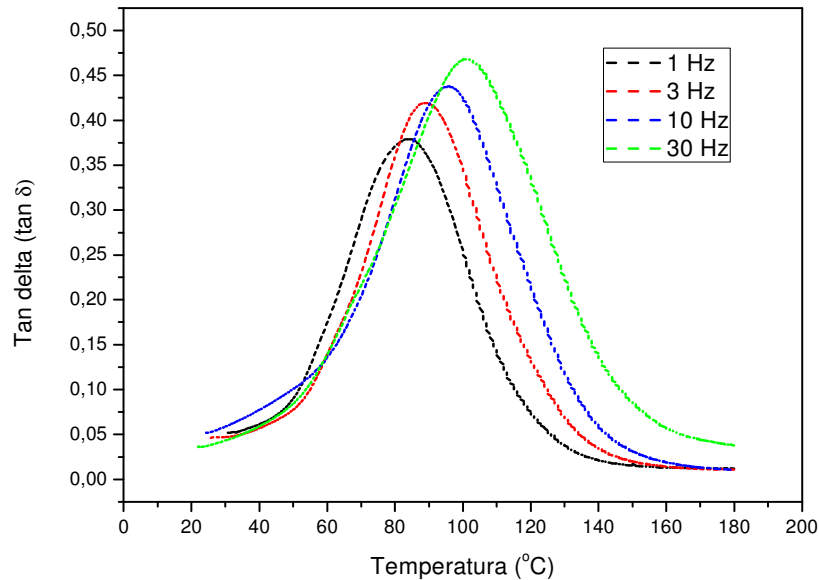


Figura 22 - Dados da variação da frequência para o compósito 10/25/4.

Os valores de T_g obtidos da curva de $\tan \delta$ são dados na Tabela 11. Nota-se que há uma tendência para maiores valores de transição vítrea para as amostras com maiores teores de fibra de vidro. O aumento do volume total de fibra também gera maiores valores de transição- α , ou seja, $\tan \delta$. Estes maiores valores se devem à maior restrição imposta pela fibra de vidro, que desloca a transição para maiores temperaturas [114], devido à diminuição de regiões mais frágeis (sisal) e porque é necessária uma maior contribuição energética para dar início à movimentação segmentar cooperativa [115]. A presença da fibra de vidro de alto módulo reduz a flexibilidade do material introduzindo amarras na mobilidade dos segmentos nas moléculas poliméricas nas temperaturas de relaxação [112].

Tabela 11 - Valores de transição vítrea para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra realizados a 1Hz.

Amostra	T _g (°C)	Amostra	T _g (°C)
Resina	80,1	Resina	80,1
10/100/3	80,8	20/100/3	82,0
10/75/3	82,6	20/75/3	83,2
10/50/3	83,6	20/50/3	84,7
10/25/3	84,9	20/25/3	85,3
10/100/4	79,9	20/100/4	82,2
10/75/4	82,2	20/75/4	83,5
10/50/4	83,2	20/50/4	84,4
10/25/4	85,0	20/25/4	86,1

Os valores da altura do pico na metade da altura são dados na Tabela 12. Pela altura do pico, tem-se uma estimativa da interface do compósito. Uma vez que a energia é dissipada pela interface, quanto mais forte a interface, menor é a dissipação de energia, resultando em uma menor altura do pico. Como as fibras carregam a maior parte da tensão, quanto mais fibra no compósito menor é a parcela de energia dissipada como deformação. Também se pode ter uma idéia da adesão da fibra /matriz pela altura. Uma menor altura representaria uma melhor adesão, pois há restrição aos movimentos moleculares. Os dados da Tabela 12 mostram que quanto maior a fração volumétrica de vidro maior a altura do pico, o que pode representar que a fibra de vidro no compósito está contribuindo para uma flexibilização da interface, levando a uma maior quantidade de matriz por volume. Já que há mais matriz por volume existe mais energia retida na interface, pois há um aumento da área interfacial.

Tabela 12 - Valores da altura do pico para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.

Amostra	Altura do pico	Amostra	Altura do pico
Resina	0,54	Resina	0,54
10/100/3	0,31	20/100/3	0,27
10/75/3	0,31	20/75/3	0,30
10/50/3	0,34	20/50/3	0,35
10/25/3	0,34	20/25/3	0,33
10/100/4	0,28	20/100/4	0,30
10/75/4	0,32	20/75/4	0,28
10/50/4	0,33	20/50/4	0,33
10/25/4	0,34	20/25/4	0,35

Os valores da largura do pico na metade da altura são dados na Tabela 13. A largura do pico na metade da altura representa o processo de relaxação do compósito e tende a aumentar com o aumento da fibra de vidro. Quanto maior a largura, mais heterogêneo é o sistema e maior é a inibição ao processo de relaxação, ou seja, este alargamento pode ser atribuído a uma restrição/inibição do processo de relaxação de determinados segmentos de cadeia dos compósitos o que leva a uma distribuição mais larga do pico.

Tabela 13 - Dados da largura do pico na metade da altura para os compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra.

Amostra	Largura do pico na metade da altura	Amostra	Largura do pico na metade da altura
Resina	13,20	Resina	13,20
10/100/3	9,41	20/100/3	9,18
10/75/3	8,98	20/75/3	9,01
10/50/3	9,42	20/50/3	9,30
10/25/3	9,45	20/25/3	9,30
10/100/4	8,91	20/100/4	10,03
10/75/4	9,10	20/75/4	10,47
10/50/4	9,29	20/50/4	9,90
10/25/4	9,39	20/25/4	10,56

Os valores de energia de ativação foram determinados segundo Martínez-Hernandez [105] e são dados na Tabela 14. A energia de ativação na transição- α fornece uma estimativa da energia necessária para dar início ao movimento molecular de determinados números de segmentos (1 a 6 átomos de C) na cadeia principal [94]. Quanto maior o grau de reforço no compósito, mais energia é necessária para o início desta movimentação. Os valores de energia de ativação estão de acordo com o módulo de armazenamento onde maiores valores indicam uma maior interação fibra/matriz. Percebe-se pela Tabela 14 que quanto maior a fração volumétrica e de vidro nos compósitos maiores são os valores de energia de ativação. Isso se deve ao fato da restrição imposta pela maior quantidade de fração volumétrica total e pela rigidez da fibra de vidro. Para a resina foi obtido altos valores de energia de ativação em comparação aos demais compósitos devido à maior reticulação em relação aos demais.

Tabela 14 - Valores da energia de ativação dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra realizados a 1Hz..

Amostra	Energia de ativação (E_a)	Coefficiente de correlação do ajuste	Amostra	Energia de ativação (E_a)	Coefficiente de correlação do ajuste
Resina	248,91	0,974	Resina	248,91	0,974
10/100/3	176,89	0,990	20/100/3	201,59	0,968
10/75/3	223,87	0,996	20/75/3	238,43	0,974
10/50/3	234,79	0,998	20/50/3	243,03	0,996
10/25/3	237,59	0,991	20/25/3	254,30	0,994
10/100/4	161,75	0,939	20/100/4	205,57	0,955
10/75/4	217,55	0,994	20/75/4	235,43	0,934
10/50/4	231,46	0,998	20/50/4	246,01	0,986
10/25/4	235,63	0,999	20/25/4	260,52	0,952

O fator de adesão é proveniente do “*damping*” mecânico ($\tan \delta$) do compósito em função do teor de reforço e da temperatura. Dados do fator de adesão na T_g (A) foram calculados baseados em Correa et. al. [107] e estão dispostos na Tabela 15. Uma interação maior entre fibra e matriz na interface tende a reduzir a mobilidade na vizinhança da superfície da fibra comparada à matriz. Sendo assim, tende-se a uma redução do *damping* da interface e do fator de adesão devido ao maior grau de interação ou adesão entre as fases. Pela Tabela 15, percebe-se que com o aumento da fração volumétrica de vidro nos compósitos há um aumento do valor de A . Nota-se também um aumento deste valor para maiores teores de volume de fibra. Segundo Giraldi [116], isto deve-se ao fato do aumento da mobilidade molecular, provavelmente devido à diminuição do nível de adesão interfacial fibra/matriz.

Os resultados obtidos não seguem a tendência dos valores resultados por Correa et. al. [107], o que sugere que a dissipação de energia não está associada somente com a adesão fibra/matriz para compósitos híbridos, portanto a equação proposta não é aplicável para este sistema.

Tabela 15 - Dados do fator de adesão na T_g dos compósitos vidro/sisal em função do teor de reforço e comprimento de fibra realizados a 1Hz.

Amostra	A	Amostra	A
10/100/3	0,121	20/100/3	0,280
10/75/3	0,146	20/75/3	0,298
10/50/3	0,160	20/50/3	0,322
10/25/3	0,180	20/25/3	0,331

10/100/4	0,108	20/100/4	0,283
10/75/4	0,140	20/75/4	0,303
10/50/4	0,154	20/50/4	0,317
10/25/4	0,179	20/25/4	0,344

5 – CONCLUSÕES

Os resultados de densidade obtidos mostram que, quanto maior a fração volumétrica de vidro e do volume total de reforço nos compósitos, maior a densidade dos compósitos devido à maior densidade da fibra de vidro em relação ao sisal ou à resina poliéster.

A análise de flexão mostrou uma tendência de aumento para maiores teores de fibra de vidro e volume total de reforço nos compósitos para as propriedades analisadas (módulo de elasticidade, resistência à flexão e alongamento na ruptura). O aumento nas duas primeiras propriedades analisadas se deve a maior rigidez da fibra de vidro e, a tendência ao aumento no alongamento na ruptura se deve provavelmente à maior mobilidade na interface com maiores concentrações de fibra de vidro.

A análise de tração mostrou uma tendência a maiores teores de fibra de vidro e volume total de reforço nos compósitos para as propriedades analisadas (módulo de elasticidade, resistência à flexão e alongamento na ruptura). A tendência de aumento nas duas primeiras propriedades analisadas se deve a maior rigidez da fibra de vidro e, a tendência ao aumento no alongamento na ruptura se deve provavelmente à maior dissipação de energia na interface com maiores concentrações de fibra de vidro. Com os resultados de resistência ao impacto nota-se, também, um aumento para maiores frações volumétricas de vidro e do volume total de reforço. Isso é devido à dissipação de energia na interface fibra de vidro/matriz que é melhor que a fibra de sisal/matriz.

Pelas análises de DMTA, nota-se um aumento de E' com o a incorporação da fibra de vidro em praticamente todas as regiões. Isto é provavelmente devido ao aumento da restrição imposta na matriz pela fibra de vidro, o qual permite um maior grau de transferência de tensão através da interface matriz/reforço. Também, quanto maior a quantidade de fibra de vidro e maior a concentração total de fibras, menor o coeficiente de efetividade do reforço, pois as fibras vizinhas irão prevenir a propagação de trincas.

Foi observado que, com maiores teores de fibra de vidro, aumenta o alargamento e altura do pico do módulo de perda. Este alargamento pode ser atribuído a uma restrição/inibição do processo de relaxação de determinados segmentos de cadeia dos compósitos junto a altura do pico se refere à mobilidade na interface. Além disso a temperatura de transição vítrea é deslocada para maiores temperaturas com maiores teores de fibra de vidro devido à restrição imposta por esta fibra.

Com o aumento da frequência, há um deslocamento da T_g devido a maiores tempos de relaxação da molécula, necessitando de uma maior contribuição energética para dar início à movimentação segmental. A largura do pico na metade da altura representa o processo de relaxação do compósito e tende a aumentar com o aumento do teor de fibra de vidro. Quanto maior a largura, mais heterogêneo é o sistema e maior é a inibição ao processo de relaxação, ou seja, este alargamento pode ser atribuído a uma restrição/inibição do processo de relaxação de determinados segmentos de cadeia dos compósitos o que leva a uma distribuição mais larga do pico.

Percebe-se que quanto maior a fração volumétrica total e de vidro nos compósitos maiores os valores de energia de ativação. Isso se deve à maior restrição imposta em função da fase mais rígida a fibra de vidro. O fator de adesão (A) é proveniente do “*damping*” mecânico ($\tan \delta$) do compósito em função do teor de reforço e da temperatura, aumentou com o aumento da fração volumétrica de vidro nos compósitos. Nota-se também um aumento de A para maiores teores de volume de fibra, o que sugere que a dissipação de energia não está associada somente com a adesão fibra/matriz para compósitos híbridos.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo sobre a cinética de cura do sistema reforço/resina estudado nesta dissertação, através de análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para avaliar a condição ótima de processamento.

Avaliação da influência da temperatura de cura nas propriedades dos compósitos utilizando sensores de temperatura, com a interface de aquisição de dados entre molde e computador.

Ampliar o estudo com a técnica DMTA nos compósitos realizando:

- avaliação do tempo de relaxação da molécula em função da temperatura;
- verificação do número de unidades estruturais por região de rearranjo cooperativo e da densidade de ligações cruzadas para o conhecimento da modificação estrutural dos compósitos em função de diferentes volumes e tipos de fibras;
- estudo da influência do tipo de reforço sobre as propriedades físicas (relaxação dielétrica) dos compósitos utilizando o modelo de KWW (Kohlrausch-Williams-Watts).

7 – BIBLIOGRAFIA

1. SAPUAN, S. M.; MALEQUE, M. A. Design and fabrication of natural woven fabric reinforced epoxy composite for household telephone stand. **Materials and Design**, v. 26, p. 65-71, 2005.
2. JOSHI, S. V.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, p. 371-376, 2004.
3. POU, J.; BOUTINGUIZA, M. QUINTERO, F.; LUSQUINOS, F. SOTO, R. PEREZ-AMOR, M. Comparative study of the cutting of car interior trim panels reinforced by natural fibers. **Journal of Laser Applications**, v.13, p.90-95, 2001.
4. BROSIUS, D. Natural fiber composites slowly take root. **Composites Technology**, p.32-37, fev. 2006.
5. IGEA – Instituto gaúcho de estudos automotivos. **Revista Painel Automotivo**. Porto Alegre, ano 8, n. 58, junho 2006.
6. CICALA, G.; CRISTALDI, G.; RECCA, G.; ZIEGMANN, G.; EL-SABBAGH, A.; DICKERT, M. Properties and performances of various hybrid glass/natural fibre composites for curved pipes. **Materials and Design**, v. 30, p. 2538-2542, 2009.
7. ATHIJAYANAMI, A.; THIRUCHITRAMBALAM, M.; NATARAJAN, U.; PAZHANIREL, B. Effect of moisture absorption on the mechanical properties of randomly oriented natural fibres/polyester hybrid composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 517, p. 344-352, 2009.
8. VILLAY, V.; MARIATTI, M.; MAT TAIB, R.; MITSUGU TODO. Effect of fiber surface treatment and fiber loading on the properties of bagasse fiber-reinforced unsaturated polyester composites. **Composite Science and Technology**, v. 68, p. 631-638, 2008.
9. GASSAN, J., REIHAMANE, S., BLEDZKI, A. K. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, p. 1329-1336, 1996.
10. KUNANOPPARAT, T.; MENUT, P.; MOREL, M.; GUILBERT, S. Plasticized wheat gluten reinforcement with natural fibers: Effect of thermal treatment on the fiber/matrix

adhesion. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 1787-1792, 2008.

11. KNOWLES, J. C., BROCCINI, S., ROOPA, R. L. Effect of glass composition on the degradation and ion release characteristics of phosphate glass – polycaprolactone composites. **Biomaterials**, v. 26, p. 2209-2218, 2005.

12. SGRICCIA, N.; HAWLEY, M. C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 1632-1637, 2008.

13. AMOR, I. B.; REKIK, H.; KADDAMI, H.; RAIHANI, M.; AROUS, M.; KALLEL, A. Studies of dielectric relaxation in natural fiber-polymer composites. **Journal of Electrostatics**, v. 67, p. 558-565, 2009.

14. WINDLE, A. H., KINLOCH, I. A., LI, Q., MOISALA, A., Thermal and electrical conductivity for single-and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 1285-1288, 2005.

15. CRUZ, M. E., MATT, C. F., Enhancement of the thermal conductivity of composites reinforced with anisotropic short fibers. **Journal of Enhanced Heat Transfer**, v. 13, p. 17-38, 2006.

16. PSARRAS, G. C., Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, p. 1545-1553, 2006.

17. MI, Y., GUO, Q., CHEN, X., Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: A study of the mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, p. 1891-1899, 1998.

18. CARVALHO, L. H., CAVALCANTI, W., Propriedades mecânicas de tração de compósitos poliéster/tecidos híbridos sisal/vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 33-37, 2006.

19. FROLLINI, E., TRINDADE, W. T., PAIVA, J. M. F. Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros**, v. 9, p. 1-9, 1999.

20. REUßMANN, T., MIECK, K. P., NECHWATAL, A. Developments in the characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibers for composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1273-1279, 2003.

21. SANGTHONG, S.; PONGPRAYOON, T.; YANUMET, N. Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, p. 687-694, 2009.
22. SHELDON, R. P. **Composite Polymeric Materials**. Applied Science Publishers. London and New York, 1982.
23. MAZUMDAR, S. K. **Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering**. CRC Press LLC, 2002.
24. SHANKS, R. A., OUJAI, S. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 327-335, 2005.
25. WOOL, R. P., DWEIB, M. A., O'DONNELL, A. Natural fiber composites with plant oil-based resin. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 1135-1145, 2004.
26. FUKUDA, T., MAEKAWA, Z., FUJII, T. **Advances in Fiber Composite Materials**. Elsevier. Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1994.
27. SABU, T., KURUVILLA, J., ZACHARIAH, O., NEELAKANTAN, N. R., MARIES, I. A study of the mechanical properties of randomly oriented short banana and sisal hybrid fiber reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 1699-1709, 2005.
28. ARAUJO, C. R., MOTHE, C. G. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 274-278, 2004.
29. NGUYEN, T. H., PIERRE, C., LAURENCE, C., FAUR, C., RIO, S., PHAN, N. H. production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**, v. 44, p. 2569-2577, 2006.
30. NAM, J., LEE, K. J., JANG J., LEE, N. J., LEE, G. W. W. Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 9-16, 2002.
31. FINKLER, M., NUNES, R. C. R., ZATTERA, A. J., ZENI, M. Incorporation of waste textile fabric in high density polyethylene matrix. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 22, p. 185-194, 2006.

32. D'ALMEIDA, J. R. M., BARRETO, D. W., CALADO, V., D'ALMEIDA, A. L. F. S. Acetilação da fibra de bucha (*luffa cylindrica*). **Polímeros : Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 59-62, 2005.
33. CEPUS, E., FERNLUND, G., GRENESTEDT, J., WONDERLY, C. Comparison of mechanical properties of glass fiber/vinyl ester and carbon fiber/vinyl ester composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 36, p. 417-426, 2005.
34. ANSELL, M. P., MWAIKAMBO, L. Y., The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 272, p. 108-116, 2000.
35. GARTON, A. **Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces**. Hanser Publishers. Munich-Vienna-New York-Barcelona, 1992.
36. NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais – Ciência e tecnologia**. Editora Edgard Blücher. São Paulo, 2006.
37. OLABISI, O. ROBESON, L. M., SHAV, M. T. **Polymer-Polymer Miscibility**. Academic Press. London, 1979.
38. D'ALMEIDA, J. R. M., BARRETO, D. W., CALADO, V., D'ALMEIDA, A. L. F. S. Flexural mechanical behavior of sponge gourd – resin matrix composites as a function of fiber's surface treatment. **6th Internacional Symposium on Natural Polymers and Composites**.
39. CARVALHO, L. H., FONSECA, V. M., NÓBREGA, M. M. S. Uso de fibras de caroá e macambira em compósitos de matriz polimérica. **8^o Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 1231-1232,
40. FIBRAS ARTIFICIAIS E SINTÉTICAS. Disponível em: <http://federativo.bndes.gov.br/conhecimento/relato/fibras.pdf>. Acesso em 15 de ago. de 2007.
41. WAMBUA, P., IVENS, J., VERPOEST, I. Natural fibers: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1259-1264, 2003.
42. SREEKUMAR, P. A., JOSEPH, K., UNNIKRISHNAN, G., THOMAS, S. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 453-461, 2007.

43. MISHRA, S., MOHANTY, A. K., DRZAL, L. T., MISRA, M., PARIJA, S., NAYAK, S. K., TRIPATHY, S. S. Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1377-1385, 2003.
44. AZIZ, S. H.; ANSELL, M. P., CLARKE, S. J.; PANTENY, S. R. Modified polyester resins for natural fibre composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 525-535, 2005.
45. VAUGHAN, D. J. Fiberglass reinforcement. **Handbook of Composites**, 131-155, 1998.
46. BARRERA, E. V., KHABASHESKU, V. N., LOZANO, K., CRANE, R., IMAM, A. ZHU, J. Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 1509-1517, 2007.
47. KOTHARI, V. K. **Manufactured Fibre Technology**. Chapman and Hall. London, 1997.
48. ¿POR QUÉ NATURALES? Disponível em: <http://www.naturalfibres2009.org/es/aifn/index.html>. Acesso em 15 de junho de 2009.
49. FROLLINI, E., CASTELLAN, A., RAZARA, A. T., MEGIATTO, J. D., HOAREAU, W., TRINDADE, W. G. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: Properties of fibers and composites. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2485-2496, 2005.
50. BRAUN, I., LEÃO, A. L., HISCHIER, R., ZAH, R. Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, p. 1032-1040, 2007.
51. SCHUH, T. G. **Renewable materials for automotive applications**. Disponível em: <http://www.ienica.net/fibresseminar/schuh.pdf> Acesso em: 20 de agosto de 2007.
52. FROLLINI, E., PAIVA, J. M. F. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: Thermal analyses of fibers and composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, p. 405-417, 2006.
53. MISRA, M., MOHANTY, A. K. Studies on jute composites – a literature review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 34, p. 729-792, 1995.

-
54. KHALIL, H. P. S., HILL, C. A. S. Effect of fiber treatments on mechanical properties of coir or oil palm fiber reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, p. 1685-1697, 2000.
55. KHALIL, H. P. S., HILL, C. A. S. Effect of environmental exposure upon the mechanical properties of coir or oil palm fiber reinforced composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 1322-1330, 2000.
56. WOOL, R. P., DWEIB, M. A., O'DONNELL, A. Natural fiber composites with plant oil-based resin. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 1135-1145, 2004.
57. GASSAN, J., BLEDZKI, A. K. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in polymer Science**, v. 24, p.221-274, 1999.
58. ANSELL, M. P., MWASIKAMBO, L. Y. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.84, p. 2222-2234, 2002.
59. GASSAN, J. A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of natural fibre composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, p. 369-374, 2002.
60. EVANS, W. J., CROSKY, A., RUYS, D. Natural bast fibre structure. **International Journal of materials and Product Technology**, v. 17, p. 2-10, 2002.
61. KIEKENS, P., VELDE, K. V. Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites. **Composite Structures**, v. 54, p. 355-360, 2001.
62. FARRENT, J. W., BRUCE, D. M., HOBSON, R. N., HEPWORTH, D. G. The use of unretted hemp fibre in composite manufacture. **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 31, p. 1279-1283, 2000.
63. DRZAL, L. T., MISRA, M., MOHANTY, A. K. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. **Composite Interfaces**, v. 8, p. 313-343, 2001.
64. MISRA, M., DRZAL, L. T., MOHANTY, A. K. Engineered natural fiber reinforced polypropylene composites: influence of surface modifications and novel powder impregnation processing. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 16, p. 999-1015, 2002.

65. CARACHI, J. C., SARTOR, S. M., LEÃO, A. Natural fibers based composites – technical and social issues. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 448, p. 161-177, 2006.
66. LI, Y.; YE, L., MAI, Y. W., Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 2037-2055, 2000.
67. SISALÂNDIA. **Sisal**. Disponível em: <http://sisalandia.sites.uol.com.br>. Acesso em: 3 de julho de 2009.
68. SEO, D. W., KIM, H. J. Effect of water absorption fatigue on mechanical properties of sisal textile-reinforced composites. **International Journal of Fatigue**, v. 28, p. 1307-1314, 2006.
69. THOMAS, S., PAVITHRAN, C., MATHEW G., PRADEEP, P. KALAPRASAD, G. Thermal conductivity and thermal diffusivity analyses of low-density polyethylene composites reinforced with sisal, glass and intimately mixed sisal/glass fibres. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 2967-2977, 2000.
70. THOMAS, S., JOSEPH, K., JOSEPH, P. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fibre-reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 59, p. 1625-1640, 1999.
71. ARTHUR, J. C., Cellulose, graft copolymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Wiley. New York, 1985.
72. DANIEL, J. R. Cellulose, structure and properties. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Wiley. New York, 1985.
73. MARCOVICH, N. E., REBOREDO, M. M., ARANGUREN, M. I. Modified woodflour as thermoset fillers II. **Thermochimica Acta**, v. 372, p. 45-47, 2001.
74. REFORÇOS. Disponível em: <http://www.scribd.com/doc/14693208/reforços>. Acesso em 15 de junho de 2008.
75. GASSAN, J., REIHMANE, S. BLEDZKI, A. K. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fibers composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, p. 1329-1336, 1996.
76. NAIDU, S.V; REDDY, G. V.; RANI, T. S.; SUBHA, M. C. S. Compressive, chemical resistance, and thermal studies on kapok/sisal fabrics polyester composites. **Journal of**

Reinforced plastics and Composites, disponível on-line em 16 de junho de 2008 com doi:10.1177/0731684408089535.

77. JOHN, K.; NAIDU, S. V. Effect of fiber content and fiber treatment on flexural properties of sisal fiber/glass fiber hybrid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.23, p. 1601-1605, 2004.

78. JOHN, K.; NAIDU, S. V. Tensile properties of unsaturated polyester-based sisal fiber-glass fiber hybrid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.23, p. 1815-1819, 2004.

79. AMICO, S. C.; ANGRIZANI, C. C.; DRUMMOND, M. L. Evaluation of glass/sisal hybrid composites via flexural and short-beam testing. **International Conference on Advanced Materials and Composites**, 950-955, 2007.

80. CARVALHO, A. **Cura e Pós-cura de Resinas Poliéster e Viniléster**. Reichold. Belo Horizonte, 2002.

81. RUDD et al. **Liquid Molding Technologies**. Woodhead publishing. England, 1997.

82. SCHRANK, C., SCHWARZ, B., MAYERHOFER, K., NEUBAUER, E. Influence of thermal treatment on the adhesion of copper coatings on carbon substrates. **Vacuum: Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology**, v. 80, p. 122-127, 2005.

83. FROLLINI, E., CASTELLAN, A., SIEGMUND, B., TRINDADE, W. G., HOAREAU, W. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 567-576, 2004.

84. MOTHE, C. G., PERLAZA, L. C., ARAUJO, C. R. Thermal properties of commercial and castor oil polyurethane composites with curaua fiber. **Natural Polymers and Composites**, v. 4, p. 547-550, 2002.

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

86. ADVANI, S. G., STADFELD, H. C., SOZER, E. M., ESTRADA, G., SIMACEK, P., DON, R. C., HSIAO, K. T., LAWRENCE, J. M. An approach to couple mold design and on-line control to manufacture complex composite parts by resin transfer molding. **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, p. 981-990, 2002.

87. SOZER, E. M., KAYNAR, A., DANISMAN, M., TUNCOL, G. Constraints on monitoring resin flow in the resin transfer molding (RTM) process by using thermocouple sensors. **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 1363-1386, 2007.
88. LEE, D. G., KIM, P. K. Surface quality and shrinkage of the composite bus housing panel manufactured by RTM. **Composite Structures**, v. 57, p. 211-220, 2002.
89. WEI, K. H., LEE, C. L. Effect of material and process variables on the performance of resin-transfer-molded epoxy fabric composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 2149-2155, 1999.
90. MORGAN, R. J., LARIVE, D. E., CHAN, A. W. Anisotropic permeability of fiber performs: Constant flow rate measurement. **Journal of Composite Materials**, v. 27, p. 996-1008, 1993.
91. TÖPKER, J., HEIDE, J. S., SCHAMACHTENBERG, E. Application of ultrasonics for the process control of Resin Transfer Moulding (RTM). **Polymer Testing**, v. 24, p. 330-338, 2005.
92. KRAWCZAK, P., BINETRUY, C., GOURICHON, B. Experimental investigation of high fiber tow count fabric insaturation during RTM. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 976-982, 2006.
93. CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Editora Artliber, p. 263-284, 2004.
94. COWIE, J. M. G. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**, Intertext books, p. 237-240, 1973.
95. HIEMENS, P. C. **Polymer Chemistry: The Basic Concepts**, Marcel Deckker Inc., p.173-174 1984.
96. FELISBERTI, M. I., CASSU, S. N. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, p. 255-263, 2005.
97. FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers**, Wiley, Nova York, 1980.
98. GARWE, F., SCHRTER, K., BEINER, M., LOCKWENZ. H., SCHNALS, A., DONTHE, E. Influence of cooperative α dynamics on local β relaxation during the development

- of the dynamic glass transition in poly (*n*-alkyl methacrylate)s. **Macromolecules**, v.29, p. 247-253, 1996.
99. AKLONIS, J. J.; MacKNIGHT, W. J.; SHEN, M. **Introduction to polymer Viscoelasticity**, Wiley-Interscience, 1972.
100. CHERIAN, A. B.; VARGHESE, L. A.; THACIL, E. T. Epoxy-modified, unsaturated polyester hybrid networks. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 1460-1469, 2007.
101. MALLARINO, S.; CHAILAN, J. F.; VERNET, J. L. Glass fibre sizing effect on dynamic mechanical properties of cyanate ester composites. I. Single frequency investigations. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1804-1811, 2005.
102. POTHAN, L. A.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 283-293, 2003.
103. POTHAN, L. A., THOMAS, S., GROENINCKX, G. The role of fibre/matrix interactions on the dynamic mechanical properties of chemically modified banana fibre/polyester composites. **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, p.1260-1268, 2006.
104. GU, H. Dynamic mechanical analysis of the seawater treated glass/polyester composites. **Materials and Design**, v. 30, p. 2774-2777, 2009.
105. MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A. L.; VELASCO-SANTOS, C.; De-ICAZA, M.; CASTAÑO, V. M. Dynamical-mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers. **Composites part B: Engineering**, v. 38, p. 405-410, 2007.
106. HAMEED, N.; SREEKUMAR, P. A.; FRANCIS, B.; YANG, W.; THOMAS, S. Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 2422-2432, 2007.
107. CORREA, C. A.; RAZZINO, C. A.; HAGE, E. JR. Role of maleated coupling agents on the interface adhesion of polypropylene-wood composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 20, p. 323-339, 2007.

108. CRAY VALLEY. Disponível em: <http://crayvalley.com.br/produtos/resina/boletins/7001-041.php>. Acesso em 20 de maio de 2008.
109. VIEIRA, A. B. C. **Avaliação de métodos de fabricação de mantas híbridas de fibras curtas de vidro e sisal em compósitos poliméricos**. Dissertação – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.
110. QAZVINI, N. T.; MOHAMMADI, N. Dynamic mechanical analysis of segmental relaxation in unsaturated polyester resin networks: effect of styrene content. **Polymer**, v.46, p. 9088-9096, 2005.
111. ALVEZ, N. M.; RIBELLEZ, G.; TEJEDOR, G. MANO, F. Viscoelastic behavior of poly(methyl methacrylate) networks with different cross-linking degrees. **Macromolecules**, v. 37, p. 3735-3744, 2004.
112. JOSEPH, P. V.; MATHEW, G.; JOSEPH, K.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, p. 275-290, 2003.
113. PATEL, V. A.; PARSANIA, P. H. Preparation and physic-chemical study of glass-sisal (treated-untreated) hybrid composites of bisphenol-C based mixed epoxy-phenolic resins. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, online first, published on November 27, 2008 as doi: 10.1177/0731684408095052.
114. BERZOSA, A. E.; RIBELLES, J. L. G.; KRIPOTOU, S. PISSIS, P. Relaxation spectrum of polymer networks formed from butyl acrylate methyl methacrylate monomeric units. **Macromolecules**, v. 37, p. 6472-6479, 2004.
115. KAHLE, S.; KORUS, J.; HEMPEL, E.; UNGER, R.; HRING, S.; SCHRTER, K.; DONT, E. Glass-transition cooperativity onset in a series of random copolymers poly(*n*-butyl methacrylate-stat-styrene). **Macromolecules**, v. 30, p. 7214-7223, 1997.
116. GIRALDI, A. L. F.; JESUS, R. C.; MEI, L. H. J. The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162, p. 90-95, 2005.