

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Efeito dos tratamentos de silanização e acetilação em fibras de *Luffa cylindrica* para  
aplicação em compósitos

**EDUARDA CHIABAI RODRIGUES DE MELO**

ALEGRE, ES

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Efeito dos tratamentos de silanização e acetilação em fibras de *Luffa cylindrica* para  
aplicação em compósitos

**EDUARDA CHIABAI RODRIGUES DE MELO**

ALEGRE, ES

2023

**Eduarda Chiabai Rodrigues de Melo**

Efeito dos tratamentos de silanização e acetilação em fibras de *Luffa cylindrica* para aplicação em compósitos

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Michel Picanço Oliveira

Coorientador: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Verônica Scarpini Cândido

ALEGRE, ES

Fevereiro de 2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

M528           Melo, Eduarda Chiabai Rodrigues de, 1997-  
m                MelEfeito dos tratamentos de silanização e acetilação em fibras  
                  de Luffa cylindrica para aplicação em compósitos / Eduarda  
                  Chiabai Rodrigues de Melo. - 2023.  
                  85 f. : il.

                  Orientador: Michel Picanço Oliveira.  
                  Coorientadora: Verônica Scarpini Cândido.  
                  Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -  
                  Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências  
                  Agrárias e Engenharias.

                  1. Luffa cylindrica. 2. Compósitos. 3. Fibras vegetais. I.  
                  Oliveira, Michel Picanço. II. Cândido, Verônica Scarpini. III.  
                  Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências  
                  Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 66.0

---

Efeito dos tratamentos de silanização e acetilação em fibras de *Luffa cylindrica*  
para aplicação em compósitos

**Eduarda Chiabai Rodrigues de Melo**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Examinado em 15 de fevereiro de 2023

---

Prof. Dr. Michel Picanço Oliveira  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Verônica Scarpini Cândido  
Universidade Federal do Pará

---

Prof. Dr. Jordão Cabral Moulin  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Sérgio Neves Monteiro  
Instituto Militar de Engenharia



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
MICHEL PICANCO OLIVEIRA - SIAPE 2423456  
Departamento de Ciências Florestais e da Madeira - DCFM/CCAE  
Em 06/04/2023 às 10:01

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/685953?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
JORDAO CABRAL MOULIN - SIAPE 3089587  
Departamento de Ciências Florestais e da Madeira - DCFM/CCAE  
Em 06/04/2023 às 11:15

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/686074?tipoArquivo=O>

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai, Roberio Rodrigues de Melo (*in memoriam*), que lá de cima acompanha minhas conquistas. E à minha mãe, Romilda Chiabai de Melo, por todo o incentivo e apoio incondicional.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sua imensa graça e por ter me dado forças para enfrentar todos os obstáculos da vida.

À minha mãe, Romilda, por ser minha maior incentivadora, muito obrigada por todo apoio incondicional. Ao meu pai, Roberio (*in memoriam*), por todos os ensinamentos, e por me guiar mesmo lá de cima.

Ao meu orientador, Michel, por todo ensinamento e suporte, agradeço imensamente por ter sido orientada por você, que é um exemplo a ser seguido, tanto profissionalmente quanto pessoalmente. A Verônica, pelo apoio e colaboração durante o projeto.

Aos meus amigos, por todos os momentos que compartilhamos juntos, por serem calma no meio da tempestade.

Ao Lucas, por acreditar tanto em mim e torcer pelos meus sonhos. Muito obrigada por toda compreensão e paciência durante esse período.

Aos meus colegas de laboratório por todo o apoio e auxílio nos experimentos durante o projeto.

Aos técnicos dos laboratórios, por toda paciência e assistência nas análises realizadas.

À Universidade Federal do Espírito Santo, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, pela estrutura concedida que me possibilitou concluir a pós-graduação em engenharia química.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão de apoio financeiro para a realização deste trabalho.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu muito obrigada.

## RESUMO

MELO, Eduarda Chiabai Rodrigues de Melo. Efeito dos tratamentos de silanização e acetilação em fibras de *Luffa cylindrica* para aplicação em compósitos. 2023. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Michel Picanço Oliveira. Coorientador(a): Verônica Scarpini Cândido.

Apesar das diversas vantagens que as fibras lignocelulósicas (FL) possuem, estas fibras apresentam caráter hidrofílico, o que diminui consideravelmente a interação interfacial fibra/matriz nos compósitos poliméricos. Devido a isso, tratamentos químicos ou superficiais são necessários para aumentar a compatibilidade fibra/matriz. O presente trabalho teve como objetivo melhorar a interação entre a fibra de *Luffa cylindrica* (LC) e a matriz de poliéster. Foi desenvolvido compósitos de matriz de poliéster e reforçados com 10, 20 e 30% em volume de fibras de LC não tratadas, inicialmente. Posteriormente, foi realizado os tratamentos químicos de silanização com agente de acoplamento silano (3-metacriloxipropil-trimetoxi-silano) diluído em acetona e o tratamento de acetilação com anidrido acético e ácido acético com ácido sulfúrico como catalizador na composição de 30%. A partir da análise de difratometria de raios-X foi possível observar a semelhança do difratograma da fibra silanizada com a curva característica das FL, em contrapartida a fibra acetilada obteve resultado distinto, sendo semelhante ao acetato de celulose. Os espectrogramas confirmaram a modificação química que a acetilação ocasionou na fibra. Foi obtido um aumento de 1380 e 1864% na resistência ao impacto para os compósitos silanizados e acetilados, respectivamente. Entretanto, houve decréscimo na resistência à tração ao se adicionar reforço. A análise térmica demonstrou estabilidade térmica da fibra acetilada até 200°C, enquanto a fibra *in natura* e silanizada iniciaram seu processo de degradação à 261°C. As fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura confirmaram a maior aderência das fibras tratadas na matriz, e a análise de Espectroscopia de Energia de Raios-X Dispersiva constatou a incorporação de Si na fibra. O teste de absorção de umidade assegurou a hidrofobicidade da fibra acetilada. Diante destes resultados, este trabalho indica que os tratamentos realizados foram eficientes para aumentar a compatibilidade entre fibra/matriz.

Palavras-chave: polímero, bucha vegetal, tratamento químico, poliéster, hidrofóbica.

## ABSTRACT

MELO, Eduarda Chiabai Rodrigues de Melo. Study of the effect of silanization and acetylation treatments on *Luffa cylindrica* fibers for application in composites. Dissertation. (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Michel Picanço Oliveira. Co-adviser: Verônica Scarpini Cândido.

Although lignocellulosic fibers (LF) have several advantages, these fibers have a hydrophilic character, which considerably decreases the fiber/matrix interfacial interaction in polymer composites. Due to this, chemical or surface treatments are required to increase fiber/matrix compatibility. The present work had the objective of improving the interaction between *Luffa cylindrica* (LC) fiber and polyester matrix. Polyester matrix composites were developed and reinforced with 10, 20, and 30% in volume of untreated LC fibers, initially. Subsequently, the chemical treatments of silanization with silane coupling agent (3-methacryloxypropyl-trimethoxy-silane) diluted in acetone and acetylation treatment with acetic anhydride and acetic acid with sulfuric acid as catalyst in the 30% composition were performed. From the X-ray diffractometry analysis, it was possible to observe the similarity of the diffractogram of the silanized fiber with the characteristic curve of LF, in contrast, the acetylated fiber obtained a distinct result, being similar to cellulose acetate. The spectrograms confirmed the chemical modification that acetylation caused in the fiber. An increase of 1380% and 1864% in impact strength was obtained for the silanized and acetylated composites, respectively. Meanwhile, the thermal analysis showed the thermal stability of the acetylated fiber up to 200°C, while the raw fiber and silanized fiber started their degradation process at 261°C. Photomicrographs obtained by Scanning Electron Microscopy confirmed the higher adherence of treated fibers in the matrix, and the Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy analysis verified the incorporation of Si in the fiber. The moisture absorption test assured the hydrophobicity of the acetylated fiber. Given these results, this work indicates that the treatments performed were efficient in increasing the fiber/matrix compatibility.

Keywords: polymer, sponge gourd, silanization, chemical treatment, polyester hydrophobic.

## LISTAS FIGURAS

Figura 1 - Fases de um material compósito. ....	21
Figura 2 - Classificação de compósitos poliméricos de acordo com a disposição do reforço. ....	22
Figura 3 - Estrutura tridimensional da estrutura celular da madeira. ....	25
Figura 4 - Estrutura molecular da celulose. ....	26
Figura 5 - (a) bucha vegetal verde e (b) bucha vegetal madura. ....	26
Figura 6 - Polímeros mais comuns utilizados em compósitos reforçados com fibras de <i>Luffa cylindrica</i> . ....	29
Figura 7 - Métodos tipicamente relatados para tratamento e modificação de fibras naturais. ....	33
Figura 8 - Representação de acetilação parcial da celulose. ....	35
Figura 9 - Interação do silano com fibras naturais pelo processo de hidrólise. ....	38
Figura 10 - Fluxograma metodológico. ....	41
Figura 11 - Bucha vegetal (a) <i>in natura</i> e (b) fibras após a limpeza para aplicação em compósitos de poliéster. ....	42
Figura 12 - Compósitos de poliéster reforçados com 30% LC (a) para o ensaio de impacto de Charpy e (b) para o ensaio de tração. ....	44
Figura 13 - Comparativo entre as curvas de difração de raios-X para fibra de <i>Luffa cylindrica in natura</i> , silanizada e acetilada. ....	53
Figura 14 - Espectros de FTIR para a fibra de <i>Luffa cylindrica in natura</i> , silanizada e acetilada. ....	55
Figura 15 - Espectros FTIR dos compósitos de poliéster puro (PP) e reforçado com diferentes percentagens de <i>in natura</i> (FIN), fibra silanizada (FSI) e fibra acetilada (FAC). ....	57
Figura 16 - Variação da energia de impacto absorvida de poliéster puro e compósitos reforçados com diferentes porcentagens de fibra de <i>Luffa cylindrica in natura</i> (FIN), fibra silanizada (FSI) e fibra acetilada (FAC). ....	59
Figura 17 - Resultados de (a) deformação máxima e (b) tensão máxima para os compósitos de poliéster sem tratamento (FIN) e reforçado com fibras acetiladas (FAC) e fibras silanizadas (FSI). ....	61

Figura 18 - Resultados de (a) tenacidade e (b) módulo de elasticidade para os compósitos de poliéster puro e reforçado com fibras sem tratamento (FIN), acetiladas (FAC) e silanizadas (FSI). .....	62
Figura 19 - Termograma (TG) e derivada da termogravimétrica (DTG) para fibra natural de <i>Luffa cylindrica</i> e tratadas.....	63
Figura 20 - Termograma (TG) e derivada da termogravimétrica (DTG) para compósitos de poliéster puro (PP) e para os compósitos reforçados com diferentes porcentagens de fibra <i>in natura</i> (FIN), silanizada (FSI) e acetilada (FAC). .....	65
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fibra de bucha para (a) <i>in natura</i> 100x, (b) fibra silanizada 100x, (c) fibra acetilada 100x. ....	68
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os compósitos de fibra de <i>Luffa cylindrica</i> (a-b) <i>in natura</i> 30x e 100x, (c-d) fibra silanizada 30x e 100x e (e-f) fibra acetilada 50x. e 100x.....	70
Figura 23 – Micrografia da fibra de <i>Luffa cylindrica</i> após o tratamento de silanização. ....	71
Figura 24 - Absorção de água durante 15 dias para os compósitos de poliéster puro (PP) e reforçados com fibra <i>in natura</i> (FIN), acetilado (FAC) e silanizado (FSI). .....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -. Composição química das principais fibras lignocelulósicas utilizadas como reforço de compósitos .....	27
Tabela 2 - Propriedades das fibras de <i>Luffa cylindrica</i> .....	28
Tabela 3 - Propriedades do poliéster. ....	31
Tabela 4- Composição lignocelulósica da fibra de <i>Luffa cylindrica in natura</i> (FIN) e após os tratamentos de silanização (FSI) e acetilação (FAC).....	51
Tabela 5 - Índice de cristalinidade (IC) da celulose para a fibra de <i>Luffa cylindrica in natura</i> , silanizada e acetilada. ....	54
Tabela 6 - Resumo dos dados encontrados para as fibras de <i>Luffa cylindrica in natura</i> e após os tratamentos.....	64

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	19
2.1. Objetivo geral.....	19
2.2. Objetivos específicos .....	19
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
3.1. Materiais Compósitos .....	21
3.1.1. Compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas.....	24
3.1.2. <i>Luffa cylindrica</i> .....	26
3.2 Poliéster aplicado em compósitos .....	30
3.3 Tratamentos compatibilizantes em fibras lignocelulósicas para aplicação em compósitos .....	32
3.1.3. Acetilação .....	34
3.1.4. Silanização.....	36
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
4.1 Materiais .....	41
4.2 Tratamentos das fibras .....	42
4.2.1 Acetilação .....	42
4.3.2 Silanização.....	43
4.3 Fabricação dos compósitos poliméricos .....	43
4.4 Caracterização lignocelulósica .....	44
4.5 Difractometria de Raios-X (DRX).....	48
4.6 Espectroscopia no Infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) ..	48
4.7 Caracterização Térmica.....	49
4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
4.9. Caracterização mecânica .....	49
4.9.1. Ensaio de tração .....	49
4.9.2. Ensaio de Impacto de Charpy.....	50

4.10. Absorção	de	Água
50		
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>		51
5.1. Caracterização Lignocelulósica		51
5.2. Difratomia de Raios-X (DRX)		52
5.3. Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)		54
5.4. Ensaio de Impacto Charpy		57
5.5. Resistência à Tração		60
5.6. Análise térmica		62
5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia de Raios-X Dispersiva (EDS)		66
5.8. Absorção de água		71
<b>6. CONCLUSÃO</b>		75
<b>7. REFERÊNCIAS</b>		76
<b>8. ANEXO</b>		83

## 1. INTRODUÇÃO

Devido ao grave problema da poluição ambiental mundial, pesquisadores têm buscado novos materiais que satisfaçam os requisitos industriais e, ao mesmo tempo, causem menos impacto ambiental. Com isso, as fibras naturais aplicadas em compósitos vêm sendo estudadas, para que essas substituam as fibras sintéticas que não são totalmente biodegradáveis, e em muitos casos fontes de poluição (KAMRAN et al., 2021). As fibras lignocelulósicas (FL) possuem alta resistência mecânica em tração, são biodegradáveis, recicláveis, possuem baixo peso molecular, não toxicidade e são renováveis. Os compósitos poliméricos reforçados com FL são aplicados em diversos setores industriais, com destaque para o setor automotivo e de engenharia civil (KALUSURAMAN et al., 2020; KAMRAN et al., 2021)

Entre as várias fibras utilizadas como reforço, tais como sisal, juta, bambu, a fibra de *Luffa cylindrica* (LC), popularmente conhecida como bucha vegetal, possui propriedades desejáveis. As fibras de *Luffa cylindrica* consistem principalmente em 57-74% de celulose, 14-30% de hemiceluloses e 1-22% de lignina e 0-12,8% de outros componentes secundários, tais como cinzas e extrativos (ADEYANJU et al., 2021; ALHIJAZI et al., 2020). A estrutura da LC é formada por uma manta com fibras intercruzadas com uma direção preferencial, a qual gera grande interesse na sua utilização como reforço em compósitos de matriz polimérica, pois, torna-se desnecessário o processo de desfibrilação (D'ALMEIDA et al., 2005).

A interação da fibra com a matriz é um dos fatores mais importantes para a obtenção de um bom reforço das fibras nos compósitos. Entretanto, as FL possuem caráter hidrofílico, enquanto as matrizes poliméricas são hidrofóbicas, essa diferença resulta em fraca aderência interfacial entre fibra/matriz (CAI et al., 2016). Para contornar este problema realiza-se tratamentos químicos nas fibras com o intuito de diminuir a hidrofiliabilidade das mesmas, melhorando as propriedades mecânicas e estruturais, quando aplicadas em compósitos. Entre os tratamentos para as FL, os tratamentos de modificação da superfície das fibras são os mais habituais, tais como alcalino, silanização, acetilação, benzoilação, tratamento com peróxido, entre outros tratamentos químicos (ADEYANJU et al., 2021; ASHOK; KALAICHELVAN; DAMODARAN, 2020; CAI et al., 2016)

O tratamento de silanização é uma técnica conhecida de modificação de superfície com agente de acoplamento de silano, que visa o aumento da compatibilidade entre a fibra e matriz, reduzindo os grupos hidroxilas da fibra. O silanol é formado a partir da presença de umidade, o qual reage com os grupos hidroxilas, resultando em ligações covalentes na superfície da fibra (ASYRAF et al., 2021; KAMRAN et al., 2021). Já a acetilação é um tratamento que diminui o comportamento hidrofílico da fibra por meio da substituição dos grupos hidroxilas por grupos acetila. Esta substituição decorre ao passo que o anidrido acético troca os grupos hidroxilas da parede celular pelos grupos acetilas. Consequentemente, essa modificação aumenta a área superficial da fibra, ampliando a interação fibra/matriz, como também melhora as propriedades mecânicas dos materiais (GHALI et al., 2011).

Neste contexto, o presente trabalho visa a geração de um material compósito polimérico reforçado com fibras de bucha vegetal tratadas quimicamente por acetilação e sinalização, com melhor compatibilidade que os compósitos reforçados com fibras sintéticas. A importância do trabalho se dá pelo fato de que a incorporação da bucha vegetal com estes tratamentos ainda é pouco investigada na matriz de poliéster. Desta forma, buscou-se desenvolver um material com menor hidrofiliçidade de alto desempenho mecânico, térmico e, que fosse, sustentável para ser aplicado industrialmente.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Produzir e caracterizar compósitos poliméricos com matriz de poliéster reforçados com fibras de bucha e melhorar a compatibilidade da matriz com as fibras por meio dos tratamentos químicos de acetilação e silanização.

### 2.2. Objetivos específicos

1. Produzir compósitos com fibras *in natura* nas concentrações de 0%, 10%, 20 e 30%.
2. Avaliar o efeito da silanização e acetilação das fibras de LC nas propriedades dos compósitos de 30%, por intermédio das análises térmicas, químicas e mecânicas.
3. Analisar a interação interfacial da fibra/matriz nos compósitos após os tratamentos.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Materiais Compósitos

Os materiais compósitos podem ser considerados, de forma geral, como uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais, que exibem equilíbrio das propriedades estruturais de ambas as fases constituintes, sendo essas propriedades superiores aos componentes isolados. Estes materiais são formados por duas fases, uma denominada matriz que é contínua e envolve toda a fase dispersa, chamada de reforço, como demonstrado na Figura 1. Em razão de interações químicas ou outros efeitos do processo, existe uma fase entre o reforço e a matriz, denominada interfase (DANIEL; ISHAI, 2006; MIRACLE; DONALDSON, 2001).

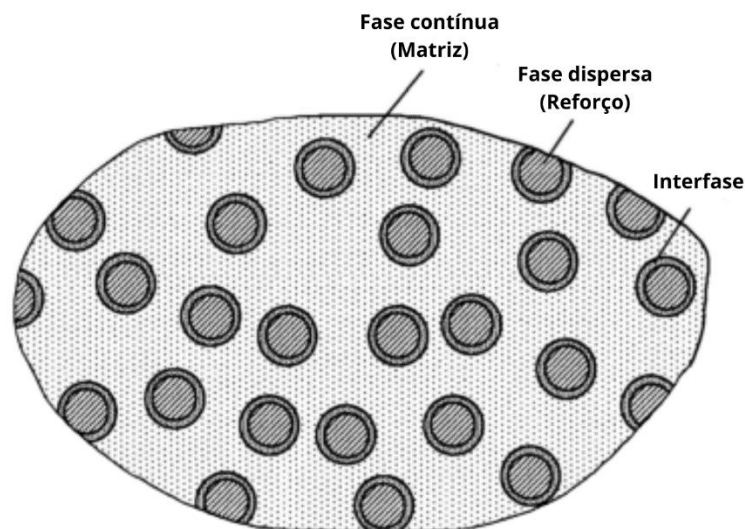


Figura 1 - Fases de um material compósito.

Fonte: Daniel e Ishai, (2006), adaptado pela autora.

Os compósitos podem ser classificados de acordo com o tipo de matriz, de reforço, a forma, processo e outros critérios, entretanto as classificações mais comuns são quanto à natureza da matriz e da fase dispersa. As matrizes podem ser cerâmicas, poliméricas ou metálicas, sendo a matriz polimérica a mais usual devido a diversidade

de aplicações e seu baixo custo de processamento, podendo ser termoplástico ou termofixo. O reforço pode ter diversas morfologias, tais como fibras, partículas e estruturais como apresentado na Figura 2 (DANIEL; ISHAI, 2006; MIRACLE; DONALDSON, 2001).

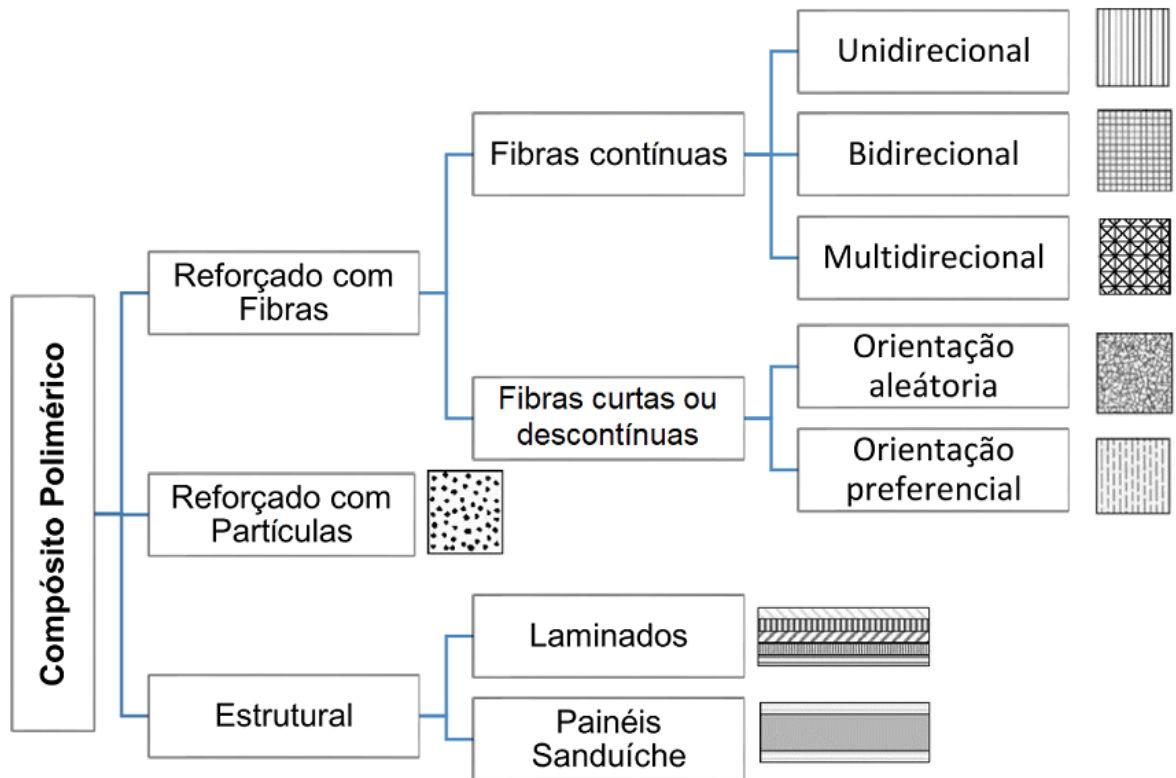


Figura 2 - Classificação de compósitos poliméricos de acordo com a disposição do reforço.

Fonte: Quinayá, (2017, p. 33).

A classificação dos compósitos reforçados por fibras é realizada de acordo com o seu comprimento, sendo o de fibras longas denominado contínuo, enquanto a utilização de fibras curtas designado reforço descontínuo. A orientação das fibras define as propriedades estruturais do material, sendo as fibras contínuas mais eficientes do ponto de vista de rigidez e força mecânica. Estas fibras podem ser dispostas paralelamente (unidirecional), orientadas em ângulo reto uma em relação às outras (bidirecional) ou podem estar orientadas em diversas orientações (multidirecional). De acordo com a orientação determinada é possível realizar transferência de carga da matriz para a fibra de forma fácil e eficaz (DANIEL; ISHAI, 2006; RAJAK et al., 2019).

A fibra curta ou descontínua é aquela que as propriedades variam ao longo de seu comprimento, entretanto quando alguma modificação no comprimento da fibra não afeta as propriedades, como módulo elástico ou resistência mecânica dos compósitos, o reforço é considerado fibra contínua (MIRACLE; DONALDSON, 2001). As fibras descontínuas, também chamadas de *Whiskers*, podem ser inseridas nos compósitos de duas formas, em uma única direção ou aleatoriamente. Estas fibras devem ter comprimento suficiente para que a transferência de carga seja eficaz, impedindo o aparecimento de fissuras no material (DANIEL; ISHAI, 2006; RAJAK et al., 2019).

Os compósitos particulados consistem em partículas de diversos tamanhos e formas dispersas aleatoriamente dentro da matriz, as quais devem ser mais duras e rígidas que a fase contínua. O principal objetivo na utilização de partículas é restringir o movimento da matriz, transferindo parte da tensão aplicada ao reforço, os quais suportam uma parcela da carga (MIRACLE; DONALDSON, 2001).

Um compósito estrutural é normalmente formado por materiais homogêneos, em que as propriedades não dependem apenas dos constituintes, mas também da geometria. Esse tipo de compósito possui duas subclassificações de acordo com o reforço utilizado, laminado e painéis de sanduíche. O reforço laminado é estruturado por placas ou painéis bidimensionais com direção preferencial de resistência mecânica. Essas camadas são sobrepostas juntas de modo que a orientação varie a cada camada, produzindo um material com resistência mecânica elevada em diversas direções (MIRACLE; DONALDSON, 2001).

Um painel sanduíche consiste em duas placas externas coladas de forma aderente em um núcleo espesso. O revestimento confere resistência mecânica a estrutura, e também devem ser suficientemente grossas para suportar tensões de tração e compressão. Enquanto o núcleo é normalmente leve, com baixo módulo de elasticidade, essa região deve ter resistência ao cisalhamento suficiente para suportar tensões de cisalhamento transversal (MIRACLE; DONALDSON, 2001).

Os materiais compósitos emergiram como uma forma de melhorar as propriedades de diversos equipamentos para uma vasta aplicação industrial, sendo uma alternativa a diversos produtos convencionais. Devido à preocupação com o acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente, estudos vêm desenvolvendo a adição de carga de reforço de fontes naturais, tais como fibras, nanocristais de celulose e nanofibras de celulose. A aplicação das fibras naturais ou sintéticas nos compósitos indicou uma gama de

aplicações possíveis, como na construção civil e nas áreas aeroespacial, mecânica, biomédica e marinha (RAJAK et al., 2019).

### 3.1.1. Compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas

Durante as últimas décadas houve um aumento na utilização das fibras lignocelulósicas (FL), ou fibras naturais como também são conhecidas, como substituto das fibras sintéticas devido a questões ambientais e suas propriedades, como baixo custo, baixa densidade, excelente resistência a solventes e à temperatura (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; BHUVANESHWARAN et al., 2021; CAI et al., 2016). Com isso, a necessidade de empregar as fibras naturais como alternativa às fibras sintéticas em vários campos nas indústrias como a têxtil, de automóveis, embalagem e construção teve aumento significativo (CAI et al., 2016; CHOKSHI et al., 2020).

Entre as fibras lignocelulósicas têm-se as fibras de coco, sisal, juta, bagaço da cana-de-açúcar, bananeira, palma, curauá, palhas de arroz e trigo, piaçava e algodão (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). Essas fibras foram amplamente utilizadas por diversos pesquisadores como reforços para a produção de compósitos poliméricos de fibras naturais, buscando, assim, gerar uma nova classe de materiais, aplicáveis nos mais variados setores industriais (ASHOK; KALAICHELVAN; DAMODARAN, 2020).

Essas fibras naturais são constituídas por celulose, hemiceluloses e lignina, os recursos orgânicos mais abundantes da terra, essa combinação de polímeros confere resistência à parede celular. A Figura 3 apresenta a estrutura celular destes materiais. Há a indicação que a lignina se associa com as hemiceluloses por meio da covalência e da não covalência, sendo este complexo denominado lignina-carboidrato, como demonstrado na imagem (NISHIMURA et al., 2018). As fibras lignocelulósicas são constituídas majoritariamente por celulose (40 a 60% em massa), hemiceluloses (20 a 40% em massa) e lignina (10 a 25% em massa), entre outros componentes como cera e minerais. Esses valores podem variar de acordo com a espécie, o lugar de crescimento da planta, a taxa de crescimento e o seu tecido vegetal, sendo a celulose

responsável por fornecer rigidez e resistência mecânica a fibra (CHOKSHI et al., 2020).

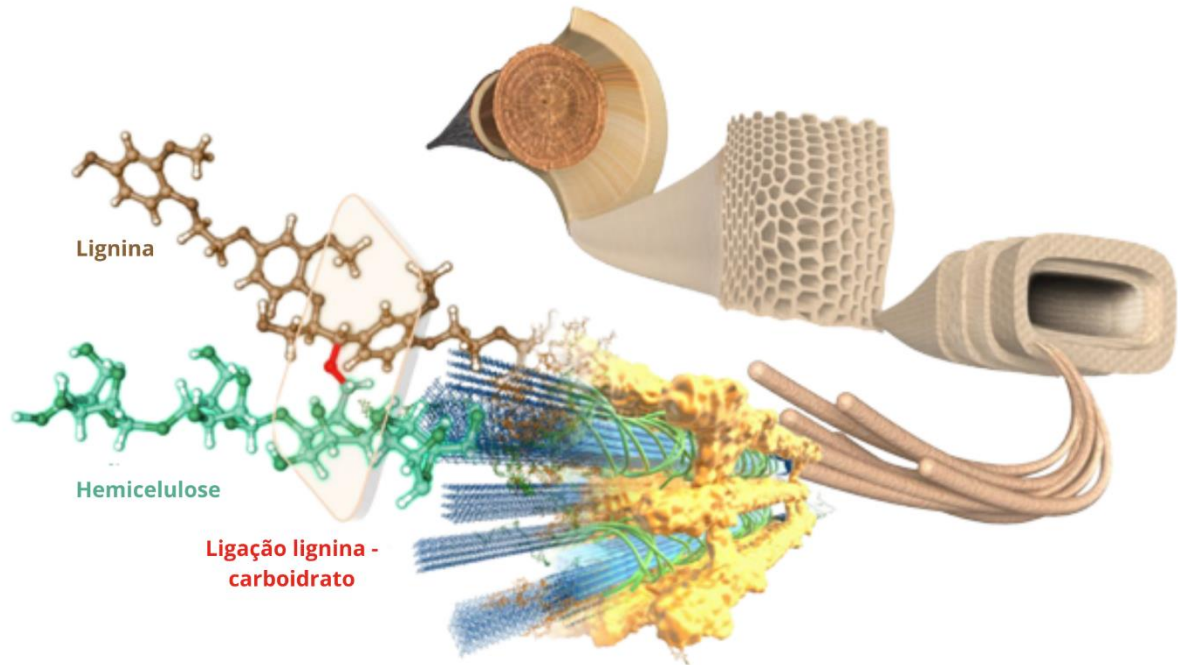


Figura 3 - Estrutura tridimensional da estrutura celular da madeira.

Fonte: Nishimura *et al.*, (2018), adaptado pela autora.

A celulose é o polímero natural mais abundante na terra, com fórmula molecular  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , constituída por D-anidroglicopiranosose ligadas por ligações  $\beta$ -(1-4)-glicosídicas, um polissacarídeo semicristalino, que possui três grupos hidroxilas livres em cada unidade de glucose, o que resulta em um caráter hidrofílico (SPINACÉ et al., 2011). A Figura 4 apresenta a conformação dita, sendo essa a de menor energia livre da molécula. Os grupos hidroxilas (-OH) presentes nas unidades repetitivas da glucose, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, estabelecem ligações de hidrogênio entre as cadeias moleculares (MARADINI, 2020; MOTLOUNG et al., 2019). Devido a estes grupos hidroxilas, as fibras lignocelulósicas possuem característica polar e alta hidrofiliçidade. Sendo este um dos principais motivos da baixa interação interfacial entre FL e polímeros termofixos, que em sua maioria são hidrofóbicos e apolares, sendo necessário submeter as FL a tratamentos químicos, com intuito de aumentar a interação interfacial (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013).

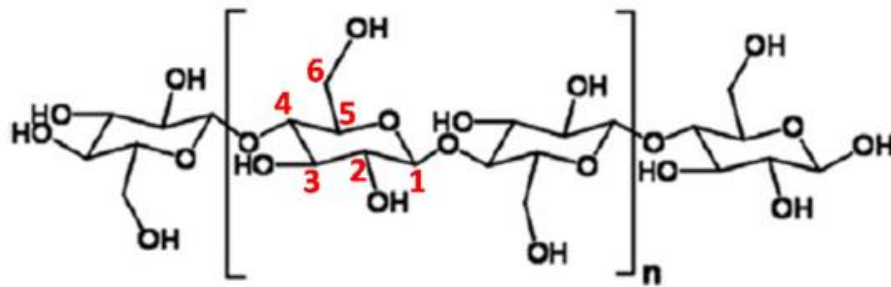


Figura 4 - Estrutura molecular da celulose.

Fonte: Motloun *et al.*, (2019).

### 3.1.2. *Luffa cylindrica*

As fibras de *Luffa* são pertencentes a família *Cucurbitacea*, que possui as espécies *L. acutangular*, *L. cylindrica*, *L. aegyptiaca*, *L. sepium*, *L. operculata* etc. (ADEYANJU *et al.*, 2021). Dentre estas espécies, destaca-se a *Luffa cylindrica* (LC), popularmente conhecida como bucha vegetal, é uma planta de origem subtropical, abundante em países da Ásia, América Central e América do Sul (ADEYANJU *et al.*, 2021). A Figura 5 apresenta o fruto da *Luffa cylindrica* verde e madura.

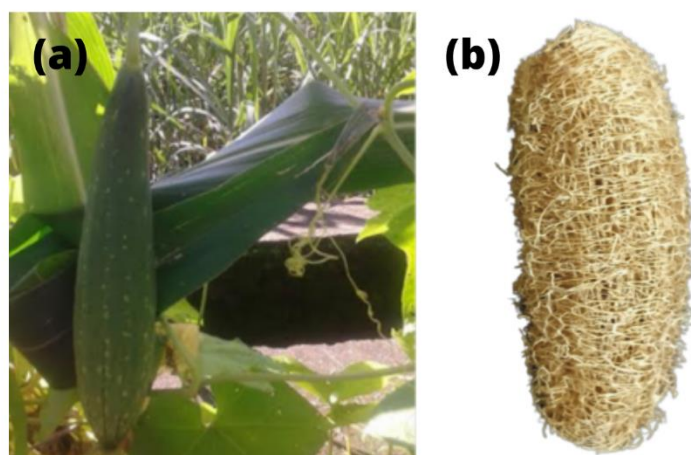


Figura 5 - (a) bucha vegetal verde e (b) bucha vegetal madura.

Fonte: (a) Patel e Dhanola, (2016), (b) Ashok, Kalaichelvan e Damodaran, (2020), adaptado pela autora.

As fibras cruas de LC são constituídas principalmente de celulose, hemiceluloses e lignina, sua composição química média varia entre 57-74% de celulose, 14-30% de hemiceluloses, 1-22% de lignina e 0-12,8% de outros componentes, como cinzas e extrativos (ADEYANJU et al., 2021). A Tabela 1 apresenta a comparação entre principais FL utilizadas como reforço em compósitos poliméricos e a *Luffa cylindrica*.

Tabela 1 -. Composição química das principais fibras lignocelulósicas utilizadas como reforço de compósitos

Fibra	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina (%)	Fonte
Bambu	26-43	30	1-31	Chokshi <i>et al.</i> , (2020)
Curauá	73,60	9,90	7,50	Chokshi <i>et al.</i> , (2020)
Juta	45-71,5	13-24	12-26	Chokshi <i>et al.</i> , (2020) e Kamran <i>et al.</i> , (2021)
Sisal	47-78	10-24	7-11	Kamran <i>et al.</i> , (2021)
<i>Luffa cylindrica</i>	57-74	14-30	1-22	Adeyanju <i>et al.</i> , (2021)

As propriedades físicas das fibras de *Luffa cylindrica* exercem papel fundamental na atuação final dos compósitos. O tapete fibroso da LC dispõe de diversas propriedades importantes para a aplicação em compósitos, como alta resistência mecânica, rigidez e absorção de energia, despertando o interesse de diversos investigadores (KAMRAN et al., 2021). Outra vantagem quanto às fibras de LC, assim como demais fibras lignocelulósicas, é a quantidade necessária para reforço. Uma pequena quantidade de FL possui uma eficiência equivalente ou maior que as fibras sintéticas, reduzindo a quantidade de fibra utilizada (KAMRAN et al., 2021).

A Tabela 2 apresenta um resumo das propriedades mecânicas, reportadas para o estado seco das fibras de *Luffa cylindrica*. É possível observar uma variação

considerável entre os valores, devido às diferenças que ocorrem de uma planta para outra, a forma de plantio, região de cultivo e do solo, condições climáticas e técnica de tratamento (ADEYANJU et al., 2021). As fibras mais densas tendem a apresentar maior resistência mecânica em tração.

Tabela 2 - Propriedades das fibras de *Luffa cylindrica*

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Alongamento à ruptura (%)
0,35 – 1,5	0,41 -385	0,0015-13	0,48 - 20

Fonte: Adeyanju et al., (2021) .

A Figura 6 apresenta o estudo de Adeyanju et al., (2021) para os polímeros mais utilizados em compósitos reforçados por fibras de *Luffa cylindrica*. A resina de epóxi é o polímero mais comum na utilização de compósitos, em que 53% dos estudos fizeram o uso de epoxídicos para a matriz polimérica, isto é resultado das excelentes propriedades mecânicas como a alta aderência a muitos substratos, boa resistência térmica e química destes polímeros (ADEYANJU et al., 2021).

A resina de póliéster possui 16% de utilização nos compósitos de fibras de *Luffa*, enquanto o polipropileno e o polietileno são de 7%, o éster vinílico é de 6% e os outros polímeros, incluindo poliuretano e amido, possuem 12% de utilização (ADEYANJU et al., 2021). O poliéster possui como vantagens estabilidade dimensional, econômico financeiramente e uma baixa temperatura de cura que o faz ser muito utilizado em moldes simplificado de matrizes de polímeros termofixos (MARADINI et al., 2020).

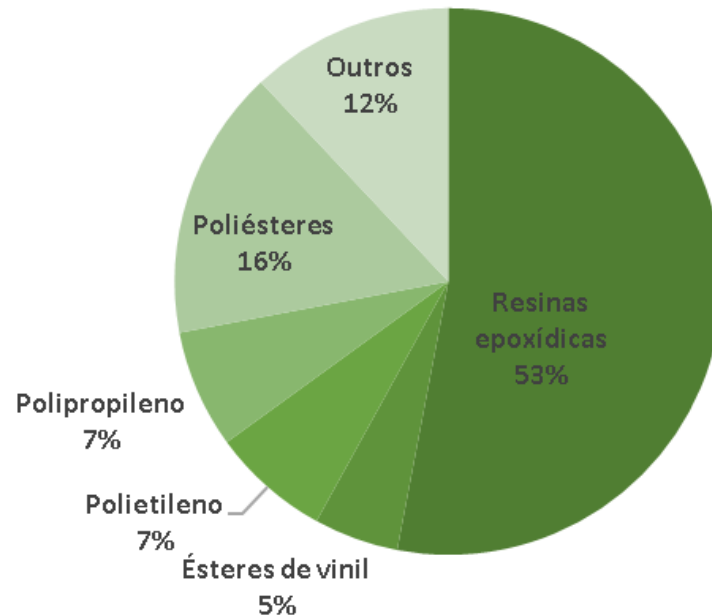


Figura 6 - Polímeros mais comuns utilizados em compósitos reforçados com fibras de *Luffa cylindrica*.

Fonte: Adeyanju *et al.*, (2021), adaptado pela autora.

Nos materiais compósitos as resinas poliméricas possuem a finalidade de atuar como adesivo, ou seja, fazer com que o material atinja alta resistência química, alta capacidade de liga e resistência mecânica final elevada. Devido a este fator a adesão interfacial entre a resina e o material de reforço é determinante para as propriedades mecânicas do compósito (CASTRO, 2019).

Diferentes combinações de matrizes poliméricas e fibras de bucha vegetal foram testadas recentemente por diversos investigadores. O trabalho de Daniel-Mkpume *et al.*, (2019) estudou o efeito da adição de fibras *Luffa cylindrica* e de partículas em compósitos de resina epóxi. As fibras foram tratadas com 8% de NaOH e utilizado 2, 4 e 6% em peso para reforçar a resina, enquanto utilizou-se uma fração constante de 10% em peso de partículas. Os resultados obtidos demonstraram que a adição de reforço melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos frente ao de epóxi puro. Entretanto, o compósito híbrido com 4% de fibra de LC e 10% de partículas exibiu a maior resistência à tração e flexão, 13,489 MPa e 20,3 MPa, respectivamente. As fotomicrografias obtidas evidenciaram a homogeneidade dos compósitos, com poucos vazios e boa interação fibra/matriz.

No estudo desenvolvido por Ganesh e Muralikannan, (2016) foi investigado a influência do reforço híbrido de *Cocos nucifera* e *Luffa cylindrica* em uma matriz de

poliéster. Utilizou-se as composições de 10, 20, 30 e 40% em peso com orientação aleatória. Houve melhoria nas propriedades mecânicas com a combinação de 30% em peso das fibras, o qual alcançou uma resistência à flexão de 21,6 MPa e resistência ao impacto de 11,8 KJ/m<sup>2</sup>. Esse resultado demonstrou a elevada eficiência que as fibras lignocelulósicas possuem de absorver energia de alto impacto, devido a transferência tensão.

### 3.2 Poliéster aplicado em compósitos

Os polímeros são definidos como uma macromolécula, constituídos por um número de átomos encadeados superiores a uma dezena, o qual pode atingir valor ilimitado, com unidades de repetição chamadas de “meros”. As propriedades de uma macromolécula resulta de interações que envolvem porções intramoleculares da mesma, ou intermoleculares de outras macromoléculas. Podem ser classificados em homopolímeros se são derivados de uma espécie de monômero ou em copolímeros, se possuem mais de uma espécie. Deste modo, os polímeros são constituídos por longas moléculas de carbonos unidas por ligações covalentes, por ligações de hidrogênio ou por uma combinação destas interações, pode haver a existência de ligações covalentes cruzadas (MANO; MENDES, 2004; MARADINI, 2020).

As resinas de poliéster pertencem à família de polímeros que são formados pela reação de ácidos orgânicos dicarboxílicos e glicóis, os quais possuem moléculas longas e lineares. O tipo de ácido é responsável por influenciar as propriedades finas da resina e por gerar os diferentes tipos de resina de poliéster: ortoftálica, tereftálica e isoftálica. Caso um ou ambos os constituintes principais possuam uma ligação dupla reativa entre os átomos de carbono, a resina resultante é insaturada (SILVA, 2010).

A síntese da resina de poliéster acontece em forma de polimerização por condensação em etapas, isto significa que há a reação de álcool (base orgânica) com um ácido que origina éster e água, reação de esterificação. Os iniciadores do tipo peróxido são utilizados na reação de cura destas resinas, os quais se decompõem em radical livre que se une a uma molécula de monômero formando a cadeia polimérica. Cadeias poliméricas mais longas, ou seja, com alto peso molecular, conferem à resina

final maior resistência mecânica, absorvem melhor o impacto e, conseqüentemente, conferem ao polímero uma maior resistência química e térmica (SILVA, 2010). As propriedades da resina de poliéster estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades do poliéster.

Propriedade	Valor
Densidade a 25 °C (g/cm <sup>3</sup> )	1,1 - 1,11
Resistência à tração (MPa)	33,5 - 70
Módulo de tração (GPa)	1,0 ± 0,40
Alongamento à ruptura (%)	0,5 – 5
Resistencia à flexão (MPa)	76 -120
Impacto de Izood (J/cm)	0,15 – 3,2

Fonte: Kalusuraman *et al.*, (2020)

Na pesquisa conduzida por Cavalcanti *et al.*,(2021) foi realizada análise comparativa entre as resinas epóxi e poliéster, como reforço foi utilizado fibras de juta e híbridos de juta + sisal e juta + curauá. O processo de hibridização melhorou as propriedades mecânicas para ambas as matrizes, em comparação aos compósitos de fibra de juta pura. Os compósitos a bases de poliéster obtiveram maiores resultados de resistência a tração e flexão, do mesmo modo que maior energia de impacto absorvida. Abdullah e Ahmad, (2013) desenvolveram um estudo sobre o potencial uso do poliéster derivado da reciclagem de resíduos de polietileno tereftalato (PET) em compósitos reforçados com fibra de coco. A fim de melhorar a aderência entre a resina de poliéster obtida e as fibras foram realizados tratamentos alcalino e de silanização, como também a silanização na fibra alcalina em diferentes concentrações. Pode ser observado diminuição na absorção de água dos compósitos tratados frente aos não tratados, convergindo para uma melhoria na interação fibra/matriz, assim como aumento de 41% na resistência à tração na combinação dos tratamentos. Os autores concluíram que a utilização do poliéster reciclado possui grande potencial para aplicação em compósitos reforçados por fibras de coco.

### 3.3 Tratamentos compatibilizantes em fibras lignocelulósicas para aplicação em compósitos

Apesar das excelentes propriedades que as fibras naturais possuem, existem desvantagens em sua utilização como reforço em compósitos poliméricos, como baixa termoplasticidade, baixa temperatura de processamento e sua fraca aderência à matriz devido a sua natureza absorvente de água da fibra (hidrofílica) e a natureza hidrofóbica da matriz, principalmente quando são utilizadas matriz apolar (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; YAN et al., 2016). A incompatibilidade e a má aderência da fibra em um polímero é comumente abordado por meio de tratamentos e modificações das fibras, as técnicas empregadas para o tratamento e a modificação podem ser classificadas em: pré-tratamento, revestimento de superfície modificado com agentes de acoplamento e compatibilização *in situ* (LI et al., 2020).

Com o intuito de aumentar a adesão interfacial entre as fibras naturais e os compósitos, tratamentos químicos estão sendo aplicados, em que os efeitos dependem da composição da fibra e, principalmente, da proporção de celulose. No tratamento químico é empregado um tipo de substância química para que reaja com a fibra, resultando em uma maior interação entre a fibra/matriz. A mercerização, acetilação, silanização, benzoilação e tratamento com peróxido são alguns exemplos de tratamentos químicos, como pode ser visto na Figura 7 (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013).

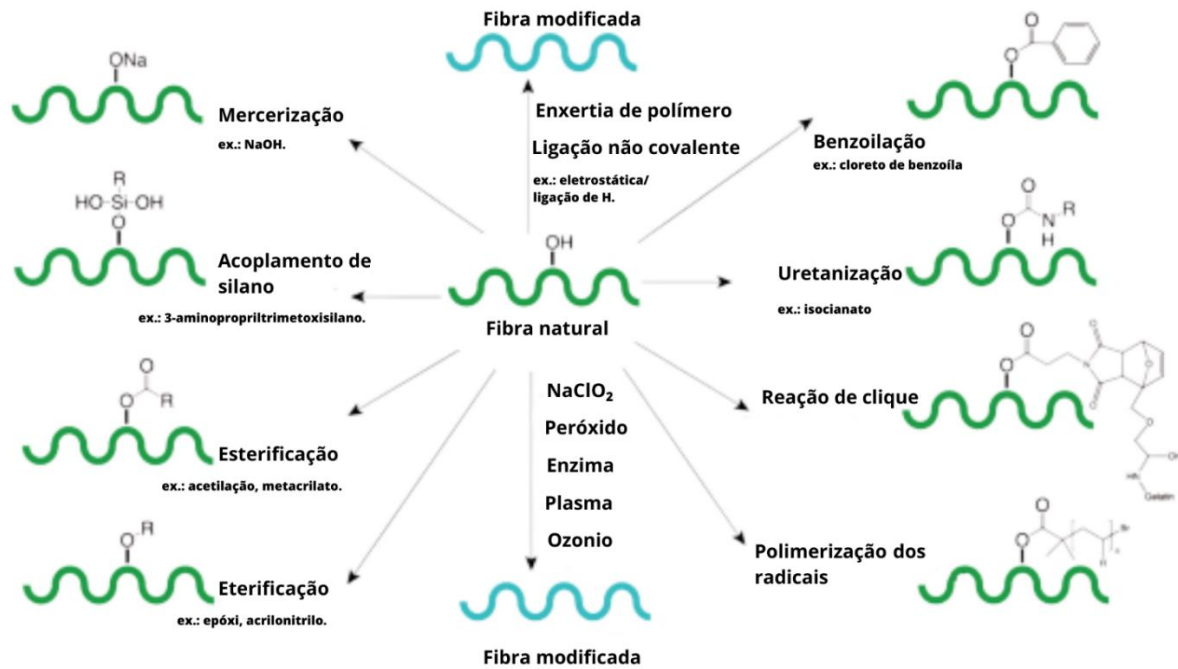


Figura 7 - Métodos tipicamente relatados para tratamento e modificação de fibras naturais.

Fonte: Li *et al.*, (2020), modificada pela autora.

A técnica mais difundida e empregue é a de mercerização, também conhecida como tratamento alcalino, em que utiliza o hidróxido de sódio (NaOH) para remover impurezas da superfície das fibras. Este tratamento gera desordem nas ligações de hidrogênio na fibra, os grupos hidroxilas sensíveis ao longo da superfície reagem com o NaOH e liberam moléculas de água no processo. Esta redução de grupos hidroxilas diminui a tendência hidrofílica da fibra, além de dissolver quantidades de celulose, lignina, pectina e da camada cerosa, ocasionando aumento da área superficial (KAMRAN *et al.*, 2021; KENNED; SANKARANARAYANASAMY; KUMAR, 2021). O tratamento alcalino é comumente aplicado como pré-tratamento, visto que expõem os grupos funcionais presentes, em contrapartida outros tratamentos químicos interagem com estes grupos expostos, produzindo ligações que fortalece a interface fibra/matriz (DHARMALINGAM; MEENAKSHISUNDARAM; KUGARAJAH, 2020).

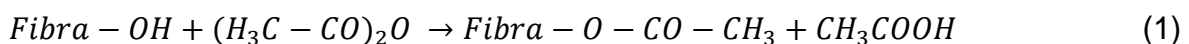
O tratamento com agentes de acoplamento é realizado com o intuito de reagir com os grupos hidroxila de celulose da fibra e os grupos funcionais, aumentando, assim, a compatibilidade da matriz. O tratamento com silano pode diminuir o número de componentes não celulósicos na interface fibra/matriz e, esse composto, se torna termicamente estável em comparação a outras modificações de superfície (KUMAR *et al.*, 2021; PREMALATHA *et al.*, 2021). Também é empregado tratamentos físicos nas fibras, em que não altera a composição química, como por exemplo estiramento,

calandragem e tratamento térmico. Estes processos alteram a densidade, teor de umidade e as propriedades mecânicas (SILVA, 2017).

### 3.1.3. Acetilação

O tratamento de acetilação emprega a adição de reagentes com grupo acetil ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), como o ácido acético e o anídrico acético, tendo como objetivo inserir estes grupos funcionais na microestrutura da fibra, podendo ser chamado de esterificação da fibra celulósica. A acetilação pode ser realizada de diversas maneiras visto que há a possibilidade de ser utilizado diferentes valores de concentração, temperatura, tempo de imersão e catalisador, com o intuito de tornar a fibra hidrofóbica (KAMRAN et al., 2021; KENNED; SANKARANARAYANASAMY; KUMAR, 2021).

A reação química de acetilação, Equação (1), inicia-se na parede celular da fibra nos grupos hidroxilas do material utilizando o ácido acético, formando ligações de éster acetil na superfície da fibra. Essa reação pode ser realizada com ou sem a adição de catalisador ácido. Este processo reduz a quantidade de grupos hidroxilas livres para ligação com as moléculas de água, havendo a redução da polaridade da fibra e a absorção de umidade (ASYRAF et al., 2021; KAMRAN et al., 2021; KENNED; SANKARANARAYANASAMY; KUMAR, 2021). Isto ocorre, devido aos grupos hidroxilas presentes na celulose serem os responsáveis pelo caráter polar das fibras lignocelulósicas (D'ALMEIDA et al., 2005).



Desta forma, o tratamento de acetilação reduz notavelmente grupos hidroxilas com o intuito de melhorar a compatibilidade fibra/matriz, ao passo que o ácido acético quebra as ligações de hidrogênio mantendo a estrutura química unida. Diferentemente de outros tratamentos que deixam vazios na estrutura da fibra após a reação, a acetilação proporciona um aumento na rugosidade, aumentando, conseqüentemente, a área de

contato da fibra e matriz (ASYRAF et al., 2021; KENNED; SANKARANARAYANASAMY; KUMAR, 2021).

Na Figura 8 está demonstrado o esquema parcial da acetilação das hidroxilas presentes na celulose. As hemiceluloses e a lignina também podem ser acetiladas, podendo ocorrer uma acetilação das hidroxilas fenólicas, entretanto, é mais difícil (D'ALMEIDA et al., 2005).

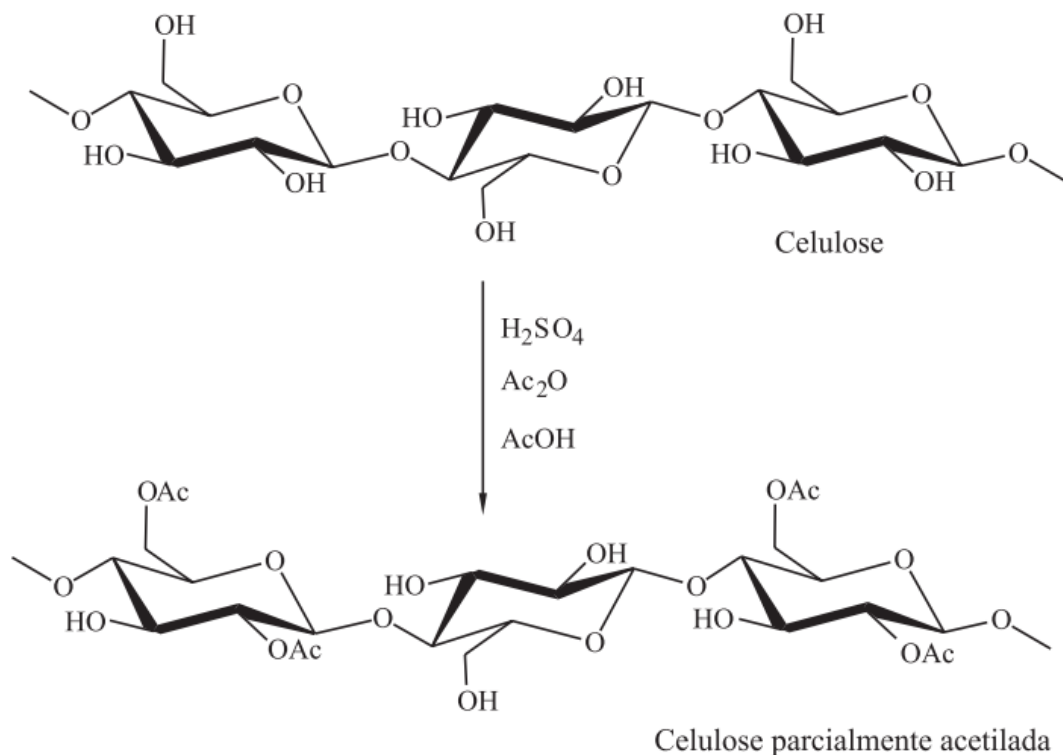


Figura 8 - Representação de acetilação parcial da celulose.

Fonte: D'Almeida *et al.*, (2005).

No estudo desenvolvido por Bledzki *et al.*, (2008) foi avaliada a influência de diferentes concentrações para o tratamento de acetilação em fibras de linho. Pode ser verificada uma diminuição da absorção de umidade proporcionalmente com o aumento do teor de acetilação, constatando a redução de hidrofiliabilidade da fibra em consequência do tratamento.

O trabalho de D'Almeida *et al.*, (2005) determinou o efeito que o tratamento químico causava na estrutura e morfologia superficial de fibras de bucha. Os autores demonstraram a diminuição da polaridade das moléculas de celulose após a

acetilação e, conseqüentemente, da hidrofiliçidade, da mesma forma que removeu uma camada superficial presente na fibra de bucha. Essa alteração expôs a estrutura fibrilar interna da fibra, produzindo aumento da área superficial disponível para a interação com a matriz. Os resultados obtidos indicaram a aplicabilidade das fibras de bucha acetiladas em compósitos poliméricos.

#### 3.1.4. Silanização

A incorporação de agentes de acoplamento, como por exemplo anídrico maléico e agente silano, é outra abordagem para a melhoria dos compósitos reforçados com fibras naturais (LI et al., 2020). A silanização é um tratamento eficaz para a incorporação de grupos funcionais nas fibras naturais, para que possam interagir com as matrizes poliméricas como as resinas epoxídicas. O silano é uma molécula multifuncional capaz de ser utilizada como agente de acoplamento, que gera uma ponte química entre a fibra e a matriz. Na presença de umidade o grupo hidroxila é hidrolisado, ocasionando a formação de compostos químicos, nomeados silanóis. Este produto reage com o grupo hidroxila da fibra covalentemente à parede celular, desta forma as cadeias de hidrocarbonetos são limitados pelo inchaço da fibra, produzindo uma rede entrelaçada com base na difusão da cadeia de hidrocarbonetos com a resina e, conseqüentemente, melhorando a aderência interfacial (ASYRAF et al., 2021; DHARMALINGAM; MEENAKSHISUNDARAM; KUGARAJAH, 2020; XIE et al., 2010).

O silano é um composto hidrofílico que possui dupla funcionalidade, ou seja, uma parcela de seu arranjo está disponível para interagir com grupos hidroxila da fibra e outra parte interagir com constituintes da matriz do compósito (SILVA, 2017). Estes agentes possuem uma fórmula química genérica como expressado na Equação (2).



Em que R é um radical alcóxi que pode ser hidrolisado para formar o grupo silanol e reagir com a hidroxila. X a organofuncionalidade que é capaz de reagir com a matriz. R' é um grupo alquil que liga o átomo de silício e a organofuncionalidade, que pode influenciar na hidrólise dependendo do comprimento. A organofuncionalidade do silano é típico dos grupos amino, vinil, metacrilóxi, mercapto e glicodoxia, os quais interagem com matriz polimérica e o comportamento de interação decorre da compatibilidade com o polímero (SILVA, 2017; XIE et al., 2010).

Neste tratamento as moléculas, em uma de suas extremidades, apresentam um grupo terminal hidrofóbico, sendo possível produzir interação do tipo Van der Waals com a matriz do compósito, e na outra extremidade, um grupo hidrofílico, o qual é possível interagir com os grupos OH da fibra, a reação química geral para a silanização está apresentada na Figura 9. Na reação com os agentes de acoplamento as cadeias de hidrocarbonetos fornecidas pelo silano diminuem o inchaço da fibra, originando uma rede reticulada que resulta da ligação covalente de fibra/matriz (TEIXEIRA; VILSON DALLA JUNIOR; LUZ, 2021).

A reação química do silano possui diversos fatores que influenciam, como: organofuncionalidade do silano, temperatura e pH (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). Quando as soluções hidrolisadas de silano entram em contato com fibras naturais há a formação de ligações -Si-O-Si-, devido à forte afinidade entre os grupos reativos de silanol, e também os sítios hidroxil das fibras por meio das ligações de hidrogênio (XIE et al., 2010)

Em geral, a modificação química que ocorre nas fibras naturais com agente de acoplamento de silano passa pelas seguintes etapas (LI et al., 2020; XIE et al., 2010):

1. Hidrólise: há a liberação de álcool e a produção de grupos reativos de silanol a partir da hidrólise dos monômeros de silano na presença de água e catalisador (ácido ou base).
2. Autocondensação: a condensação dos silanóis ocorre concomitante ao processo de hidrólise, esta deve ser controlada para que os silanóis estejam livres para serem absorvidos aos grupos hidroxil das fibras naturais. Esse controle da condensação é realizado por meio do pH do sistema, um pH ácido é favorável a acelerar a taxa de hidrólise de silanos, mas retardar a de condensação dos silanóis.

3. Adsorção: adsorção física dos monômeros reativos de silanol aos grupos hidroxila das fibras naturais por ligação de hidrogênio.
4. Enxertia: as ligações de hidrogênio dos silanóis e os grupos hidroxilas das fibras são capazes de serem transformadas em ligações covalentes de -Si-O-C-, em condições de aquecimento.

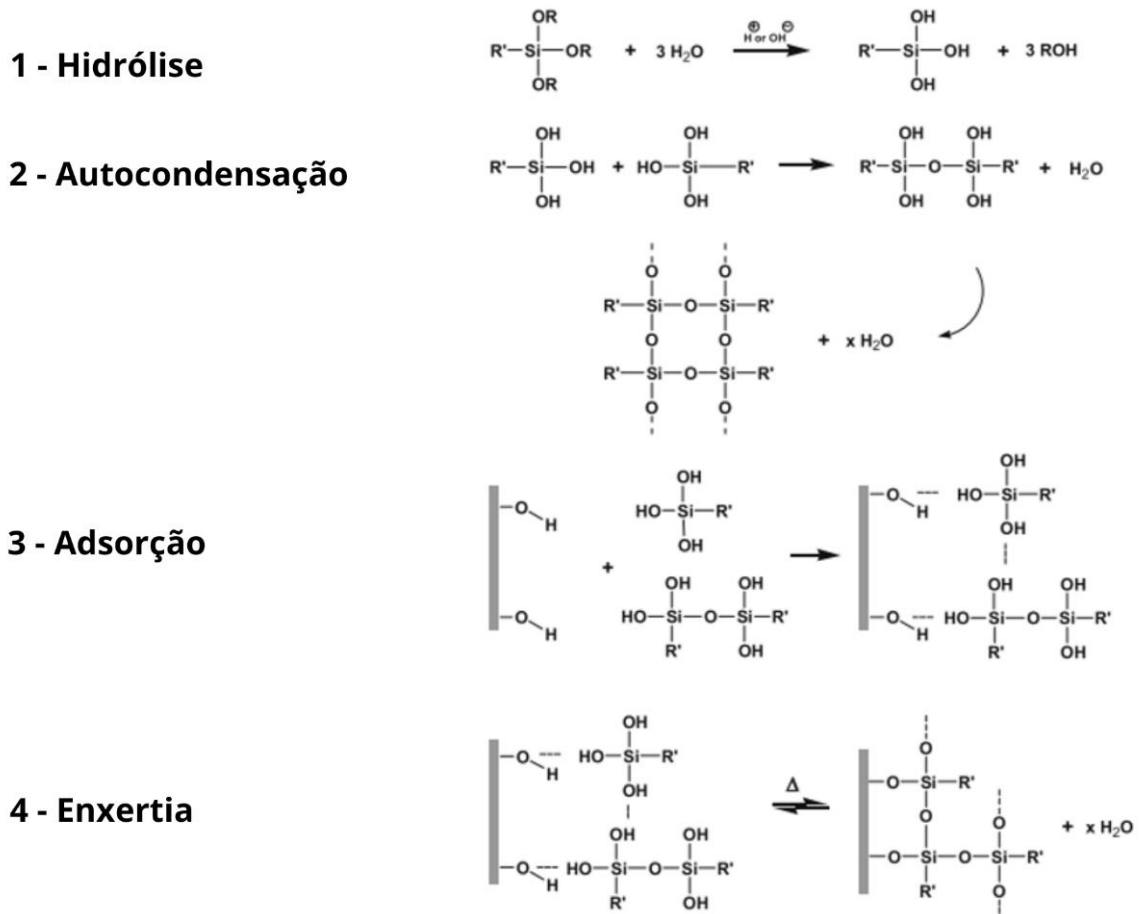


Figura 9 - Interação do silano com fibras naturais pelo processo de hidrólise.

Fonte: Xie *et al.*, (2010) , adaptado pela autora.

As moléculas de silanol podem sofrer uma autocondensação na etapa de hidrólise, durante a evaporação do solvente, formando oligômeros de tamanho crescente, sendo está uma característica importante na silanização das fibras, pois o tamanho dos oligômeros influencia na penetração das paredes celulares da fibra, o que limita à modificação da superfície da fibra. Uma forma de aumentar o tempo da reação possibilitando que pequenos oligômeros de silanol penetrem na fibra é diminuindo o pH da solução (SILVA, 2017).

O estudo de Dharmalingam, Meenakshisundaram e Kugarajah, (2020) avaliou diferentes concentrações de 3-(aminopropil)trimetoxissilano em solução de metanol e sua influência nas propriedades dos compósitos de *Luffa cylindrica* e epóxi. Os resultados alcançados demonstraram que o excesso na concentração de silano produziu efeito prejudicial as propriedades dos compósitos, devido à autocondensação das moléculas de silano a concentrações elevadas.

Silva *et al.*, (2019) investigaram a influência do tratamento com 5% em peso de 3-(aminopropil)trimetoxissilano (AMPTS) e trimetoximetilsilano (TEMS) nas fibras de curauá, as quais foram pré-tratadas com 4% em peso de NaOH, em compósitos de poliéster. As fibras tratadas com AMPTS resultaram em propriedades melhores, tais como resistência ao cisalhamento interfacial, sendo 2,5 superior ao da fibra não tratada, isso ocorreu em razão do aumento na disponibilidade de sítios de ligação com o poliéster.

Teixeira, Vilson Dalla Junior e Luz, (2021) analisaram a influência dos diferentes tratamentos nas fibras de curauá e, posteriormente, sua inserção em matriz de poliéster. As fibras foram tratadas com: 10% Ba(OH)<sub>2</sub>, 14% Ca(OH)<sub>2</sub>, 5% NaOH, 10% KOH e 5% trimetoxi(propil)silano. Os dados alcançados demonstraram que as fibras tratadas com silano obtiveram melhor desempenho, frente aos outros tratamentos em todas as análises realizadas.

Diante do cenário apresentado, o presente trabalho teve como objetivo explorar as propriedades da fibra de *Luffa cylindrica*, ainda pouco investigada. Os tratamentos de silanização e de acetilação buscaram aprimorar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos de poliéster reforçado com LC sem tratamento. A obtenção de um compósito polimérico reforçado com fibras de bucha vegetal de alta eficiência resulta em novas alternativas que causem menos danos ao meio ambiente e ao ser humano.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As fibras foram coletadas e em seguida tratadas quimicamente para a produção e caracterização dos compósitos, o organograma do delineamento do trabalho é apresentado na Figura 10.

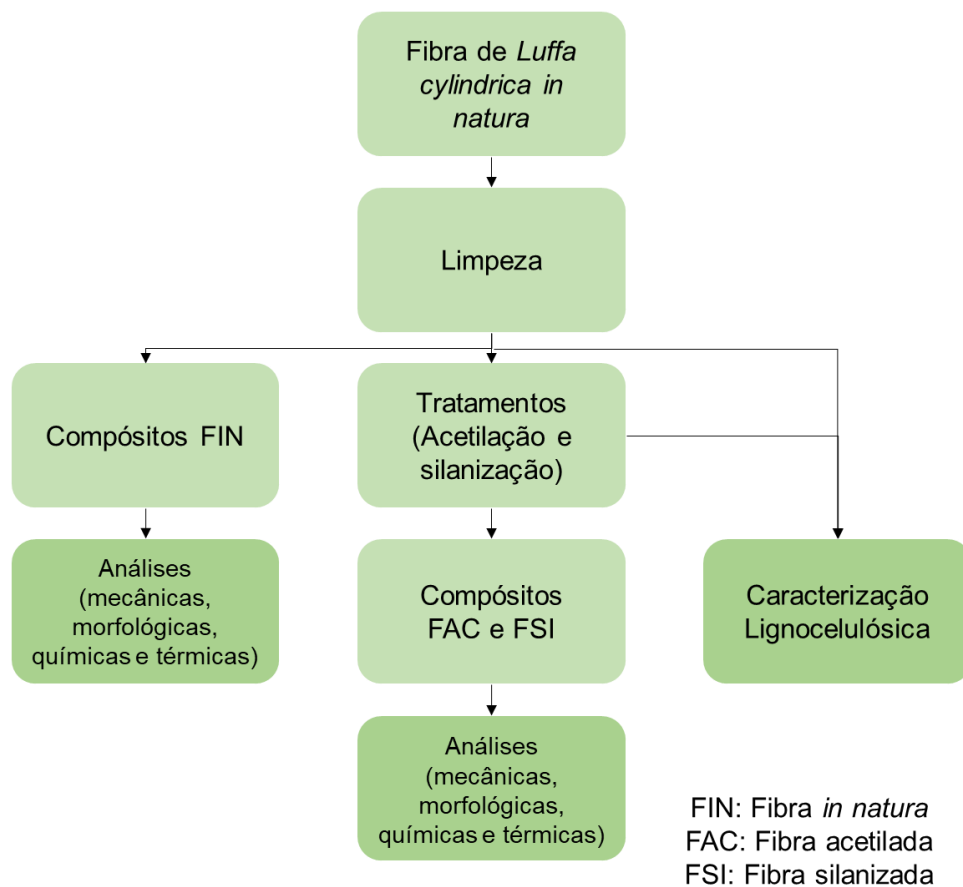


Figura 10 - Fluxograma metodológico.

Fonte: Própria autoria.

### 4.1 Materiais

As buchas vegetais (Figura 11a) utilizadas neste trabalho foram compradas na cidade de Vitória, no estado do Espírito Santo, Brasil. O material foi limpo para a remoção das fibras desalinhas, com intuito que permanecessem apenas fibras alinhadas na

direção do carregamento dos compósitos, Figura 11b, e, posteriormente, foram secas em estufa com circulação de ar a 100°C por 24 horas.

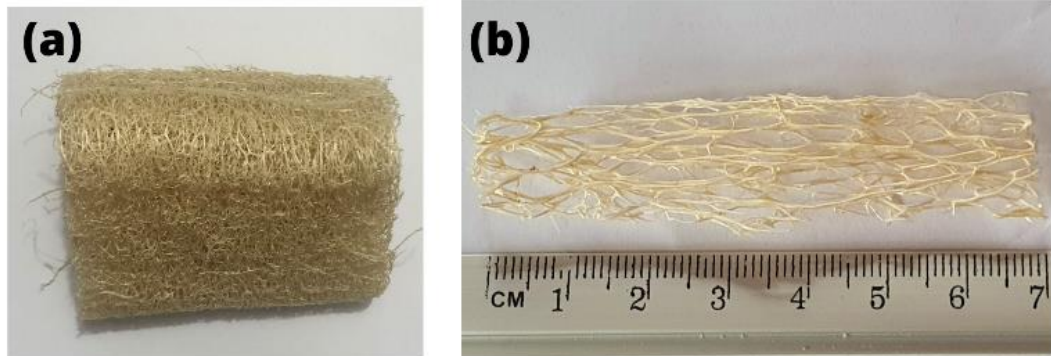


Figura 11 - Bucha vegetal (a) *in natura* e (b) fibras após a limpeza para aplicação em compósitos de poliéster.

Fonte: Própria autoria

A resina de poliéster (UC 2120 AC PLUS), ortoftálica, indicada com peso molecular de  $M_n = 9 \times 10^3$  g/mol, bem como o catalisador butanox (M-50) foram disponibilizados pela Redelease (Brasil). O anidrido acético P.A 100% foi obtido pela empresa Labsynth, Diadema (Brasil).

## 4.2 Tratamentos das fibras

### 4.2.1 Acetilação

O tratamento de acetilação foi realizado na bucha comercial seguindo a metodologia adaptada de D'Almeida *et al.* (2005). Após a limpeza das fibras, estas foram imersas em uma solução de 1 L de anidrido acético e ácido acético (1,5:1,0 v), nesta mistura, adicionou-se 20 gotas do catalisador de ácido sulfúrico para cada 500 ml de solução. As fibras suspensas na solução foram submetidas a um banho em ultrassom por 3 h no Laboratório de Geologia Aplicada, departamento de Geologia – UFES, *campus* Alegre. Posteriormente, as fibras permaneceram em repouso nesta solução por 24 h.

Em seguida, foram lavadas em água corrente e colocadas imersas por mais 24 h em água, sendo esta última etapa realizada 4 vezes até que o pH da solução se estabilizasse em 7. Por fim, as fibras foram secas em estufa com circulação de ar a 100°C por 24 h.

#### 4.3.2 Silanização

O tratamento de silanização foi realizado com base na metodologia de Bonelli *et al.* (2005). As fibras foram lavadas em água corrente e secas em estufa com circulação de ar a 100°C durante 24 h. Em seguida, as fibras foram tratadas com 3-(metacriloxipropil)trimetoxissilano, sendo impregnadas diretamente por agitação manual com silano na proporção 1:3 (p/p) silano/fibra e foram diluídas em 1 L de acetona, até a acetona evaporar completamente. Posteriormente as fibras foram secas em estufa com circulação de ar a 100°C por 5 h.

#### 4.3 Fabricação dos compósitos poliméricos

O processo de fabricação dos compósitos seguiu a metodologia descrita por Maradini *et al.* (2020). As amostras foram produzidas de acordo com as formas e dimensões definidas nas normas ASTM D6110 (ASTM, 2010) e ASTM D3039 (ASTM, 2014), para os ensaios mecânicos de impacto (Figura 12a) e tração (Figura 12b), respectivamente. Os compósitos foram fabricados com a adição de 0, 10, 20 e 30% em volume de fibra LC sem tratamento na matriz de poliéster. O catalisador foi adicionado a 2% em peso na resina, como sugerido pelo fabricante Redelease (Brasil). Com a finalidade de comparação, posteriormente foi fabricado compósitos com a inserção de 30% de fibra acetilada e silanizada. Subsequentemente, as fibras de LC foram inseridas em molde de silicone com formas e dimensões de acordo com as normas da ASTM. A mistura de resina foi vertida neste molde e colocada no reator de ar comprimido com 90 bar. Após 24 h de cura ocorreu a polimerização completa.

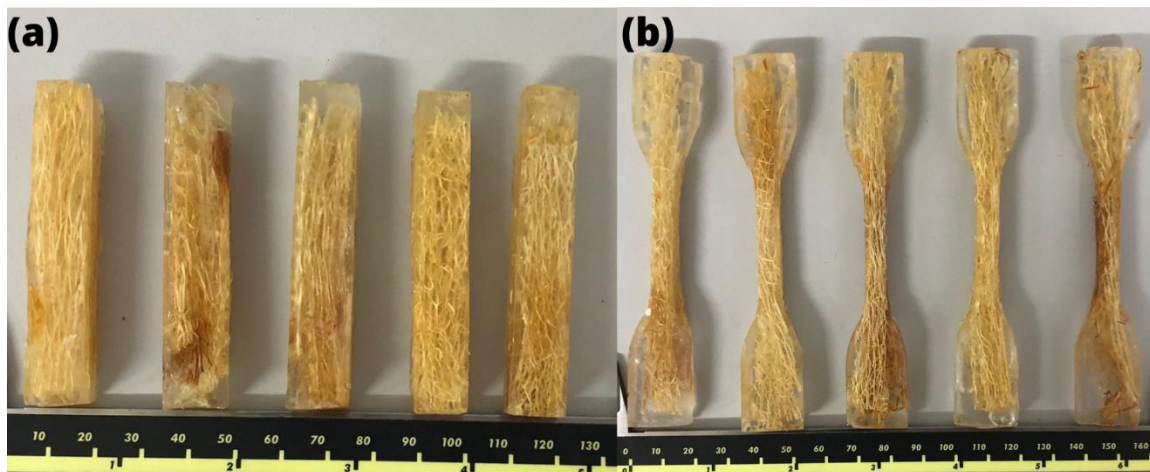


Figura 12 - Compósitos de poliéster reforçados com 30% LC (a) para o ensaio de impacto de Charpy e (b) para o ensaio de tração.

Fonte: Própria autoria.

#### 4.4 Caracterização lignocelulósica

As fibras *in natura* de bucha vegetal, silanizadas e acetiladas foram moídas no moinho de facas localizado na Marcenaria do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira - UFES, *campus* de Jerônimo Monteiro. Para todos os ensaios de caracterização foi utilizado o material retido a partir na peneira de *mesh* #40.

##### **Teor de umidade**

O porcentual de umidade presente em cada amostra utilizada para os ensaios de caracterização foi calculado a partir de 1 g de material no Analisador de Umidade (Shimadzu, modelo MOC63u), localizado no Laboratório de Engenharia Química 3, UFES-Alegre.

### **Teor de Cinzas**

O cálculo de cinzas totais em cada amostra foi realizado a partir da norma TAPPI T 211 OM – 02 *Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard: Combustion at 525°C* (TAPPI, 2007). O cadinho de porcelana foi previamente calcinado em forno Mufla Digital Microprocessado – CIENLAB, a 525°C por 3 h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e pesado em balança analítica. Posteriormente, 2 g de amostra foi inserido no cadinho e levado à mufla durante 3 h por 525°C. O teor de cinzas foi calculado pela Equação (3):

$$T_c(\%) = \frac{M_F - M_c}{M_{i,A}} * (100\%) \quad (3)$$

Em que,  $T_c$  é o teor de cinzas,  $M_c$  a massa do cadinho,  $M_{i,A}$  a massa inicial da amostra e  $M_F$  a massa do conjunto (cadinho/amostra) calcinado.

### **Extrativos totais**

Para a determinação do teor de extrativos presentes nas fibras foi utilizada a metodologia TAPPI T 204 cm-97: *Solvent Extractives of Wood and Pulp* (TAPPI, 2012). Foi empregado uma mistura de 170 mL de solução de álcool etílico absoluto e tolueno (1:2) para o primeiro refluxo de 6 a 8 h. Após essa etapa, foi adicionado 170 mL de etanol 95% no balão volumétrico para mais um refluxo de 4 a 6 h. Em seguida, a amostra foi lavada com 300 mL de água destilada quente e posto em banho-maria por 1 hora a 100°C. Por fim lavou-se novamente a amostra com 100 mL de água destilada quente e levado a estufa regulada a 105±3°C durante 24 horas para posteriormente pesá-la em balança analítica. A partir das Equações (4) e (5), a massa final do papel filtro e da fibra sem extrativos foram calculadas.

$$M_A(\%) = \left[ \left( \frac{M_{PA} - M_P}{M_{i,A}} \right) * 100\% \right] * \left[ \frac{100 - T_U}{100} \right] \quad (4)$$

$$T_E(\%) = 100 - M_A \quad (5)$$

Nas equações (4) e (5),  $M_A$  representa a percentagem mássica da amostra sem extrativos,  $M_{i,A}$  a massa inicial da amostra,  $M_{PA}$  a soma das massas do papel filtro e do extrativo seco,  $M_P$  a massa do papel filtro e  $T_U$  o teor de umidade calculado previamente.

### ***Lignina Klason***

A análise de lignina Klason seguiu a norma TAPPI T 222: *Acid – insoluble lignin in wood and pulp* (TAPPI, 2011). Foi utilizado 1 g de material sem extrativos e 15 mL de ácido sulfúrico diluído a 72%, a solução foi homogeneizada continuamente durante 1 minuto. Posteriormente, o conjunto foi posto em banho-maria (20°C) por 2 h, sendo frequentemente misturada com bastão de vidro. Adicionou-se 560 mL de água destilada na solução e transferido para banho-maria regulado a 100° durante 4 h. O material foi filtrado com auxílio de bomba a vácuo e seco em estufa a 105°C até que o peso permanecesse constate. O teor de lignina de Klason foi quantificado a partir da Equação (6).

$$T_{LI}(\%) = \left[ \left( \frac{M_{PA} - M_P}{M_{i,A}} \right) * 100\% \right] - T_C(\%) * \left[ \frac{100 - (T_E + T_U)}{100} \right] \quad (6)$$

Em que,  $T_{LI}$  é a percentagem mássica de lignina Klason,  $M_{PA}$  a soma das massas do papel filtro e do extrativo seco,  $M_P$  a massa do papel filtro,  $M_{i,A}$  a massa inicial da amostra,  $T_C$  é o teor de cinzas,  $T_E$  teor de extrativos totais e  $T_U$  o teor de umidade calculado previamente.

### **Holocelulose**

A determinação da holocelulose foi feita com base na norma TAPPI T 203 cm-09: *Alpha, beta and gamma – cellulose in Pulp* (TAPPI, 2009). Foi preparada uma solução em erlenmeyer com 2 g de amostra sem extrativos, 2 g de acetato de sódio e 4 g de clorito de sódio. Em capela de exaustão, a mistura foi disposta em banho-maria regulado a 70°C, adicionou-se 80 mL de água destilada quente e 1 mL de ácido acético. A solução permaneceu fechada com balão volumétrico de 100 ml invertido por 2 h, realizou-se novamente o procedimento adicionando mais 2 g de acetato de sódio e 4 g de clorito de sódio, totalizando 4 h de reação. A mistura foi posta em banho-maria com gelo, para a diminuição da produção de dióxido de cloro, e posteriormente filtrada com 1000 mL de água destilada morna. Por fim, o material foi levado para estufa regulada a 70°C por 8 h. O teor de holocelulose ( $T_H$ ) foi calculado de acordo com a Equação (7).

$$T_H(\%) = \left[ \left( \frac{M_{PA} - M_P}{M_{i,A}} \right) * 100\% \right] - T_C(\%) * \left[ \frac{[100 - (T_E + T_U)]}{100} \right] \quad (7)$$

### **Celulose**

O teor de celulose ( $T_{CE}$ ) foi calculado de acordo com a norma TAPPI T 203 cm-09: *Alpha, beta and gamma – cellulose in Pulp* (TAPPI, 2009), sendo determinado pela Equação (8).

$$T_{CE}(\%) = \left[ \left( \frac{M_{PA} - M_P}{M_{i,A}} \right) * T_H \right] * \left[ \frac{[100 - (T_E + T_U)]}{100} \right] \quad (8)$$

#### 4.5 Difractometria de Raios-X (DRX)

Com o intuito de avaliar a estrutura morfológica das fibras o padrão de difração de raios X foi registado utilizando o Difractômetro de raios-X, da marca Rigaku, modelo MiniFlex 600 (Tóquio, Japão), localizado no Laboratório de Engenharia Química 1 (LEQ 1), UFES- Alegre. As amostras foram submetidas a uma varredura de  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $70^\circ$  com um tamanho de passo e uma taxa de varredura de  $0,05^\circ$  e  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. O índice de cristalinidade (IC) foi calculado a partir do método empírico proposto por Segal *et al.* (1959), segundo a Equação (9) (BORSOI *et al.*, 2016):

$$CI = \frac{I_{(200)} - I_{(am)}}{I_{(200)}} \times 100 \quad (9)$$

Em que:  $I_{(200)}$  é a intensidade máxima do pico principal de difração relacionado ao plano cristalino, com difração a  $2\Theta = 22^\circ$  e  $20^\circ$  e  $I_{(am)}$  é referente ao halo amorfo de  $2\Theta = 18^\circ$  e  $16^\circ$  para a celulose I e II, respectivamente (NADUPARAMBATH *et al.*, 2018), este método foi escolhido devido ser habitualmente empregue nos estudos de celulose (BORSOI *et al.*, 2016).

#### 4.6 Espectroscopia no Infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada para as fibras e para os compósitos utilizando um espectrofotômetro Bruker, modelo tensor 27, localizado no Laboratório Central Analítica (LEQ 3), na UFES campus Alegre, estas análises ocorram em temperatura ambiente, com uma faixa de frequência entre  $4000$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . A análise foi realizada utilizando a técnica de reflexão total atenuada.

#### 4.7 Caracterização Térmica

A resistência à degradação térmica das fibras e dos compósitos foi compreendida a partir das análises de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) utilizando o analisador térmico da Setaran, modelo Labsys EVO, localizado no Laboratório de Engenharia Química (LEQ 1), UFES- Alegre. As amostras foram analisadas na faixa de temperatura de 25°C a 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/mim sob atmosfera inerte de nitrogênio.

#### 4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a finalidade de avaliar a morfologia após os tratamentos e a região de fratura dos compósitos, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Shimadzu, modelo SSX-550, localizado no Laboratório de Qualidade da Madeira, UFES – Jerônimo Monteiro. Preliminarmente, as amostras foram afixadas em um suporte metálico com fita de carbono e metalizadas com ouro. As imagens obtidas foram aumentas em 2000x em uma tensão de 10 kV.

#### 4.9. Caracterização mecânica

##### 4.9.1. Ensaio de tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados na máquina universal de ensaios, marca EMIC, modelo DL 10000, localizada no Laboratório de Qualidade da Madeira, UFES – Jerônimo Monteiro, com uma velocidade de carregamento de 1 mm/min até a ruptura do corpo de prova. Foram utilizados cinco corpos de prova de acordo com a norma ASTM D3039 (ASTM, 2014)

#### 4.9.2. Ensaio de Impacto de Charpy

Os ensaios de impacto Charpy foram realizados utilizando a máquina de impacto digital, modelo XJ, marca Time Group (Beijing, China), acoplada a máquina de entalhe, modelo QK-20, marca ARMS (São Paulo, Brasil) com um pêndulo de 11 J, localizado no Laboratório de Qualidade da Madeira, UFES – Jerônimo Monteiro. Espécimes entalhados de padrão prismático com uma profundidade de 2,54 mm e um ângulo de 45° utilizando o entalhador manual, seguindo a norma ASTM D6110 (ASTM, 2010). Foram produzidas cinco amostras para cada concentração de fibra, de acordo com a secção 4.2.

#### 4.10. Absorção de Água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM D570 (ASTM D570, 2014), com o intuito de investigar o comportamento dos compósitos quando submetidos à umidade, utilizando o procedimento de imersão a longo prazo. Cinco amostras dos compósitos desenvolvidos com fibras com tratamento e *in natura* foram submetidas ao teste. As amostras secas em estufa foram pesadas em balança analítica de precisão de quatro dígitos ( $10^{-4}$  g), após a pesagem os compósitos foram imersos em água destilada à temperatura ambiente e mantidos durante 24 horas. Em seguida, as amostras foram secas e novamente pesadas, esta etapa foi repetida durante 14 dias. A porcentagem de água absorvida pelas amostras foi calculada pela diferença entre o peso da amostra úmida e seca, segundo a Equação (10), em que,  $W_u$  é o peso da amostra úmida e  $W_s$  da amostra seca.

$$\text{Aumento de peso (\%)} = \frac{w_u - W_s}{W_s} \times 100 \quad (10)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização Lignocelulósica

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para caracterização química das fibras sem tratamento e após os tratamentos químicos. As fibras lignocelulósicas não possuem composição fixa, visto que depende de diversos fatores, tais como as condições climáticas. Todavia, é possível correlacionar a presença de quantidades significativas de celulose e lignina com as propriedades mecânicas, tais como resistência ao impacto e a tração (BHUVANESHWARAN et al., 2021).

Tabela 4- Composição lignocelulósica da fibra de *Luffa cylindrica in natura* (FIN) e após os tratamentos de silanização (FSI) e acetilação (FAC).

Amostra	Extrativos (%)	Lignina (%)	Holocelulose (%)	Hemiceluloses (%)	Celulose (%)	Cinzas (%)	Umidade (%)
FIN	12.15 ±0.29	11.82 ±1,13	71,79	38.44 ±1.30	33.36 ±1.30	0.49 ±0.05	6,68
FSI	15.01 ±0.13	17.41 ±2.01	68,75	32.48 ±1.03	36.26 ±1.03	8.24 ±0.15	5,61
FAC	8,34 ±0,53	18,25 ±1,77	74,90	35,54 ±2,34	39,36 ±2,34	0,29 ±0,02	7,57

É possível observar um aumento no teor de celulose, após os tratamentos de 9% e 18% para a fibra silanizada e acetilada, respectivamente. Este resultado converte para o propósito dos compósitos, visto que para a produção de compósitos poliméricos é essencial que os materiais lignocelulósicos possuam um maior teor de celulose possível. O aumento deste componente sugere que a hemiceluloses e a lignina foram parcialmente reduzidas no processo, sem a quebra de ligações celulósicas. (TEIXEIRA; DALLA JUNIOR; LUZ, 2021). Entretanto, os valores encontrados no presente estudo para a celulose não foram semelhantes ao encontrado na literatura, Tabela 1, 57-74% de celulose. Isto é resultado da dependência da composição

química da LC de diversos fatores, tais como condição de plantio, idade da planta, condições climáticas, entre outros (ADEYANJU et al., 2021).

Ao se observar os teores de extrativos e de cinzas pode-se notar diminuição na porcentagem da fibra *in natura* para a fibra acetilada, esse resultado pode estar associado ao baixo peso molecular que a fibra possui, facilitando a remoção destes componentes (GONÇALVES et al., 2021). Contudo, há aumento para a fibra silanizada nestas composições, o que pode ser correlacionado com a variabilidade presente nas fibras vegetais.

O aumento de 47% e 54% no teor de lignina para a fibra silanizada e acetilada, respectivamente, pode ser associado ao aumento nas propriedades mecânicas, visto que a lignina desempenha um papel importante na resistência da fibra, como também maior impermeabilidade e rigidez (GONÇALVES et al., 2021). Estes resultados confirmam que os tratamentos propostos alcançaram os objetivos, sugerindo que houve mudanças estruturais e/ou químicas nas fibras e que, conseqüentemente, a interação fibra/matriz pode ser melhorada (GONÇALVES et al., 2021).

## 5.2. Difratometria de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX para as fibras de LC *in natura* e tratadas estão apresentadas na Figura 13. Os picos obtidos em  $2\theta = 15,6$ ,  $22,3$  e  $34,6^\circ$  para a fibra *in natura* e silanizada são pontos característicos da celulose tipo I (CAI et al., 2016). De acordo com Ghali *et al.*, (2009) o pico mais evidente em  $2\theta = 22,3^\circ$  refere-se ao plano cristalográfico (0 0 2), que identifica a maior fração de material cristalino do material nesta posição. Enquanto pico quase imperceptível em  $34,6^\circ$  é atribuído ao plano (0 2 3), para a fibra de *Luffa cylindrica*. Nagarajan *et al.*, (2021) define o pico em  $15,6^\circ$  como o plano (1 1 0).

O tratamento de acetilação resultou em um difratograma distinto aos obtidos previamente, a curva vermelha na Figura 14 é característica do acetato de celulose. O surgimento de picos mais alargados indica que houve mudanças na cristalinidade do material, isto significa que a acetilação casou desordem no material (SANTOS et al., 2020). Esta desordem ocorre devido a substituição dos grupos hidroxilas por

grupos acetil, que conseqüentemente diminuem a cristalinidade do material (FILHO et al., 2000)

Os picos obtidos em  $2\theta = 9,06$ ,  $17,08$  e  $21,18^\circ$  são característicos do acetato de celulose, sendo o pico principal localizado em  $9,06^\circ$  específico de derivados acetilados semicristalinos de celulose. O pico em  $21,18^\circ$  é tido como o halo de Van de Waals, este ponto é encontrado em difratograma de polímeros e condiz ao empacotamento dos átomos de carbono devido a esta força (FILHO et al., 2000). A cristalinidade da fibra acetilada irá diminuir consideravelmente devido ao aumento da fase amorfa, isto se dá em função à deposição de hemiceluloses em sua superfície. Em virtude disto, o índice de cristalinidade para a fibra acetilada não foi calculado.

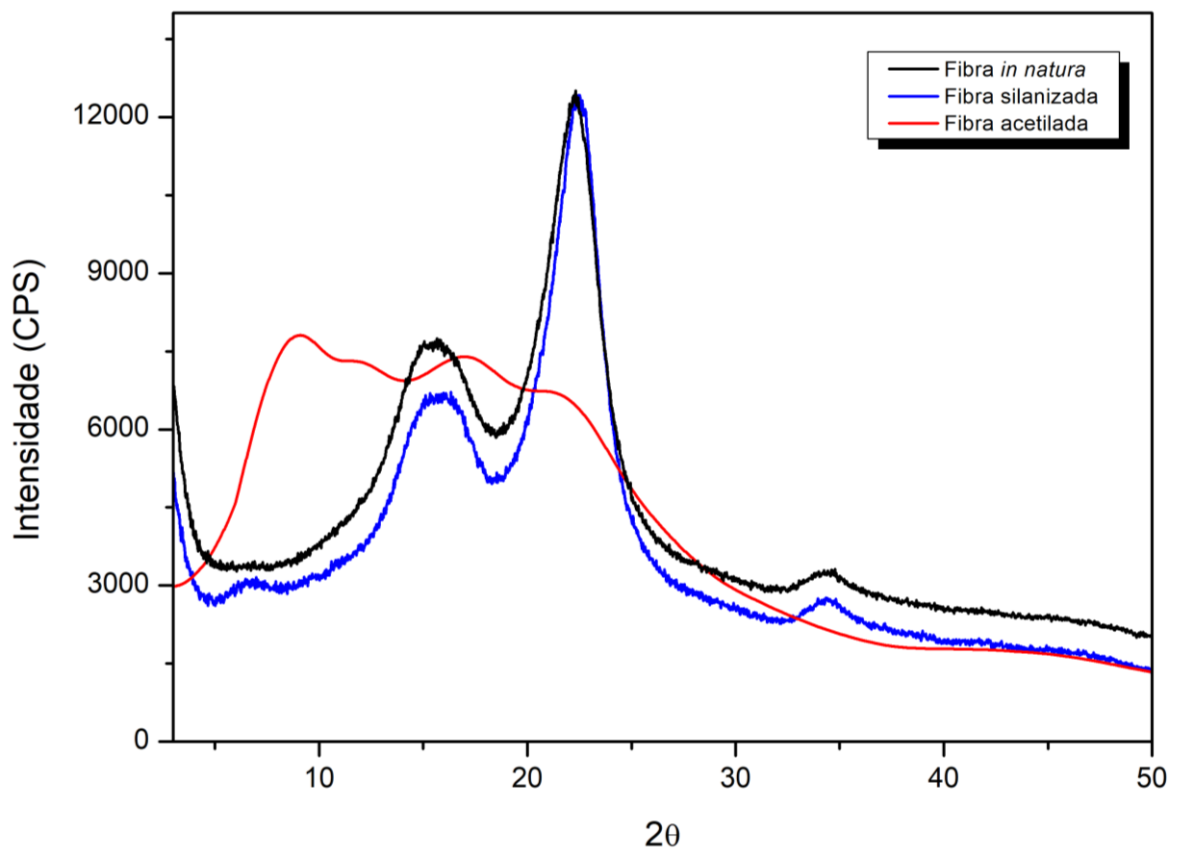


Figura 13 - Comparativo entre as curvas de difração de raios-X para fibra de *Luffa cylindrica* in natura, silanizada e acetilada.

Fonte: Autora.

A Tabela 5 exibe os Índices de Cristalinidade (IC) da celulose de cada amostra analisada, ambas as técnicas utilizadas indicam aumento percentual da cristalinidade,

corroborando para o aumento na resistência mecânica. É possível observar um aumento de 5,7% no IC da celulose silanizada em comparação a fibra *in natura* pelo método de Segal, Equação 9. Este aumento pode ter ocorrido devido a remoção de materiais amorfos, tais como hemiceluloses e lignina, possibilitando maior liberdade para a fibra de celulose adotar uma estrutura cristalina (CAI et al., 2016). A remoção destes componentes amorfos devido o tratamento de silano ocasiona um aumento da área superficial da fibra, que conseqüentemente aumenta área de contato para a interação fibra/matriz (TEIXEIRA; DALLA JUNIOR; LUZ, 2021).

A cristalinidade da celulose é uma condição importante para a definição de sua aptidão de reforço e sua resistência térmica e mecânica na aplicação em compósitos. A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que o tratamento de silanização realizado foi eficaz para o aumento da cristalinidade dos compósitos e das fibras. Sendo estas eficazes na utilização como reforço, possibilitando maior rigidez e um maior módulo de Young, como observado em outros trabalhos (MARADINI et al., 2020) .

Tabela 5 - Índice de cristalinidade (IC) da celulose para a fibra de *Luffa cylindrica in natura*, silanizada e acetilada.

Fibra de <i>Luffa cylindrica</i>	Índice de cristalinidade (%)
	Segal
<i>In natura</i>	73,56
Silanizada	77,76

Fonte: Própria autoria.

### 5.3. Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 14 exibe os espectros de FTIR para a fibra de LC *in natura* e após os tratamentos de silanização e acetilação. Verifica-se que o tratamento com o agente

de acoplamento de silano ocasionou em espectrogramas semelhantes ao da fibra sem tratamento. Em contrapartida, a acetilação promoveu mudanças significativas, indicando que houve alterações em sua estrutura química.

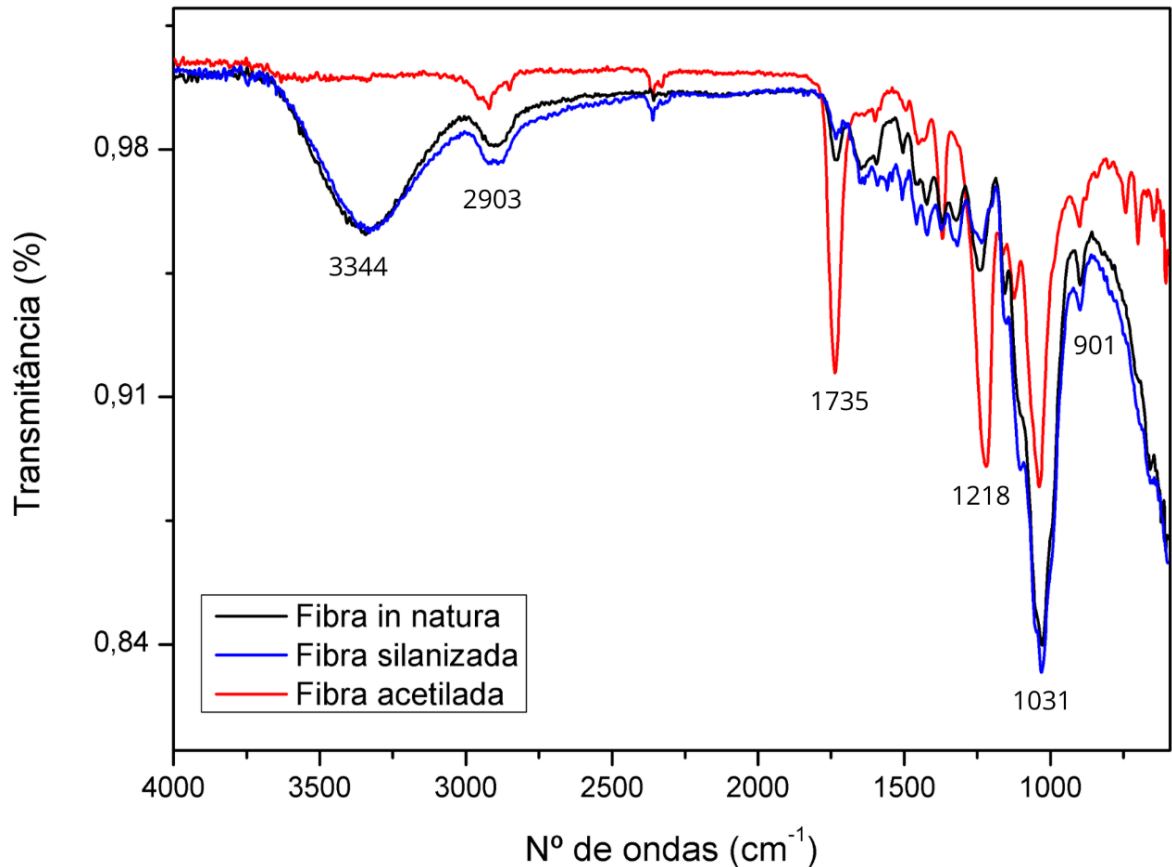


Figura 14 - Espectros de FTIR para a fibra de *Luffa cylindrica in natura*, silanizada e acetilada.

Fonte: Própria autoria.

Os materiais lignocelulósicos possuem grupos funcionais característicos, devido aos seus principais componentes, celulose, hemiceluloses e lignina. O principal grupo funcional da LC, 3344 cm<sup>-1</sup>, permanece o mesmo após o tratamento de silanização, indicando que as fortes ligações dos grupos hidroxilas permaneceram (GONÇALVES et al., 2021). Ao observar o espectro obtido para a fibra acetilada esta faixa não é

visível, o que indica que o tratamento foi completado, corroborando para a diminuição da hidrofiliabilidade da fibra (D'ALMEIDA et al., 2005)

O pico em  $2903\text{ cm}^{-1}$ , correspondente às ligações C-H de grupos metil e metileno (celulose, hemiceluloses e lignina), apresentou intensidade semelhante tanto para a fibra *in natura* quanto para a fibra silanizada, o que assinala que a mistura da fibra hidrofílica com uma matriz hidrofóbica pode ocasionar baixa aderência. Para contornar esta falha são introduzidos substitutos químicos ou aditivos, como ocorreu com a fibra acetilada, que obteve intensidade menor, devido a substituição do grupo -OH por grupo acetil (SILVA et al., 2019; JUNG; SONG; KIM, 2021).

Pode-se observar que houve alterações no comprimento de onda do espectro FTIR após o tratamento de silanização, indicando um alongamento entre a ligação Si-O-Si e as ligações Si-O-celulósicas. As bandas a  $901$  e  $1157\text{ cm}^{-1}$ , Figura 14, confirmam a ligação da celulose ao silano, bem como o alongamento das bandas, sendo visível a  $1031\text{ cm}^{-1}$ . As bandas a  $1238$  a  $1319\text{ cm}^{-1}$  também confirmam a ligação de Si-O-Si e Si-O-celulose (KAMRAN et al., 2021). O alongamento em  $1735\text{ cm}^{-1}$  na fibra acetilada corresponde à carbonila de um éster (acetato), este resultado comprova a eficácia do tratamento de acetilação na fibra de *Luffa cylindrica*. O tratamento pode ser verificado pelo alongamento da banda em  $1218\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao grupo acetil. (D'ALMEIDA et al., 2005; JUNG; SONG; KIM, 2021).

A Figura 15 apresenta os espectros obtidos para os compósitos de poliéster puro e reforçado com diferentes porcentagens de fibras de LC *in natura*, silanizada e acetilada. É notório a semelhança dos espectros obtidos após a inserção de fibras de LC com o do poliéster puro. A banda encontrada em  $2921\text{ cm}^{-1}$  nos compósitos tratados representa o alongamento da ligação de C-H. A banda fraca em  $2365\text{ cm}^{-1}$ , mais aparente no compósito de 20% de fibra *in natura*, é atribuída ao  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera no decorrer da análise (MARADINI et al., 2021).

O compósito silanizado apresentou um alongamento na banda de  $1720\text{ cm}^{-1}$  frente ao poliéster puro, diferentemente do compósito acetilado que houve uma diminuição, sendo este ponto característico do grupo carboxila (C=O). Os espectros em  $1259\text{ cm}^{-1}$  e  $1117\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de alongamento de C-O-C ligadas aos grupos alifáticos e aromáticos, respectivamente. As reflexões em  $1064\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao anel aromático C-H no plano e ao anel aromático C=C no

plano, respectivamente (ABDULLAH; AHMAD, 2013; AHMAD et al., 2011; MARADINI et al., 2021).

A maior frequência obtida para as bandas do compósito silanizado sugerem interação entre o reforço com a matriz, este deslocamento dos picos indica a interação dos grupos do poliéster (-COOH e -OH) com grupos funcionais renascentes de oxigênio da fibra por interações polares. Estes resultados podem indicar que as fibras silanizadas foram incorporadas com sucesso na matriz de poliéster (BORA et al., 2013).

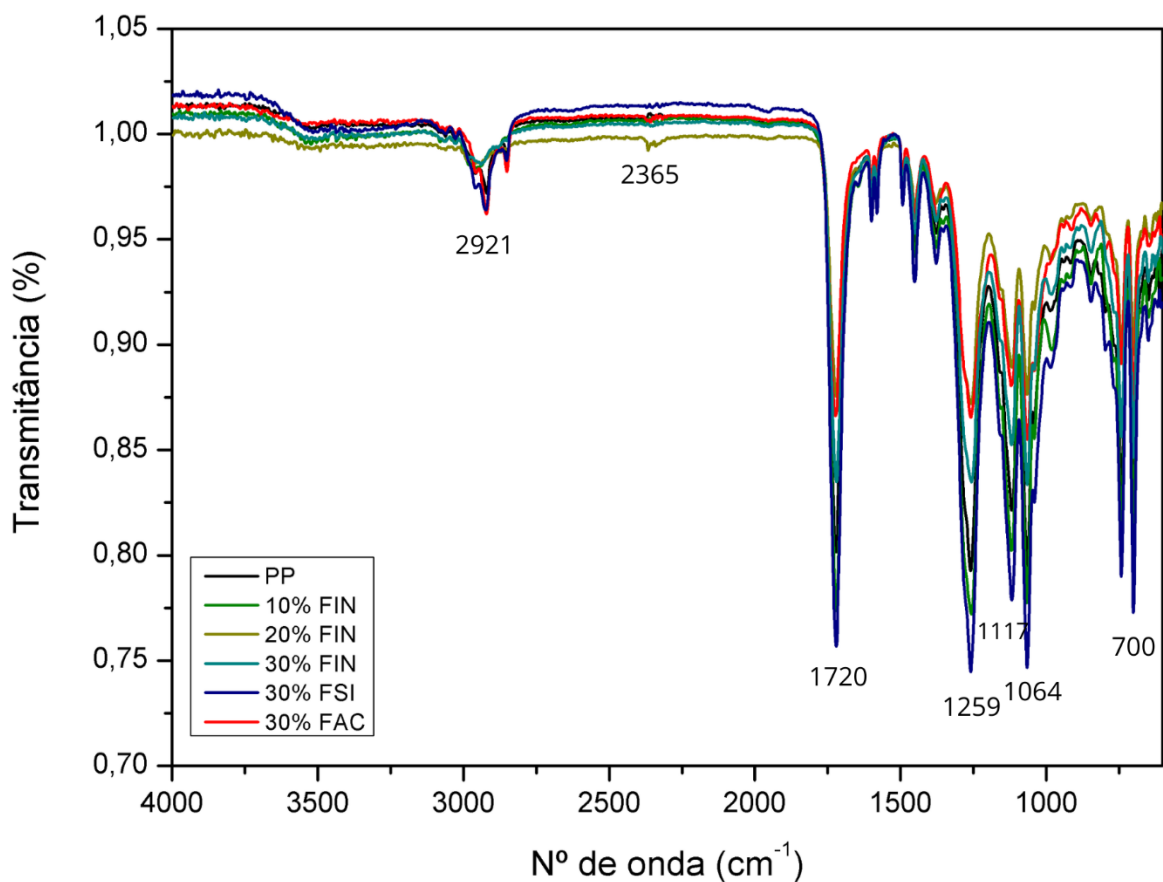


Figura 15 - Espectros FTIR dos compósitos de poliéster puro (PP) e reforçado com diferentes percentagens de *in natura* (FIN), fibra silanizada (FSI) e fibra acetilada (FAC).

Fonte: Própria autoria.

#### 5.4. Ensaio de Impacto Charpy

O ensaio de impacto de Charpy foi realizado com o intuito de observar a variação de energia absorvida por impacto nos compósitos de matriz de poliéster puro, com adição de fibras de bucha em diferentes porcentagens *in natura* e com tratamento na porcentagem de 30%.

A partir da Figura 16 é possível observar que houve aumento significativo da resistência ao impacto com o aumento da porcentagem de reforço, em que o compósito de 30% de fibra *in natura* obteve uma energia ao impacto de 42,27 KJ/m<sup>2</sup>, um aumento de 1255%, em relação ao poliéster puro que obteve 3,12 KJ/m<sup>2</sup>. Ao observar os compósitos reforçados com as fibras tratadas é notável o aumento da resistência ao impacto, em que o silanizado obteve resistência máxima de 46,18 KJ/m<sup>2</sup>, enquanto o acetilado alcançou 61,29 KJ/m<sup>2</sup>, um aumento de 1380 e 1864% em relação ao poliéster, respectivamente. Comparando os compósitos com 30% de reforço tratados entre si, houve aumento de 32% na resistência do acetilado, demonstrando que o tratamento de acetilação foi eficaz.

Os resultados do presente trabalho são superiores quando comparados com os de outros investigadores, como Nazim *et al.*, (2019), que avaliaram a resistência ao impacto dos compósitos híbridos de vidro e fibras de *Kenaf* tratados com NaOH. Os investigadores obtiveram uma resistência máxima ao impacto Charpy de 8,31 KJ/m<sup>2</sup>, para o compósito de poliéster reforçado com 20% de *Kenaf* tratado e 10% de fibras de vidro. Estes resultados demonstram que as fibras de LC adicionadas aos compósitos atuaram como um mecanismo de transferência de carga para aumentar a propagação da fenda, diminuindo assim a fragilidade da matriz de poliéster.

Diante destes resultados, o aumento na porcentagem de reforço do presente trabalho resultou, conseqüentemente, em uma energia mais elevada para a ruptura, ou seja, as fibras absorveram a energia de impacto. Enquanto o resultado dos compósitos acetilados comprova que a adesão fibra/matriz melhorou as propriedades mecânicas, fazendo que a energia de impacto fosse distribuída entre ambos (BUSON, 2018).

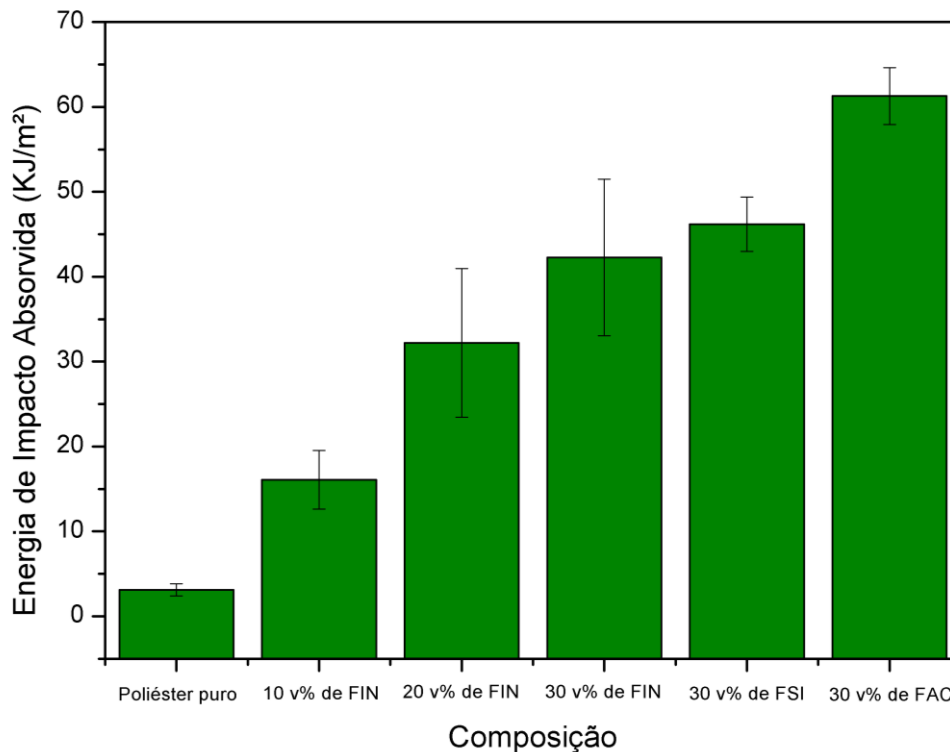


Figura 16 - Variação da energia de impacto absorvida de poliéster puro e compósitos reforçados com diferentes porcentagens de fibra de *Luffa cylindrica in natura* (FIN), fibra silanizada (FSI) e fibra acetilada (FAC).

Fonte: Própria autoria.

O Anexo A apresenta a análise estatística para o ensaio de impacto, o qual revelou que houve diferença significativa entre as forças de impacto dos compósitos de poliéster puro e reforçados com fibras *in natura* e tratados, com 95% de confiança. No Anexo B é apresentado as diferenças estatísticas entre os compósitos, sendo possível observar que o compósito de 30% acetilado se difere estatisticamente de todos os outros. Entretanto, os compósitos reforçados com 30% *in natura* e o silanizado são estatisticamente iguais. O aumento nos resultados ao passo que se aumenta a porcentagem de reforço pode ser atribuído à melhoria das ligações interfaciais e, conseqüentemente, a uma redução dos extrativos de fibra. Estes extrativos são de origem oleosa e resinosa, o que pode atuar como uma barreira na ligação das fibras à matriz polimérica (GONÇALVES et al., 2021).

## 5.5. Resistência à Tração

As Figuras 17 e 18 apresentam os resultados obtidos no ensaio de tração para os compósitos analisados. A deformação máxima, Figura 17a, foi a única propriedade que não sofreu mudança significativa após a adição das fibras de LC.

É possível observar comportamento semelhante nas Figuras 17b e 18a para a tensão e tenacidade, respectivamente. Após a inserção de fibras na matriz há um decréscimo em ambas propriedades, quando comparado com o poliéster puro. Entretanto ao se analisar apenas os compósitos reforçados com fibras tratadas ou *in natura* é visível uma melhoria significativa para o compósito reforçado com 30% de fibra acetilada.

Fundamentado nas imagens 17 e 18, é possível propor que houve pouca aderência da fibra de bucha na matriz de poliéster nas porcentagens investigadas sem tratamento e após a silanização. Essa má aderência pode ser associada a permanência de fibras desalinhadas durante o processo. Visto que mesmo após a limpeza da bucha vegetal, demonstrado na Figura 11, não foi possível retirar todas as fibras que não estavam na direção do carregamento do compósito, sem afetar o alinhamento, devido à natureza esponjosa que a LC possui.

Os valores obtidos para o compósito com fibra de bucha silanizada se mostraram semelhantes ao compósito de 30% sem tratamento, tendo valores reduzidos de resistência à tração em comparação ao poliéster puro. O tratamento de acetilação promoveu um aumento considerável no módulo de elasticidade de 86%, em comparação ao poliéster puro. Este aumento demonstra que a transferência de tensões da matriz para as fibras foi eficiente neste teor de reforço estudado.

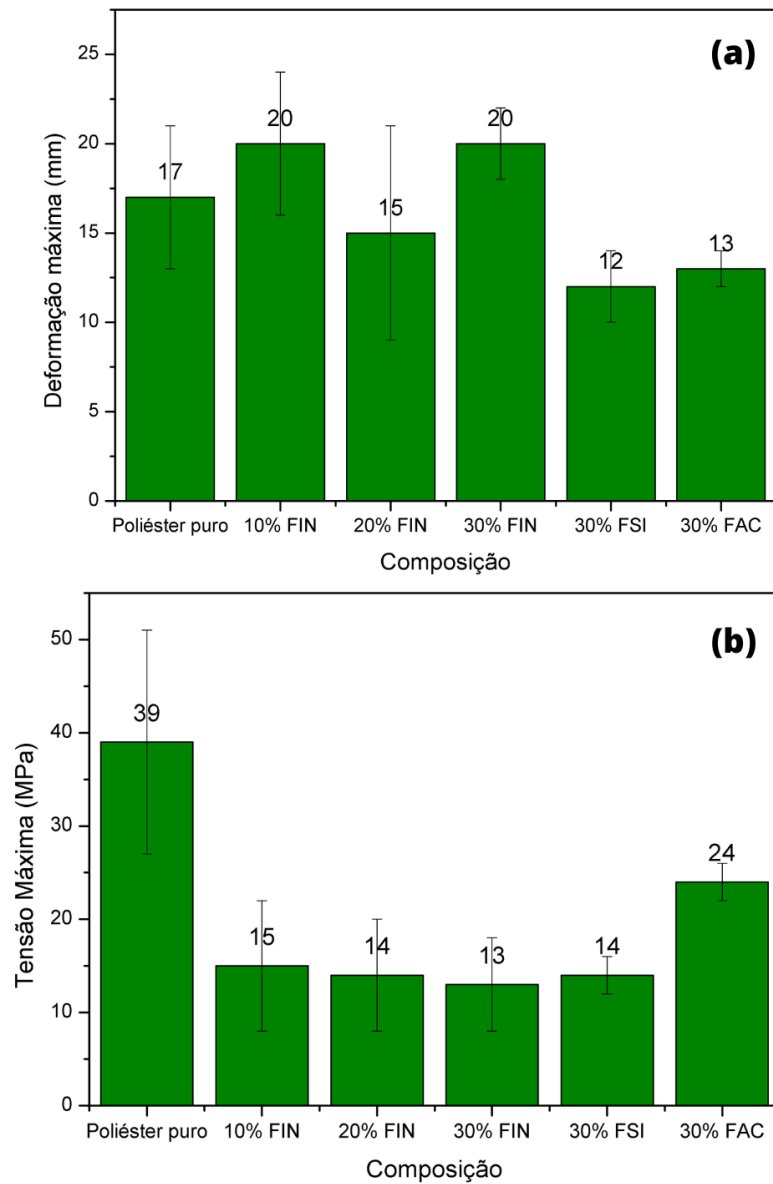


Figura 17 - Resultados de (a) deformação máxima e (b) tensão máxima para os compósitos de poliéster sem tratamento (FIN) e reforçado com fibras acetiladas (FAC) e fibras silanizadas (FSI).

Fonte: Própria autoria.

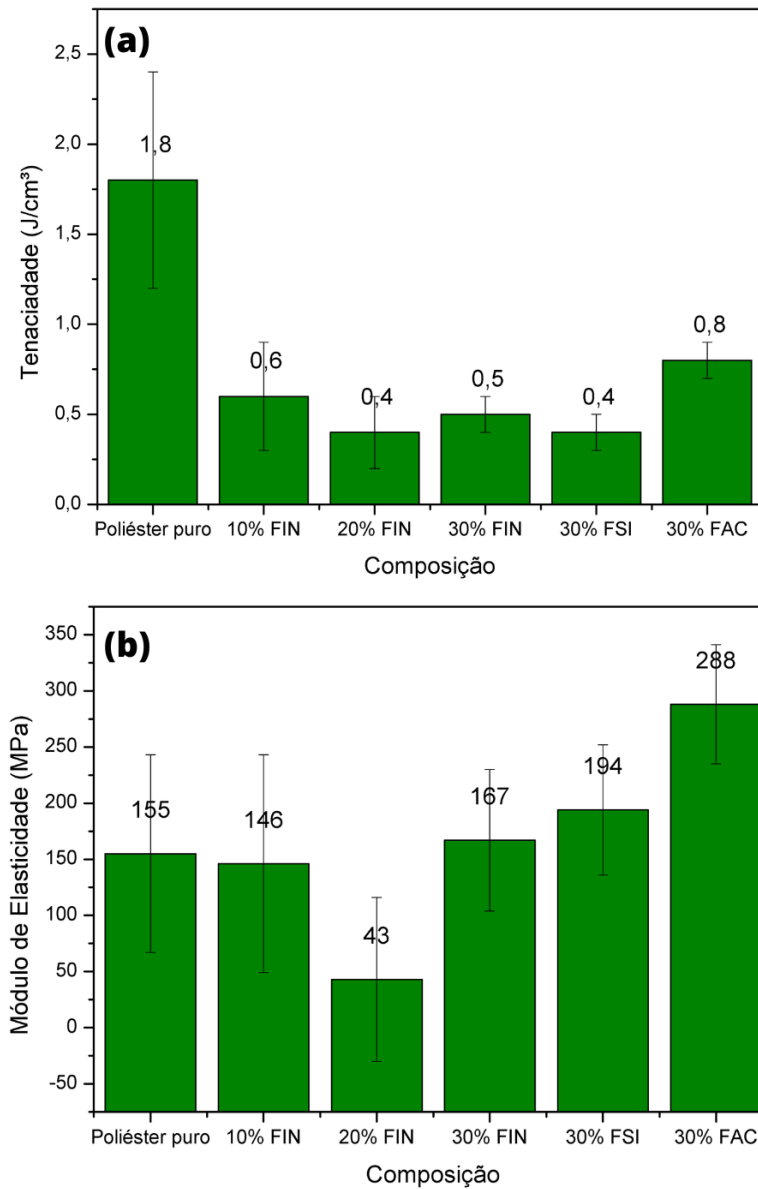


Figura 18 - Resultados de (a) tenacidade e (b) módulo de elasticidade para os compósitos de poliéster puro e reforçado com fibras sem tratamento (FIN), acetiladas (FAC) e silanizadas (FSI).

Fonte: Própria autoria.

## 5.6. Análise térmica

Na Figura 19 é apresentado o padrão de estabilidade e decomposição térmica das fibras *in natura*, silanizada e acetilada. É possível visualizar duas fases de degradação

em ambas as fibras. A primeira fase de degradação para a fibra sem tratamento ocorreu entre 45 e 102°C, com uma perda de massa de 5,91%, essa etapa refere-se à evaporação da água (PREMALATHA et al., 2021). Enquanto para a fibra silanizada a perda de massa foi de 3,67%, na mesma faixa de temperatura. A segunda fase ocorreu entre 261 e 337°C, com uma perda de massa de 24,88% para a fibra sem tratamento e de 17,59% para a fibra silanizada. Esta etapa está relacionada com a degradação das hemiceluloses e da celulose presente na fibra, as quais se degradam na faixa de 220-315°C e 315-400°C, respectivamente. Neste estágio há também a decomposição da lignina, visto que este é o componente que se decompõe em ritmo mais lento, quando comparado aos demais elementos, na faixa de 160 a 900°C (MOHANTA; ACHARYA, 2016).

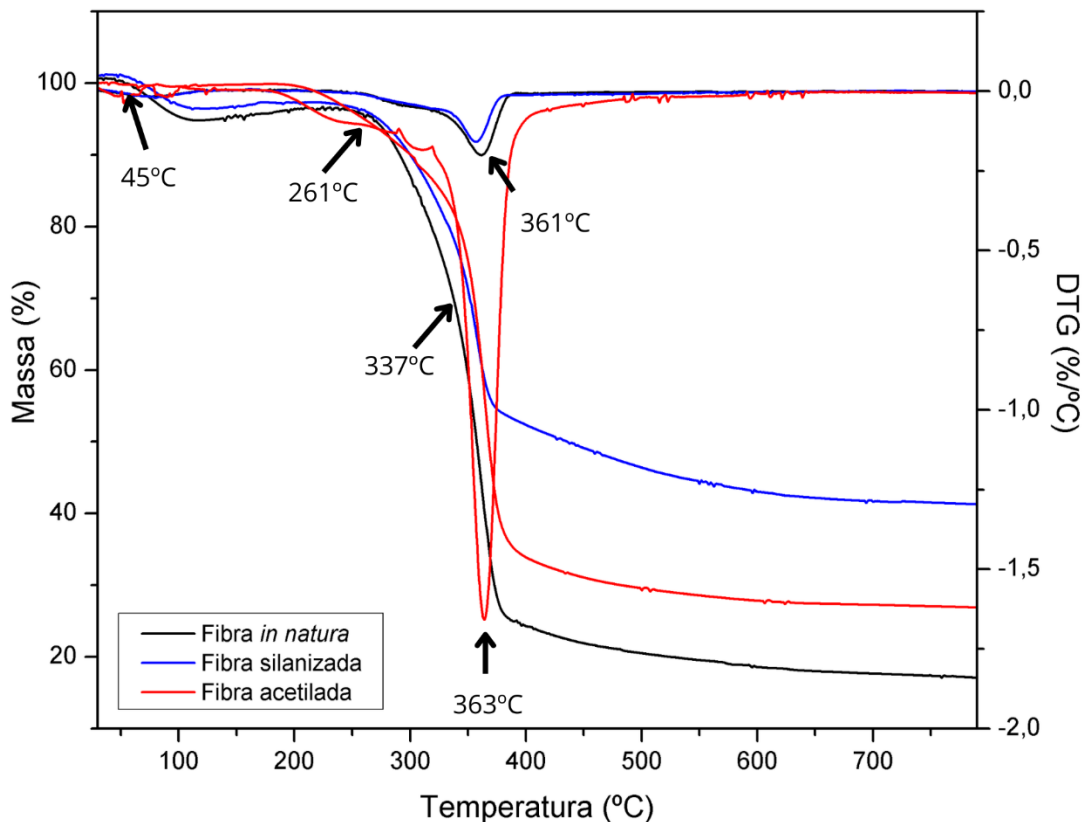


Figura 19 - Termograma (TG) e derivada da termogravimétrica (DTG) para fibra natural de *Luffa cylindrica* e tratadas.

Fonte: Própria autoria.

A fibra acetilada demonstrou maior estabilidade térmica até 200°C, com perda de massa de 0,36% até 100°C, este resultado revela que o tratamento inibiu a absorção de umidade da fibra, do mesmo modo que retirou componentes de sua superfície, como cera, lignina e hemicelulose (BLEDZKI et al., 2008). A etapa de degradação referente a hemicelulose e a celulose ocorreu entre 211 a 316°C, com perda de massa de 12,16%.

De acordo com a literatura, são esperados 3 estágios de degradação para as fibras de *Luffa cylindrica*, perda de água, degradação da celulose e hemiceluloses e degradação da lignina como o encontrado nos trabalhos de Mohanta e Acharya, (2016) e Premalatha et al, (2021). Entretanto, pelo gráfico obtido neste trabalho não é possível visualizar a última etapa, apenas pelo DTG. Sendo assim, a última fase iniciou-se entre 337 e 367°C, com uma perda de massa de 32% e 46% para a fibra silanizada e não tratada, respectivamente. Enquanto a degradação da fibra acetilada ocorreu entre 332 e 385°C com uma perda de 47,59% de sua massa. Esta etapa pode ser atribuída à decomposição da lignina em subunidades (GANESH; MURALIKANNAN, 2016). A Tabela 6 apresenta resumidamente os dados obtido na análise termogravimétrica para as fibras de LC *in natura* e após os tratamentos.

Diante dos resultados, é possível visualizar que a fibra silanizada que obteve o maior residual de massa após a análise termogravimétrica, em razão de grupos presentes no agente de silano que possuem afinidade com os grupos hidroxilas (OH) da fibra. Esta interação gera uma estrutura rígida em torno das fibras, inibindo a perda de massa (SILVA et al., 2019). O pico de DTG para a fibra silanizada diminuiu frente a fibra *in natura*, podendo ser atribuído a possíveis falhas que possam ocorrer na interação fibra/matriz (DHARMALINGAM; MEENAKSHISUNDARAM; KUGARAJAH, 2020). Em contrapartida, o aumento da estabilidade térmica da fibra acetilada pode ser atribuído a retirada de cera, lignina e hemicelulose da superfície da fibra, que o tratamento ocasiona (SILVA; MAIA; MULINARI, 2021)

Tabela 6 - Resumo dos dados encontrados para as fibras de *Luffa cylindrica in natura* e após os tratamentos

Amostra	Temperatura de Degradação (°C)			Pico DTG (°C)	Massa residual à 790°C (%)
	1ª fase	2ª fase	3ª fase		

FIN	45	261	337	361	17,10
FSI	45	261	337	356	41,27
FAC	--	211	332	363	26,86

Fonte: Própria autoria.

A degradação térmica dos compósitos pode ser vista na Figura 20, sendo possível observar que ambos os materiais apresentam o mesmo padrão de decomposição, semelhante ao encontrado para as fibras. Até 200°C há estabilidade térmica, com perda de massa muito baixa, referente a evaporação de umidade, devido a presença de hidroxilas (GANESH; MURALIKANNAN, 2016). Entre 200 a 300°C os compósitos de poliéster puro e com 10, 20 e 30% de fibra de *in natura* perderam de 7 a 10% de sua massa, ao passo que os compósitos silanizado e acetilado perderam 9,10 e 9,7% de sua massa, respectivamente. Nesta etapa ocorre a degradação da hemicelulose em subunidades.

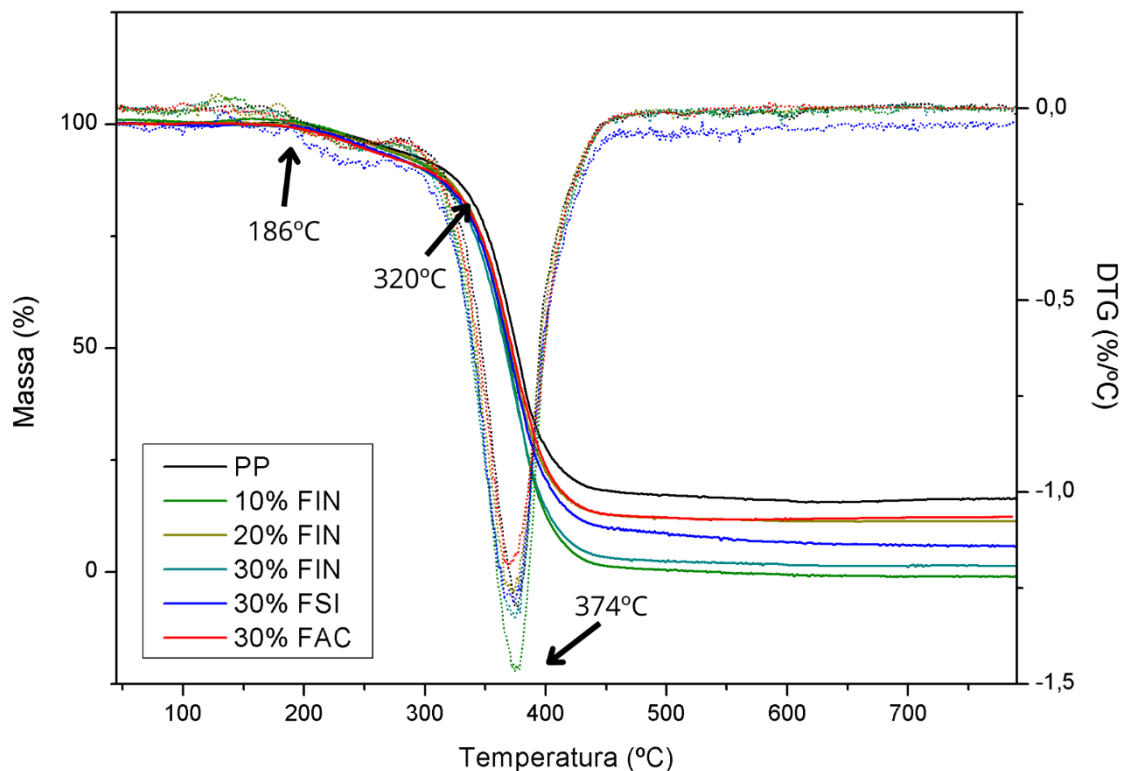


Figura 20 - Termograma (TG) e derivada da termogravimétrica (DTG) para compósitos de poliéster puro (PP) e para os compósitos reforçados com diferentes porcentagens de fibra *in natura* (FIN), silanizada (FSI) e acetilada (FAC).

Fonte: Própria autoria.

O estudo de Ferreira *et al.* (2017), demonstrou a degradação térmica para poliéster puro, em que acima de 100°C há uma liberação de água e uma perda de 2% a 175°C, enquanto que a 330°C há uma grande perda de massa. A investigação aqui realizada, obtida a temperaturas superiores a 320°C, submeteu os compósitos ao processo de degradação térmica, tendo a sua taxa máxima a aproximadamente 425°C. Com base no DTG, Figura 20, curvas para os compósitos, é possível observar pequenas diferenças entre as curvas DTG do poliéster puro e as curvas dos compósitos. Os picos principais das curvas mostram que os compósitos se degradaram a temperaturas próximas umas das outras, de 374°C

Os resultados obtidos de TG e DTG para os compósitos demonstraram que os tratamentos propostos demandaram maiores temperaturas para ocorrência de todas as três fases características de degradação. A decomposição inicial dos compósitos a partir de 186°C é devido a capacidade isolante e hidrofóbica da matriz de poliéster, ou seja, menor absorção de umidade, a qual caracteriza a estabilidade inicial dos compósitos (FERREIRA *et al.*, 2017)

#### 5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia de Raios-X Dispersiva (EDS)

A Figura 21 apresenta as fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar o grau de aderência e compatibilidade das fibras de LC com e sem tratamento. A fotomicrografia da fibra *in natura* revela uma característica dos materiais lignocelulósicos, que possuem uma superfície irregular com várias camadas, indicada pelas setas na Figura 21a (GONÇALVES *et al.*, 2021). Estas camadas irregulares são causadas devido as impurezas presentes na fibra, observadas sob a forma de mucilagem, as quais levam à má aderência das fibras com a matriz (KAMRAN *et al.*, 2021). Após o tratamento de silanização pode-se observar uma diminuição da mucilagem presente na superfície das fibras, Figura 21b, mostrando as microfibrilas de celulose sem rachaduras. Essa diminuição da mucilagem ocorre devido efeito do tratamento por silano na superfície da fibra,

elevando a probabilidade de melhor aderência à matriz de poliéster (GONÇALVES et al., 2021; KAMRAN et al., 2021).

O tratamento de acetilação revelou a estrutura fibrilar da fibra, Figura 21c, demonstrando a remoção de impurezas que estavam presentes nas imagens anteriores. Essa estrutura mais rugosa é resultado da substituição dos grupos hidroxilas por grupos acetil, que conseqüentemente acarretaram menores poros e rugosidade. Diante destes resultados, pode-se afirmar que o tratamento foi eficaz e pode proporcionar maiores possibilidades de adesão a uma matriz polimérica (D'ALMEIDA et al., 2005; KAMRAN et al., 2021).

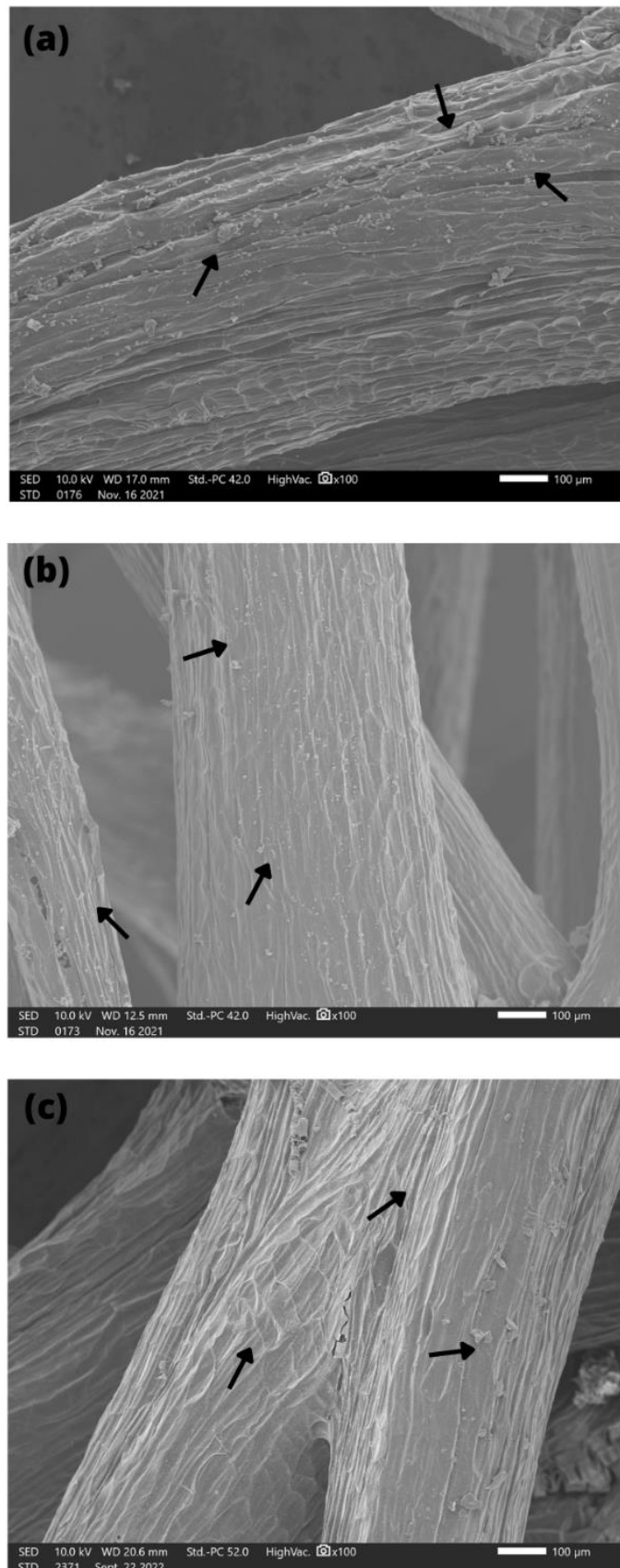


Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fibra de bucha para (a) *in natura* 100x, (b) fibra silanizada 100x, (c) fibra acetilada 100x.

Fonte: Própria autoria.

A Figura 22 apresenta as fotomicrografias para os compósitos reforçados com fibras de LC *in natura* e tratadas. Na Figura 22a as setas indicam um elevado número de *pull-outs* no compósito, ou seja, ocorreu dissipação de energia por fricção mecânica, as fibras foram arrancadas da matriz demonstrando a baixa aderência da interface. Na Figura 22b observa-se essa interação mais próxima, sendo visível os pontos em que a fibra não se ligou com a matriz. Estas falhas são geralmente observadas quando a aderência entre fibra e matriz não é suficiente, mostrando que a compatibilidade fibra/matriz é fraca. Este resultado revela que quando uma força é aplicada ao compósito de LC, as fibras podem ser arrancadas da matriz porque a estrutura do compósito não consegue transferir a força eficazmente (SEKI, 2009).

A micrografia do compósito de poliéster reforçado com LC silanizado, Figura 22c, mostra uma superfície com maior aderência e menor aparecimento de *pull-outs*, como indicado pelas setas. Pode-se verificar que a trinca causada pelo impacto é defletida ao se aproximar das fibras. Em razão da silanização ser um tratamento superficial, o silano criou uma fina camada na superfície que agiu como elo da ligação fibra/matriz, gerando maior compatibilidade no compósito, Figura 22d (DHARMALINGAM; MEENAKSHISUNDARAM; KUGARAJAH, 2020; TEIXEIRA; VILSON DALLA JUNIOR; LUZ, 2021). Por causa desta melhoria na aderência, os compósitos tornaram-se mais tenazes. O que se pode ver após os testes de impacto, os compósitos LC silanizados obtiveram uma melhoria de 1380% na sua resistência ao impacto, as ligações interfaciais fortaleceram-se e a tensão pode ser transferida e evitando o desgaste (GANESH; MURALIKANNAN, 2016).

Com base na Figura 22e é adequado dizer que houve melhor interação da fibra com a matriz, quando comparado a fibra *in natura* ou silanizada. A Figura 22f apresenta aproximadamente a interface do compósito, não sendo visível falhas na ligação fibra/matriz. Essa adesão pode estar associada as ligações químicas ocasionadas pelo tratamento, comprovado pelo FTIR, que fornecem maior resistência, corroborando para o aumento expressivo na resistência ao impacto de 1864%. Outro resultado importante obtido a partir destas micrografias é a diminuição do aspecto esponjoso da fibra, o que contribuía para absorção de umidade.

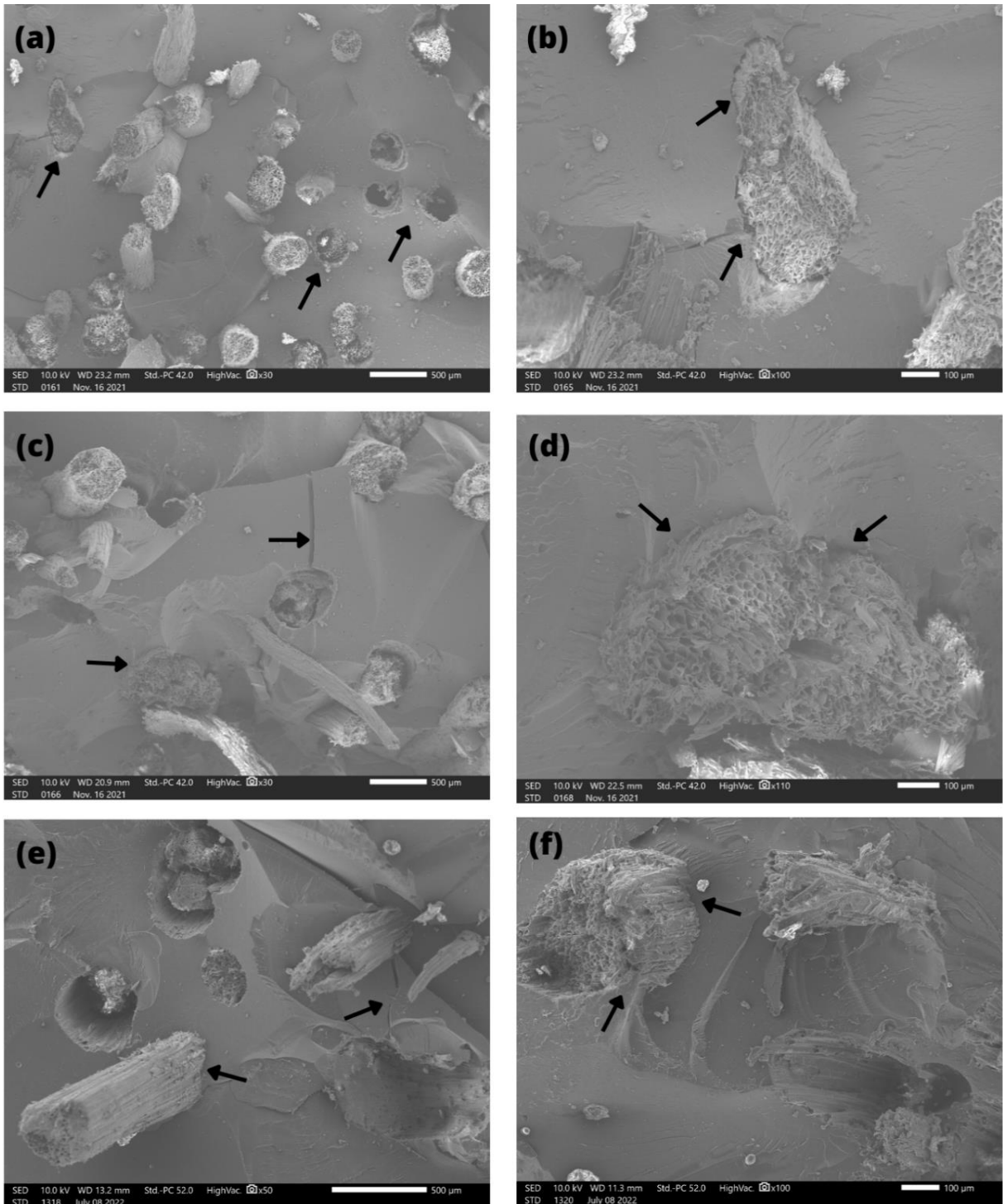


Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os compósitos de fibra de *Luffa cylindrica* (a-b) *in natura* 30x e 100x, (c-d) fibra silanizada 30x e 100x e (e-f) fibra acetilada 50x. e 100x.

Fonte: Própria autoria.

A Figura 23 apresenta a análise para as fibras após o tratamento de silanização, sendo este o único tratamento aqui possível de se analisar pelo EDS, visto que a acetilação irá incorporar elementos químicos que já fazem parte da fibra. A análise EDS expressa

uma presença de 49% C, 39,23% O, 8,94% Si, e 2,83% Au, sendo o ouro devido à metalização. O elevado teor de carbono e oxigênio é resultado da composição das fibras lignocelulósicas, que consistem principalmente em celulose, hemicelulose e lignina (GANESH; MURALIKANNAN, 2016). O silício presente na fibra prova a eficiência do tratamento aplicado.

A relação encontrada de  $O/C = 0,80$  fornece informação sobre a proporção da composição na superfície, este valor indica que a superfície tem uma proporção inferior de lignina, uma vez que a relação  $O/C$  de 0,35 está relacionada com a lignina. É relatado na literatura que a razão de 0,83 tem relação com a celulose e hemicelulose e pectina, ou seja, o resultado aponta para uma maior proporção destes componentes após o tratamento (MOHANTA; ACHARYA, 2016).

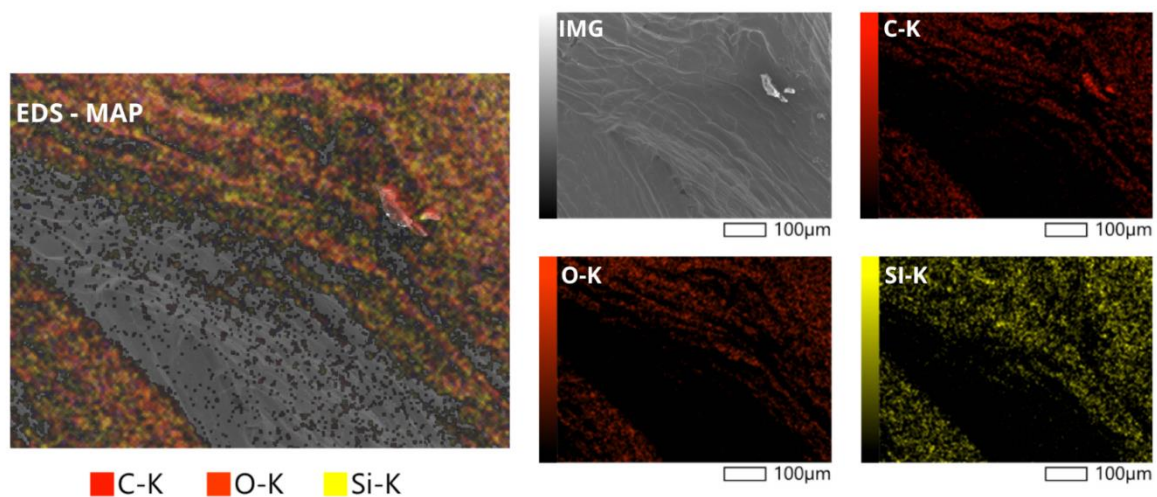


Figura 23 – Micrografia da fibra de *Luffa cylindrica* após o tratamento de silanização.

Fonte: Própria autoria.

## 5.8. Absorção de água

A Figura 24 expõe o comportamento de absorção de água dos compósitos de poliéster puro e reforçado com fibras de *Luffa cylindrica* sem tratamento e após os tratamentos durante 14 dias. É visível a estabilidade de massa dos corpos de prova de PP, os quais possuem uma variação de 0,2% em sua massa, confirmando o caráter hidrofóbico da matriz. Em contrapartida, maiores teores de absorção de água foram

obtidos à medida que a carga de reforço foi aumentada, devido a característica hidrofílica das fibras lignocelulósicas.

Nota-se que o compósito com 30% de fibra *in natura* absorveu, relativamente, mais água que o compósito com a mesma quantidade de fibra silanizada. Esse resultado é consequência que o tratamento químico aumentou ligeiramente a interação na interface fibra/matriz, como pode ser visto na Figura 22(c-d). Entretanto, essa baixa diferença na porcentagem de absorção obtida para a fibra tratada demonstra que as cargas de fibras adicionadas na resina de poliéster não demonstraram interferência na resistência à umidade durante 14 dias.

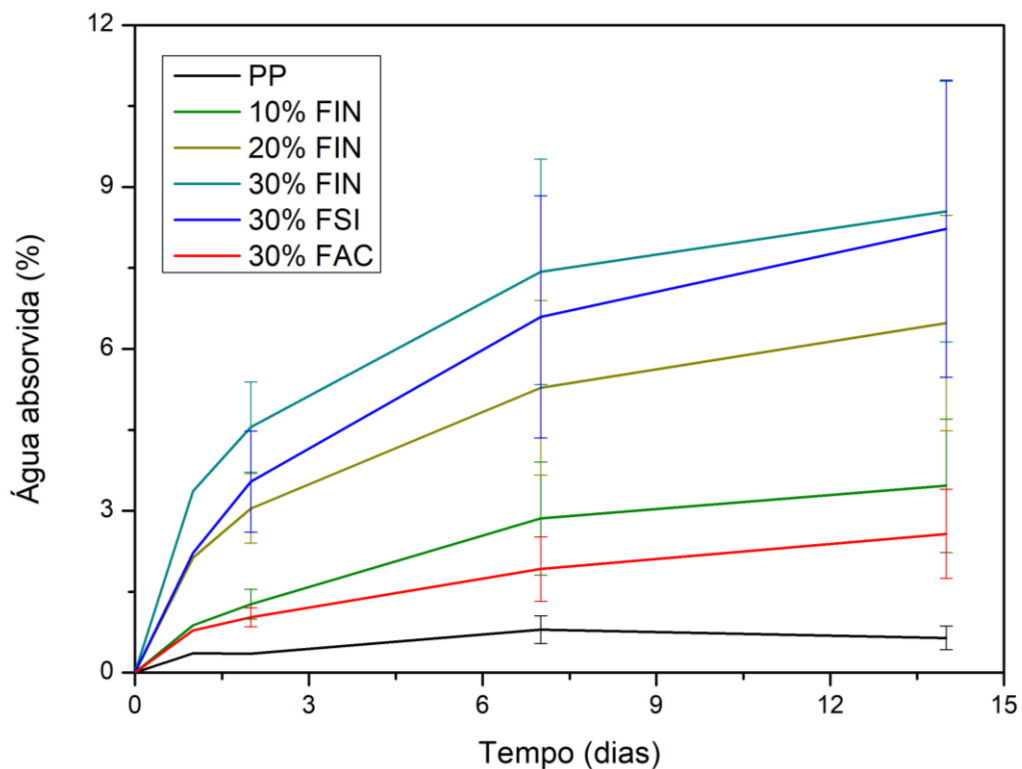


Figura 24 - Absorção de água durante 15 dias para os compósitos de poliéster puro (PP) e reforçados com fibra *in natura* (FIN), acetilado (FAC) e silanizado (FSI).

Fonte: Própria autoria.

Por outro lado, o compósito reforçado com 30% de fibras acetiladas exibiu comportamento superior aos demais materiais, com absorção máxima de 2,6% de água em 14 dias, enquanto a fibra sem tratamento no mesmo período absorveu 8,5%, uma redução de 69%. Esse resultado corrobora para o difratograma obtido na Figura 13, o qual não apresentou o pico característico de hidroxilas, que dão a característica

hidrofílica da fibra. Como consequência disso, pode-se concluir que o tratamento de acetilação realizado neste trabalho tornou a fibra mais hidrofóbica e, do mesmo modo, mais compatível com a matriz, como apresentado na Figura 22(e-f).

Semelhantemente, o trabalho desenvolvido por Chung *et al.*, (2018) confirmou a diminuição na absorção de água nos compósitos de PLA e kenaf após a acetilação das fibras, quando comparado aos compósitos reforçado por fibras sem tratamento. Essa redução é resultado da substituição dos grupos hidroxilas do kenaf por grupos acetil.



## 6. CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos, pode-se concluir que a metodologia proposta para os tratamentos de acetilação e silanização foram eficientes para a melhoria da interação interfacial das fibras de *Luffa cylindrica* com a matriz de poliéster.

Pode-se observar que o aumento na porcentagem de reforço de *Luffa cylindrica in natura* originou materiais com melhores propriedades mecânicas. Entretanto, a análise de MEV demonstrou que a compatibilidade da fibra com a matriz foi fraca.

Devido a isto, foi empregado os tratamentos de silanização e acetilação, os quais produziram compósitos superiores aos reforçados com fibras *in natura*. A incorporação do silício após o tratamento foi comprovada pelo EDS, enquanto a fibra acetilada se tornou menos hidrofílica, como demonstrado na análise de absorção de água. Além disso, este tratamento desenvolveu estabilidade térmica até 200°C, em consequência da substituição dos grupos hidroxilas da fibra.

Com base no que foi descrito, conclui-se que o trabalho atingiu os objetivos propostos, comprovando a eficiência das fibras de *Luffa cylindrica* como reforço. Sendo a acetilação a modificação mais bem-sucedida, gerando compósitos com maior afinidade entre a fibra lignocelulósica e a matriz de poliéster.

## 7. REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N. M.; AHMAD, I. Potential of using polyester reinforced coconut fiber composites derived from recycling polyethylene terephthalate (PET) waste. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 4, p. 584–590, 2013.
- ADEYANJU, C. A. et al. A review on Luffa fibres and their polymer composites. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 4, p. 2797–2813, 2021.
- AHMAD, S. H. et al. Polyester-Kenaf composites: Effects of alkali fiber treatment and toughening of matrix using liquid natural rubber. **Journal of Composite Materials**, v. 45, n. 2, p. 203–217, 2011.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Quimica Nova**, v. 36, n. 1, p. 114–122, 2013.
- ALHIJAZI, M. et al. Recent developments in Luffa natural fiber composites: Review. **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 18, p. 1–25, 2020.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. **Annual Book of ASTM Standards**, p. 1–13, 2014.
- ASHOK, K. G.; KALAICHELVAN, K.; DAMODARAN, A. Effect of Nano Fillers on Mechanical Properties of Luffa Fiber Epoxy Composites. **Journal of Natural Fibers**, v. 0, n. 0, p. 1–18, 2020.
- ASTM-D6110-10. Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. **Astm**, p. 17, 2010.
- ASTM D570. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. **ASTM Standards**, v. 98, n. Reapproved 2010, p. 25–28, 2014.
- ASYRAF, M. R. M. et al. Dynamic mechanical behaviour of kenaf cellulosic fibre biocomposites: a comprehensive review on chemical treatments. **Cellulose**, v. 28, n. 5, p. 2675–2695, 2021.
- BHUVANESHWARAN, M. et al. Natural Cellulosic Fiber from Coccinia Indica Stem for Polymer Composites: Extraction and Characterization. **Journal of Natural Fibers**, v. 18, n. 5, p. 644–652, 2021.

- BLEDZKI, A. K. et al. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. **Express Polymer Letters**, v. 2, n. 6, p. 413–422, 2008.
- BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M. Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 256–260, 2005.
- BORA, C. et al. Strong and conductive reduced graphene oxide/polyester resin composite films with improved mechanical strength, thermal stability and its antibacterial activity. **Composites Science and Technology**, v. 87, p. 1–7, 2013.
- BORSOI, C. et al. Thermal degradation behavior of cellulose nanofibers and nanowhiskers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, n. 3, p. 1867–1878, 2016.
- BUSON, R. F. **Investigação das propriedades mecânicas dos compósitos de resina poliéster insaturada reforçados com fibras de bambu natural e modificadas superficialmente**. 2018. Dissertação (Mestrado) - Centro de tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, 2018..
- CAI, M. et al. Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 90, p. 589–597, 2016.
- CASTRO, B. D. A Interface Essencial da Engenharia de Produção no Mundo Corporativo 4. **A Interface Essencial da Engenharia de Produção no Mundo Corporativo 4**, v. 3, 2019.
- CAVALCANTI, D. K. K. et al. Comparative analysis of the mechanical and thermal properties of polyester and epoxy natural fibre-reinforced hybrid composites. **Journal of Composite Materials**, v. 55, n. 12, p. 1683–1692, 2021.
- CHOKSHI, S. et al. Chemical Composition and Mechanical Properties of Natural Fibers. **Journal of Natural Fibers**, v. 0, n. 0, p. 1–12, 2020.
- CHUNG, T. J. et al. The improvement of mechanical properties, thermal stability, and water absorption resistance of an eco-friendly PLA/kenaf biocomposite using acetylation. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 8, n. 3, 2018.
- D'ALMEIDA, A. L. F. S. et al. Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*).

**Polímeros**, v. 15, n. 1, p. 59–62, 2005.

DANIEL-MKPUME, C. C. et al. Effect of Luffa cylindrica fiber and particulate on the mechanical properties of epoxy. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 102, n. 9–12, p. 3439–3444, 2019.

DANIEL, I. M.; ISHAI, O. **Engineering mechanics of composite materials**. [s.l.: s.n.].

DHARMALINGAM, S.; MEENAKSHISUNDARAM, O.; KUGARAJAH, V. Effect of degree of silanization of luffa on the properties of luffa-epoxy composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 603, n. June, 2020.

FERREIRA, M. V. F. et al. Thermogravimetric characterization of polyester matrix composites reinforced with eucalyptus fibers. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 4, p. 396–400, 2017.

FILHO, G. R. et al. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. **Journal of Membrane Science**, v. 177, n. 1–2, p. 225–231, 2000.

GANESH, B. N.; MURALIKANNAN, R. Comprehensive Characterization of Lignocellulosic Fruit Fibers Reinforced Hybrid Polyester Composites. **International Journal of Materials Science and Applications**, v. 5, n. 6, p. 302, 2016.

GHALI, L. et al. Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties. **Materials Letters**, v. 63, n. 1, p. 61–63, 2009.

GHALI, L. et al. Effect of chemical modification of luffa cylindrica fibers on the mechanical and hygrothermal behaviours of polyester/luffa composites. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 3836–3849, 2011.

GONÇALVES, B. M. M. et al. Surface treatments of coffee husk fiber waste for effective incorporation into polymer biocomposites. **Polymers**, v. 13, n. 19, p. 1–22, 2021.

JUNG, J. S.; SONG, K. H.; KIM, S. H. Biodegradable Acetylated Kenaf Fiber Composites. **Fibers and Polymers**, v. 22, n. 12, p. 3437–3443, 2021.

KALUSURAMAN, G. et al. Dynamic-mechanical properties as a function of luffa fibre content and adhesion in a polyester composite. **Polymer Testing**, v. 87, n. March, p.

106538, 2020.

KAMRAN, M. J. et al. A review: Surface treatments, production techniques, mechanical properties and characteristics of *Luffa cylindrica* bio composites. **Journal of Industrial Textiles**, p. 1–31, 2021.

KENNED, J. J.; SANKARANARAYANASAMY, K.; KUMAR, C. S. Chemical, biological, and nanoclay treatments for natural plant fiber-reinforced polymer composites: A review. **Polymers and Polymer Composites**, v. 29, n. 7, p. 1011–1038, 2021.

KUMAR, S. et al. Physical and mechanical properties of natural leaf fiber-reinforced epoxy polyester composites. **Polymers**, v. 13, n. 9, 2021.

LI, M. et al. Recent advancements of plant-based natural fiber–reinforced composites and their applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 200, n. August, 2020.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. **Editora Edgard Blucher LTDA**, v. 1, p. 191, 2004.

MARADINI, G. DA S. **Nanocristais de celulose como reforço eficiente em compósitos poliméricos utilizando monômero de estireno como agente compatibilizante**. 2020. Dissertação ( Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Espírito Santo, 2020.

MARADINI, G. DA S. et al. Characterization of polyester nanocomposites reinforced with conifer fiber cellulose nanocrystals. **Polymers**, v. 12, n. 12, p. 1–19, 2020.

MARADINI, G. DA S. et al. Impact and Tensile Properties of Polyester Nanocomposites Reinforced with Conifer Fiber Cellulose Nanocrystal: A Previous Study Extension. **Polymers**, v. 13, n. 11, p. 1878, 2021.

MIRACLE, D. B.; DONALDSON, S. L. **ASM Handbook Volume 21: Composites**. v 21 ed. [s.l: s.n.].

MOHANTA, N.; ACHARYA, S. K. Fiber surface treatment: Its effect on structural, thermal, and mechanical properties of *Luffa cylindrica* fiber and its composite. **Journal of Composite Materials**, v. 50, n. 22, p. 3117–3131, 2016.

MOTLOUNG, M. P. et al. Cellulose nanostructure-based biodegradable nanocomposite foams: A brief overview on the recent advancements and

perspectives. **Polymers**, v. 11, n. 8, 2019.

NADUPARAMBATH, S. et al. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 13–20, 2018.

NAGARAJAN, K. J. et al. **A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: Pretreatment, preparation, and characterization**. [s.l.: s.n.]. v. 42

NAZIM, A. R. M.; ANSARI, M. N. M.; ATIQA, A. Impact strength and morphological properties of Kenaf/glass fibre/polyester hybrid composite for attenuator application. **Materials Today: Proceedings**, v. 29, n. November 2018, p. 119–122, 2019.

NISHIMURA, H. et al. Direct evidence for  $\alpha$  ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–11, 2018.

PATEL, V. K.; DHANOLA, A. Influence of CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub> microfillers on physico-mechanical properties of Luffa cylindrica/polyester composites. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 19, n. 2, p. 676–683, 2016.

PREMALATHA, N. et al. Structural and Thermal Properties of Chemically Modified Luffa Cylindrica Fibers. **Journal of Natural Fibers**, v. 18, n. 7, p. 1038–1044, 2021.

QUINAYÁ, D. C. P. **Fabricação e Caracterização de Materiais Compósitos Resina Epóxi/Fibras de Bucha (Luffa cylindrica)**. 2017. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.

RAJAK, D. K. et al. Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications. **Polymers**, v. 11, n. 10, 2019.

SANTOS, M. DA S. et al. Aproveitamento De Precusores Lignocelulósicos Para Produção De Acetato De Celulose. **Quimica Nova**, v. 43, n. 3, p. 279–285, 2020.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SEKI, Y. Innovative multifunctional siloxane treatment of jute fiber surface and its effect on the mechanical properties of jute/thermoset composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 508, n. 1–2, p. 247–252, 2009.

- SILVA, N. G. S.; MAIA, T. F.; MULINARI, D. R. Effect of Acetylation with Perchloric Acid as Catalyst in Sugarcane Bagasse Waste. **Journal of Natural Fibers**, v. 0, n. 0, p. 1–15, 2021.
- SILVA, A. M. B. DA. **Modificação superficial de fibras de curauá por silanização**. 2017. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.
- SILVA, A. M. B. DA et al. Effect of silane treatment on the Curaua fibre/polyester interface. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 48, n. 4, p. 160–167, 2019.
- SILVA, H. S. P. DA. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro**. 2010. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- SPINACÉ, M. A. S. et al. Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: Sisal vs. curauá. **Polimeros**, v. 21, n. 3, p. 168–174, 2011.
- TAPPI. T211 Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C. **TAPPI standard test methods**, v. T211 om-02, p. 7, 2007.
- TAPPI. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. **TAPPI standard test methods**, p. 5–9, 2009.
- TAPPI. Acid-insoluble lignin in wood and pulp (Reaffirmation of T 222 om-02). **TAPPI standard test methods**, p. 1–7, 2011.
- TAPPI. Solvent extractives of wood and pulp (Proposed revision of T 204 cm-97). **TAPPI Standard Test Methods**, 2012.
- TEIXEIRA, L. A.; VILSON DALLA JUNIOR, L.; LUZ, S. M. Chemical treatment of curaua fibres and its effect on the mechanical performance of fibre/polyester composites. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 50, n. 4, p. 189–199, 2021.
- XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806–819, 2010.
- YAN, L. et al. Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of coir fibres, coir fibre reinforced-polymer composites and reinforced-cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 168–182, 2016.



## 8. ANEXO

Anexo A - ANOVA para a resistência ao impacto dos compósitos reforçados com diferentes percentagens de fibra de *Luffa cylindrica in natura* e tratados.

	Soma dos quadrados	df	Quadrado médio	F	P(mesmo)	F critico
Entre compósitos	11190,3	5	2238,06	49,72	$6,93 \times 10^{-12}$	2,62
Dentro de grupo	1080,31	24	45,0131			
Total	12270,6	29				

Fonte: Autora.

Anexo B - Teste de Tukey aplicado por comparação de pares (Q/p) para a resistência ao impacto de compósitos reforçados com diferentes percentagens de fibra *Luffa cylindrica in natura* e tratados.

	PP	10% FIN	20% FIN	30% FIN	30% FSI	30% FAC
PP		0,05417	0,000141*	0,000138*	0,000138*	0,000138*
10% FIN	4,321		0,01019*	0,00016*	0,00014*	0,000138*
20% FIN	9,689	5,368		0,2043	0,03194*	0,000141*
30% FIN	13,05	8,728	3,36		0,9371	0,002016*
30% FSI	14,35	10,03	4,664	1,303		0,01761*
30% FAC	19,39	15,07	9,698	6,338	5,035	

As médias seguidas de \* apresentam diferenças estatísticas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Fonte: Autora.