

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CARNAÚBA*

Edwillson Gonçalves de Oliveira Filho¹
Roberto Tetsuo Fujiyama²
Alisson Clay Rios da Silva³
Verônica Scarpini Candido⁴
Sergio Neves Monteiro⁵

Resumo

A utilização de fibras naturais como reforço para compósitos poliméricos substituindo fibras sintéticas vem crescendo nas últimas décadas para diferentes setores industriais devido apresentarem propriedades únicas. Com isso, avaliou-se a produção de materiais compósitos reforçados com fibras vegetais em uma matriz polimérica constituída de resina poliéster insaturada tereftálica. O processo de fabricação realizado foi o manual (hand lay-up), utilizando molde de silicone, na presença da fibra de carnaúba (*Copernicia Prunifera*). Foram determinadas as dimensões e as distribuições de frequência das fibras naturais. A caracterização mecânica dos compósitos foi estudada por meio da realização de ensaios de tração. As fibras utilizadas no experimento estavam na condição *in natura* e tratadas quimicamente. Para a verificação da resistência e rigidez das amostras, foram utilizadas máquinas de ensaio universal AROTEC. Fez-se o ensaio de tração dos corpos-de-prova reforçados com fibras descontínuas e orientadas aleatoriamente, utilizando comprimentos de 5, 10, 15 mm, para frações mássicas variando conforme a capacidade volumétrica do molde. Além disso, foi realizada uma análise fractográfica no microscópio eletrônico de varredura (MEV), para analisar detalhadamente as superfícies de fratura das amostras ensaiadas e entender os mecanismos de falha de cada material. Observou-se uma adesão interfacial muito fraca e não apresentando uma fração mássica apropriada para maximizar as propriedades mecânicas dos mesmos. Os resultados também foram comparados com dados encontrados na literatura, correlacionando com outros trabalhos com fibras vegetais e sintéticas.

Palavras-chave: Compósito, Fibras naturais, Tratamento superficial, Ensaio de tração, Fractografia, Sustentabilidade

EVALUATION OF THE MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYMERIC COMPOSITES REINFORCED WITH CARNAUBA FIBERS

Abstract

The use of natural fibers as reinforcement for polymeric composites replacing synthetic fibers has been growing in the last decades for different industrial sectors because they have unique properties. Thus, the production of composite materials reinforced with vegetable fibers was evaluated in a polymer matrix constituted of terephthalic unsaturated polyester resin. The manufacturing process was hand lay-up, using silicon mold, in the presence of the carnauba fiber (*Copernicia Prunifera*). The dimensions and frequency distributions of the natural fibers were determined. The mechanical characterization of the composites was studied through tensile tests. The fibers used in the experiment were in the *in natura* condition and chemically treated. For the verification of the strength and stiffness of the samples, AROTEC universal test machines were used. The tensile test of specimens reinforced with discontinuous fibers and randomly oriented fibers was used, using lengths of 5, 10, 15 mm, for mass fractions varying according to the volumetric capacity of the mold. In addition, a fractographic analysis was performed in the scanning electron microscope (SEM), to analyze in detail the fracture surfaces of the samples tested, in order to understand the fault mechanisms of each material. Very poor interfacial adhesion was observed and did not exhibit an appropriate mass fraction to maximize the mechanical properties thereof. The results were also compared with data found in the literature, correlating with other works with vegetal and synthetic fibers.

Keywords: Composites, Natural fibers, Surface treatment, Tensile test, Fractography, Sustainability.

- ¹ *Doutorando, Pesquisador, Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, UFPA, Belém, Pará, Brasil.*
- ² *Doutor, Professor, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPA, Belém, Pará, Brasil.*
- ³ *Doutor, Professor, Faculdade de Engenharia de Materiais, UFPA, Belém, Pará, Brasil.*
- ⁴ *Doutora, Professora, Faculdade de Engenharia de Materiais, UFPA, Belém, Pará, Brasil.*
- ⁵ *Doutor, Professor, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, IME, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais renováveis e biodegradáveis são algumas das opções para melhorar a qualidade de vida em nosso planeta. Entre os diversos recursos naturais estão os materiais lignocelulósicos, dos quais cerca de 2,5 bilhões de toneladas estão disponíveis em nosso planeta, e têm sido usados desde 6000 a.C. [1]. As fibras lignocelulósicas estão disponíveis em muitos desses materiais, que são chamados também de fibras naturais ou fibras vegetais.

O Brasil é grande produtor dessas fibras, assumindo uma posição única entre países sul-americanos, tendo uma área de aproximadamente 8,5 milhões de km², dos quais cerca de 6% são terras aráveis, 22% pastagens permanentes e 58% florestas e bosques [2]. O país também é privilegiado geograficamente por possuir condições climáticas excepcionais e solo fértil para o cultivo de uma grande variedade de espécies de plantas [2].

Diante disso, a utilização de fibras naturais, como reforço para compósitos poliméricos substituindo fibras sintéticas, especialmente fibras de vidro, vem crescendo nas últimas décadas para diferentes setores industriais, tais como embalagens, automóveis e até mesmo no setor da construção [3]. Isto acontece devido, principalmente, às suas características únicas, como abundância, biodegradabilidade, baixa densidade, natureza não tóxica, menos abrasividade aos equipamentos de transformação e propriedades mecânicas úteis, bem como baixo custo [4].

Contudo, as fibras naturais não são uma alternativa livre de desafios. Na prática, existem deficiências que estão relacionadas ao seu elevado grau de absorção de umidade e sua baixa estabilidade dimensional [5]. Por isso, um conhecimento cada vez mais aprofundado sobre todas as características das fibras naturais, tem possibilitado o desenvolvimento de técnicas de tratamentos que permitem solucionar as principais limitações do uso de fibras naturais em materiais compósitos [6]. O tratamento superficial da fibra, por exemplo, visa melhorar as propriedades da interface fibra/matriz de modo a garantir a efetividade desta no desempenho mecânico do compósito.

Para esses materiais, a adesão adequada da interface reforço/matriz é muito importante, já que o reforço irá receber as tensões que irão atuar na sua estrutura. Devido isso, muitos processamentos físico-químicos podem ser utilizados para modificar a superfície do reforço e melhorar sua interface com a fase contínua [7]. Logo, a principal meta dos tratamentos superficiais sobre as fibras naturais é superestimar a força de adesão, para obter uma boa molhabilidade e melhorar a delegação de forças no compósito [8].

CARVALHO [9] desenvolveu ensaios mecânicos de compósitos de matriz de polihidroxibutirato (PHB) com fibras da folha de carnaúba tratadas e sem tratamentos, indicaram uma redução na resistência à tração das fibras tratadas sendo os tratamentos com peróxido de hidrogênio e com NaOH a 5% os que apresentaram os maiores valores de resistência mecânica. O módulo de elasticidade das fibras tratadas com peróxido de hidrogênio e com NaOH aumentou após os tratamentos.

Os tratamentos com NaOH em diferentes concentrações 1%, 3% e 5%, seguido de acetilação, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio, realizados sobre as fibras da folha de carnaúba mostraram-se adequados para remover ceras e impurezas da superfície deixando as fibras mais porosas. No entanto, o tratamento à base de peróxido de hidrogênio foi que apresentou os melhores resultados, justificado pela melhor interação com a matriz polimérica.

Analisando-se os valores obtidos consta-se um aumento na resistência a tração de até 45% nos compósitos reforçados com fibras tratadas, em relação aos compósitos reforçados com fibras não tratadas. A exceção foi o compósito com fibras tratadas em meio alcalino a 3%, que apresentou redução de aproximadamente 10% de resistência à tração comparada aos compósitos com fibras não modificadas.

ALMEIDA [10] trabalhou com fibras de carnaúba com frações mássicas de 6,72, 5,75 e 5,26 % para cada comprimento de 5 mm, 10 mm e 15 mm, respectivamente. Verificou-se que os valores médios da resistência à tração apresentaram melhor desempenho nos materiais compósitos reforçados com a fibra de 15 mm, com 15,75 MPa em relação de 10 mm, com 11,87 MPa e de 5 mm com 10,44 MPa.

Neste trabalho, para a verificação da resistência a tração das amostras, foram utilizadas máquinas de ensaio universal AROTEC. Fez-se o ensaio de tração das amostras reforçadas com fibras descontínuas e orientadas aleatoriamente, utilizando comprimentos de 5, 10, 15 mm. Além disso, foi realizada uma análise fractográfica no microscópio eletrônico de varredura (MEV), para analisar detalhadamente as superfícies de fratura das amostras ensaiadas. Os resultados também foram comparados com dados encontrados na literatura, correlacionando com outros trabalhos com fibras vegetais e sintéticas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

2.1.1 Resina Poliéster

O polímero utilizado no desenvolvimento do trabalho foi a resina poliéster tereftálica insaturada fabricada pela Ara Química S.A. sob a denominação comercial de Arazyn AZ 1.0 # 34. O agente de cura utilizado foi o peróxido de MEK (PERMEC D-45), nas proporções de 1% (v/v).

2.1.2 Fibras Naturais

As fibras vegetais de carnaúba foram obtidas no comércio da cidade de Belém-PA. Inicialmente, as fibras naturais foram utilizadas na forma como foram adquiridas, na condição *in natura*, sem tratamento químico. Foram cortadas em três comprimentos diferentes: 5 mm, 10 mm e 15 mm. Os comprimentos desejados foram obtidos através do corte manual (com tesoura) a partir dos feixes de fibra.

2.2 Procedimento experimental

2.2.1 Tratamento químico das fibras naturais

Utilizou-se para o tratamento de mercerização em solução em água destilada de 10% de hidróxido de sódio (NaOH), inserida numa cuba ultrassônica, durante um período de 1h, à temperatura ambiente. Após os tratamentos, as fibras foram neutralizadas com sucessivas lavagens em água destilada e secas a temperatura ambiente (25,8°C) e umidade de 50% por 48 horas. Nessas condições, a secagem aconteceu naturalmente e a estufa não foi necessária devido à pequena quantidade de fibras tratadas. Durante o tratamento, a razão entre massa de fibras (g) por volume de solução (mL) foi em média de 0,1 à 0,075 g/mL.

2.2.2 Fabricação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram fabricados por moldagem manual utilizando-se moldes de silicone e sem pressão. O processo se iniciou pelo tratamento da superfície do molde pela aplicação de um produto desmoldante, para remoção da peça após o processo de cura. A fração mássica de cada tipo de reforço utilizado na fabricação dos corpos de prova desta pesquisa foi definida pela capacidade volumétrica do molde em acomodar o reforço sem pressão ou compactação e na ausência da matriz. Para cada tipo de reforço, com comprimento de fibra de 5, 10 e 15 mm, os moldes de tração foram cheios com o reforço até o limite de sua capacidade volumétrica, sem pressão ou vibração mecânica.

Em seguida, cada quantidade de reforço foi devidamente pesada e o valor da massa obtida, convertida em fração mássica, estabeleceu-se como sendo a referência de incorporação e trabalhabilidade para a fabricação de compósitos sem pressão. A partir deste valor de referência, foram prescritas as proporções a serem utilizadas nos compósitos. Determinados os valores de referência para a fração mássica, os corpos de prova foram fabricados para a avaliação da trabalhabilidade da mistura no estado líquido, estimando sua moldabilidade e a molhabilidade da matriz sobre os reforços envolvidos (Figura 1).

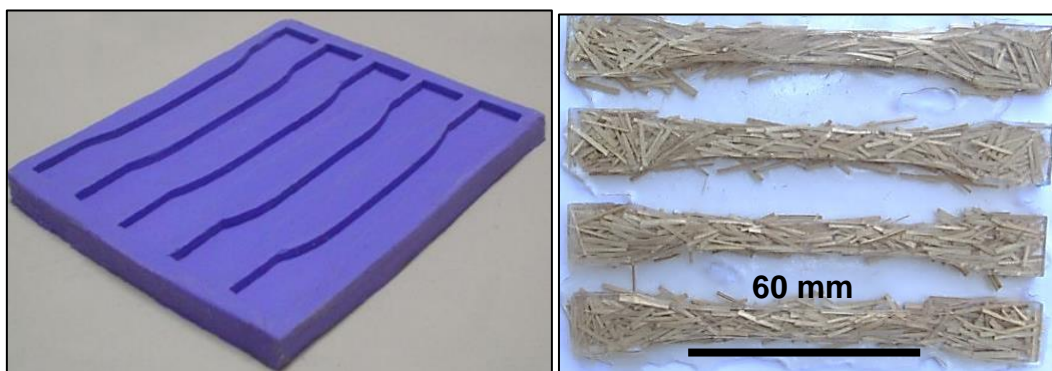


Figura 1. (a) Molde de silicone para moldagem dos corpos de prova de tração; (b) corpos de prova confeccionados.

A partir deste procedimento, foram estabelecidas as proporções do compósito de reforço das fibras com as frações mássicas apresentadas na Tabela 1. Para quatro corpos de prova (capacidade máxima de cada molde), foi utilizado 63,905 g de matriz (resina poliéster e 1% de MEK). Momentos antes da fabricação dos corpos de prova, as fibras foram submetidas em estufas com temperatura de 60°C durante 10 minutos.

Tabela 1. Frações mássicas das fibras naturais utilizadas nas confecções dos corpos de prova.

Comprimento de fibras (mm)	5	10	15
Tipos de fibras naturais	Fração mássica (%)		
Carnaúba	6,72	5,75	5,26

2.2.3 Caracterização Mecânica

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 tipo 1 [11] e seguiram as medidas como pode ser observado no desenho na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** 2. Os corpos de prova foram fabricados a

partir de moldes de silicone para os ensaios com matriz pura e matriz reforçada com fibras curtas. Foram produzidos 8 corpos de prova para cada comprimento e condição da fibra.

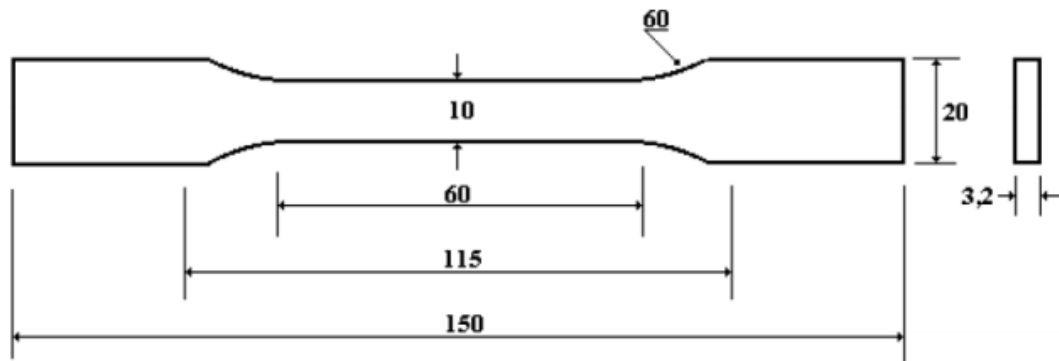


Figura 2. Dimensões (em mm) dos corpos de prova para ensaio de tração (sem escala) segundo a norma ASTM D638 tipo 1.

Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio universal AROTEC com célula de carga de 5kN, a uma velocidade de ensaio de 5 mm/min.

2.2.4 Análise microscópica e fractográfica

Foram determinadas as dimensões equivalentes da fibra natural e as suas distribuições de frequência através de um microscópio óptico, proporcionando a visualização de tamanhos diferentes em diversos pontos ao longo da fibra.

Após a realização dos ensaios mecânicos, as superfícies de fratura dos corpos de prova foram metalizadas e analisadas de forma a se estudar os mecanismos de falha de cada composição fabricada. A morfologia da superfície de fratura foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) modelo VEJA 3 SBU da TESCAN.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Corpos de prova de matriz plena

Pode-se observar com os resultados de ensaios de tração das amostras de poliéster sem reforço, que as variações dos percentuais dos agentes de cura influenciaram nas propriedades mecânicas dos mesmos. Os percentuais de 1,0% (v/v) de agente de cura (recomendação do fabricante) apresentou maior rigidez comparado com os de 0,7% (v/v). Contudo, os valores de resistência a tração e deformação foram maiores das amostras com percentuais de MEK de 0,7%. As curvas apresentadas na Figura 3 mostram que a matriz de poliéster apresenta um comportamento relativamente dúctil quando ensaiada em tração, porém com fratura brusca, sem capacidade de absorção de energia após a fissura da matriz.

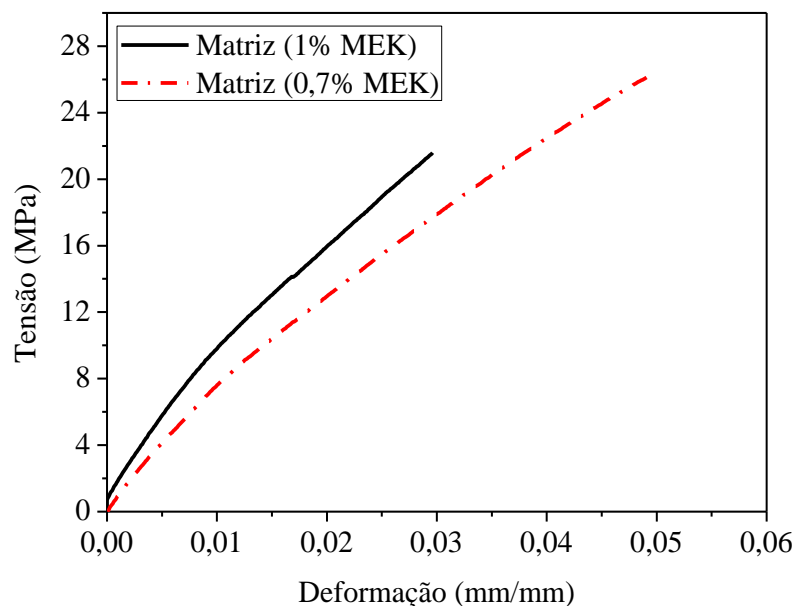


Figura 3.1 Gráfico comparativo (tensão versus deformação) que ilustra o comportamento mecânico da matriz de poliéster insaturada teraftálica com agente de cura (MEK) nas proporções de 1% e 0,7% (v/v).

3.2 Compósitos de poliéster reforçados com fibras de carnaúba

Os resultados dos ensaios dos compósitos poliméricos reforçados com fibras de carnaúba mostraram que esta fibra foi a que mais aumentou as propriedades mecânicas gerais de todos os compósitos reforçados com as fibras naturais (Tabela 2). Os compósitos reforçados com carnaúba (tratada) apresentaram maiores módulos de elasticidade, com magnitude de 40,87% e 144,93% nos comprimentos de 5 mm e 15 mm, respectivamente, em comparação com os compósitos reforçados com carnaúba (in natura), inclusive da matriz pura (Figura 4). Os limites de resistência a tração e deformação foram maiores em todos os compósitos reforçados com carnaúba (tratada), em relação as amostras in natura (Figura 5). Os percentuais de aumento foram de 6,8%, 10,32% e 14,98% para comprimentos de fibras de 5 mm, 10 mm e 15 mm, respectivamente.

Tabela 2. Resultado dos ensaios de tração das amostras de compósitos de poliéster reforçados com fibras de carnaúba

Matriz	Temp. de fabricação (°C)	Fração mássica (%)	Comp. da fibra (mm)	Resistência a tração (MPa)	Fonte
Poli(hidroxi)butirato (PHB)	25	-	-	A tratada com NaOH à 3% obteve redução de aproximadamente 10% em relação a in natura.	CARVALHO [9]
Poliéster		6,72	5	10,44	ALMEIDA [10]
		5,75	10	11,87	
		5,26	15	15,75	

In natura	6,72	5	7,49 ± 0,89	Autor
Tratada			8,00 ± 1,78	
In natura	5,75	10	10,46 ± 2,50	
Tratada			11,54 ± 2,17	
In natura	5,26	15	10,61 ± 2,49	
Tratada			12,20 ± 3,37	

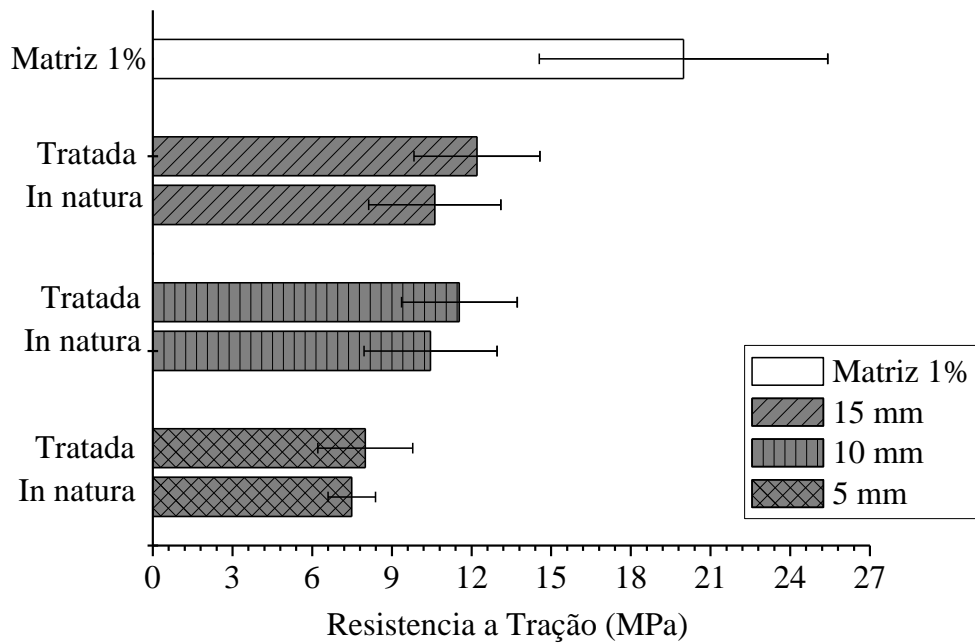


Figura 4. Gráfico comparativo que ilustra o comportamento mecânico da matriz e dos compósitos poliméricos reforçados com fibras de carnaúba nas condições in natura e tratadas quimicamente, com comprimento 5 mm, 10 mm e 15 mm.

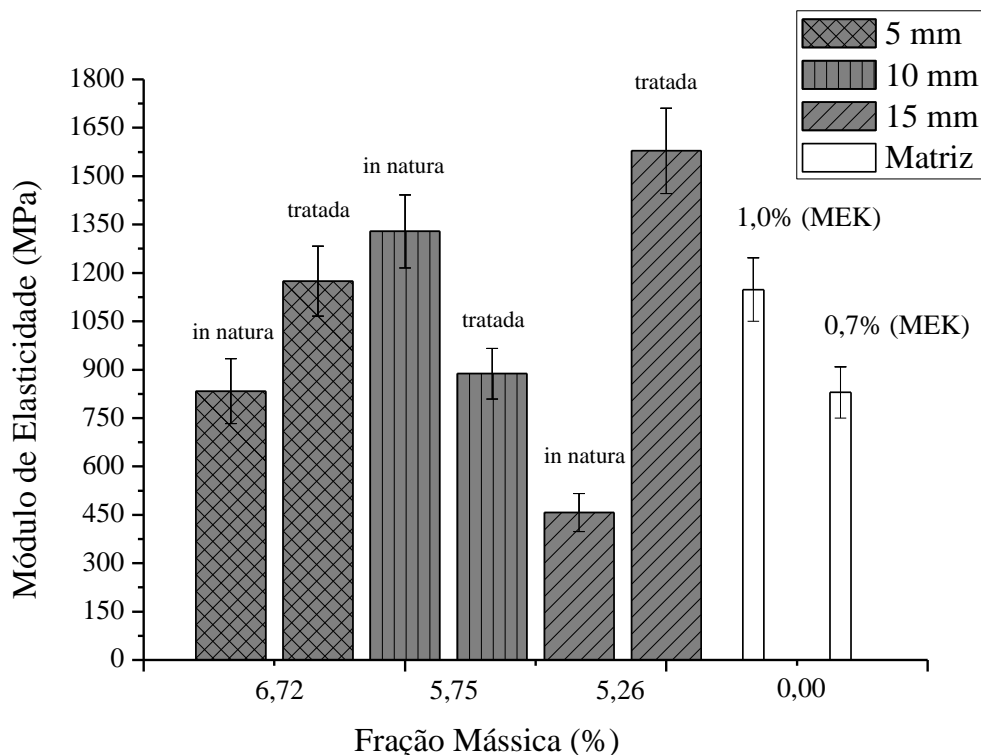


Figura 5. Gráfico comparativo que ilustra a relação módulo de elasticidade (MPa) versus fração mássica (%) dos compósitos poliméricos reforçados com fibras de carnaúba nas condições in natura e tratadas quimicamente, com comprimento 5 mm, 10 mm e 15 mm.

ALMEIDA [10] fabricou compósitos com as mesmas frações mássicas e mesmos comprimentos de fibras, contudo obteve resultados diferentes. Para reforços com comprimentos de 15, 10 e 5 mm, ALMEIDA [10] obteve resistências maiores 33%, 11% e 28%, respectivamente, em relação a essa pesquisa. Contudo, com o tratamento alcalino, os resultados dos compósitos reforçados com fibras de carnaúba (Figura 4), se aproximaram com os resultados supracitados.

Esse aumento das propriedades dos compósitos reforçados com fibras de carnaúba tratadas, está de acordo com a literatura. Segundo CARVALHO (2004), os compósitos de matriz de PHB com 10% de fibras da folha de carnaúba sem tratamentos e tratadas com NaOH em diferentes concentrações 1%, 3% e 5%, apresentaram um aumento na resistência a tração de até 45% nos compósitos reforçados com fibras tratadas, com exceção ao compósito com fibras tratadas em meio alcalino a 3%, que apresentou redução de aproximadamente 10% de resistência à tração comparada aos compósitos com fibras não modificadas.

Entretanto, nesse experimento de CARVALHO [9] observou-se que somente os compósitos reforçados com fibras de carnaúba tratadas com solução de NaOH a 10% e com frações mássicas menores que 10%, obtiveram maiores propriedade mecânicas em todos os aspectos. Com exceção do compósito reforçado com comprimento de 10 mm, o qual obteve um módulo de elasticidade maior 50%. Nas Figuras 6, 7 e 8, é possível compararmos o desempenho mecânico (tensão x deformação) das fibras de carnaúba in natura e tratadas, em relação aos seus devidos comprimentos de fibras.

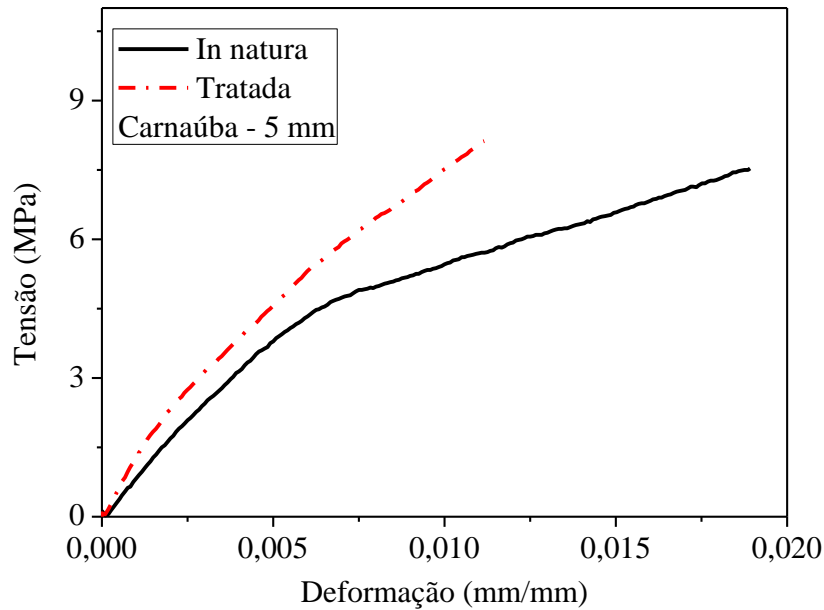


Figura 6. Gráfico comparativo (tensão versus deformação) que ilustra o comportamento mecânico do compósito polimérico reforçado com fibras de carnaúba nas condições in natura e tratadas quimicamente, orientadas aleatoriamente com comprimento de 5 mm.

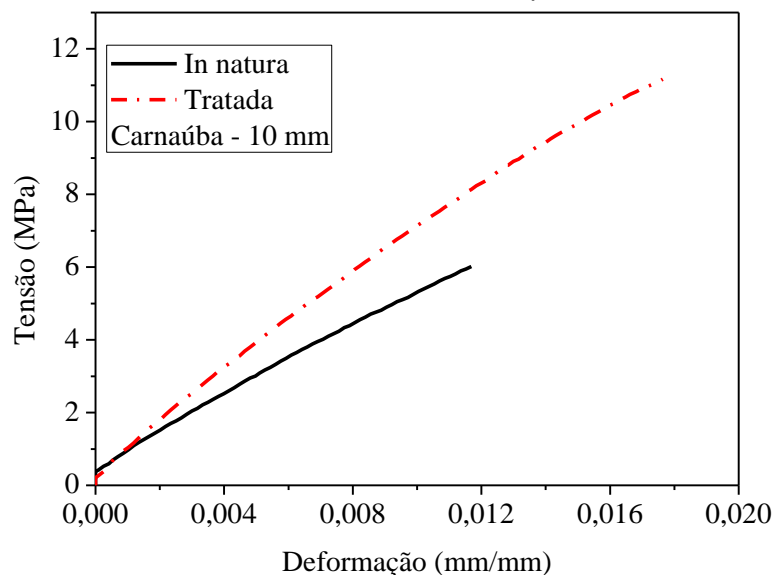


Figura 7. Gráfico comparativo (tensão versus deformação) que ilustra o comportamento mecânico do compósito polimérico reforçado com fibras de carnaúba nas condições in natura e tratadas quimicamente, orientadas aleatoriamente com comprimento de 10 mm.

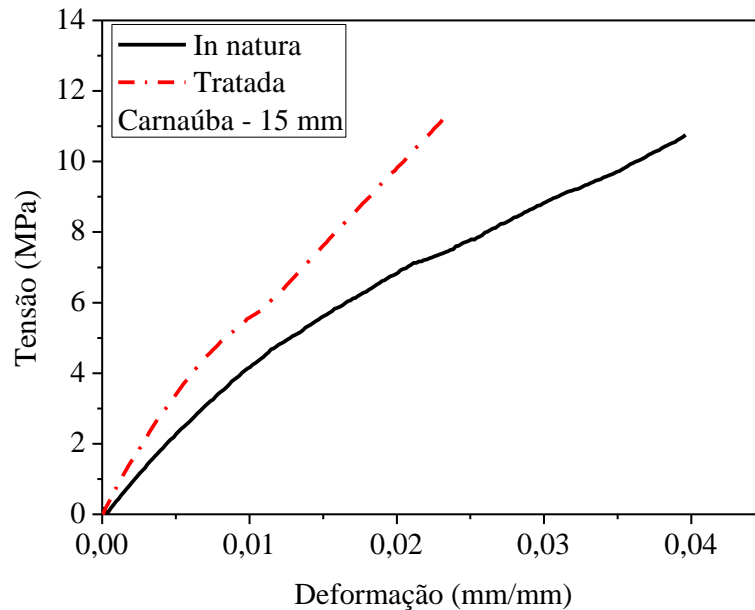


Figura 8. Gráfico comparativo (tensão versus deformação) que ilustra o comportamento mecânico do compósito polimérico reforçado com fibras de carnaúba nas condições in natura e tratadas quimicamente, orientadas aleatoriamente com comprimento de 15 mm.

De acordo com a micrografia das amostras desse experimento é possível observar que na Figura 9 apresenta uma interfase, região de afastamento entre a fibra e a matriz, o que indica uma baixa interação interfacial matriz/fibra, tendo marcas de linhas de rios. Porém, após o tratamento superficial das fibras é possível ver através da que a interação fibra/matriz foi mais eficiente, a matriz está mais acoplada a fibra, podendo assim justificar a melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos (Figura 10).

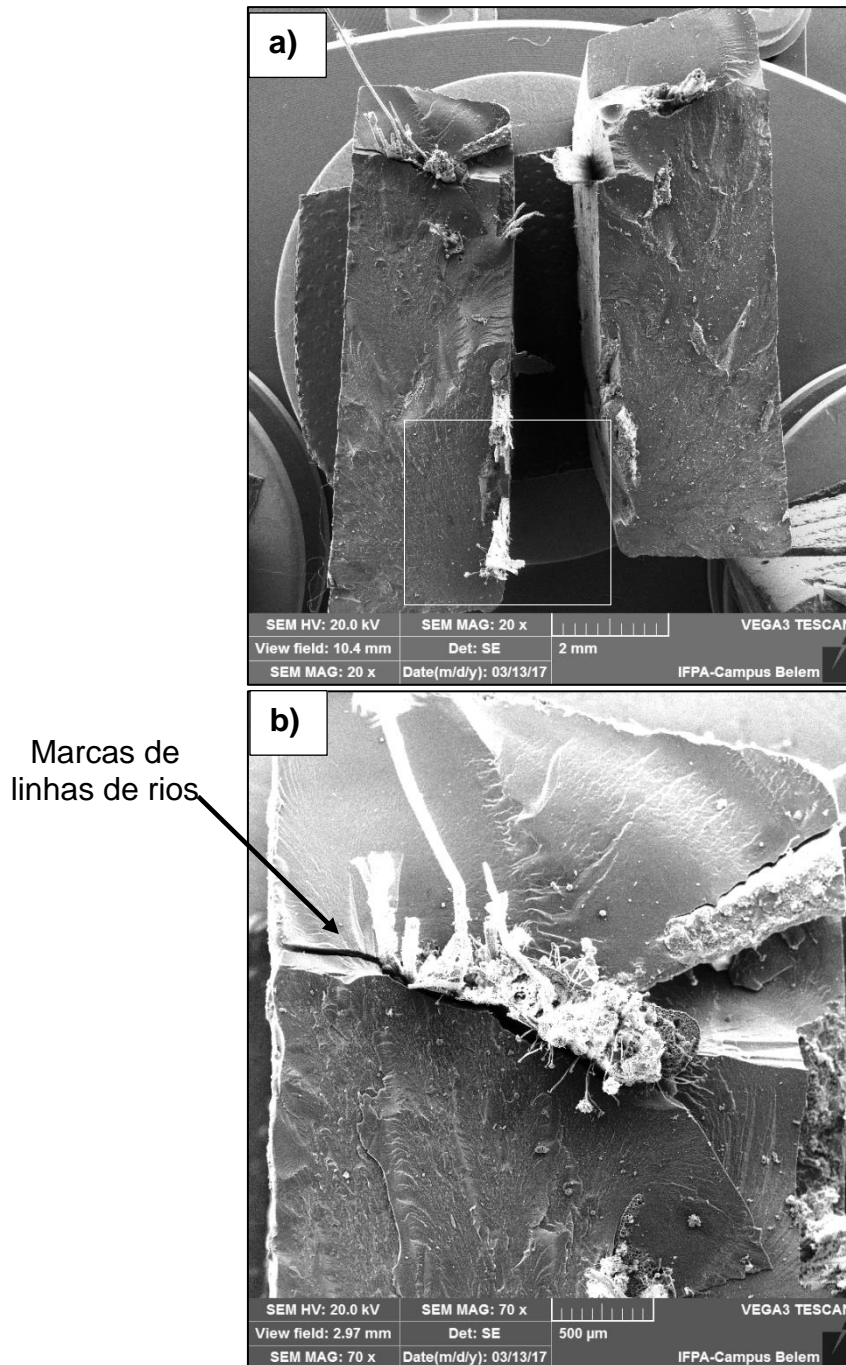


Figura 9. Micrografias das superfícies de fratura das amostras de compósitos poliméricos reforçados com fibras de Carnaúba (in natura) orientados aleatoriamente com comprimento de 15 mm: (a) ampliação de 20x, (b) ampliação de 70x.

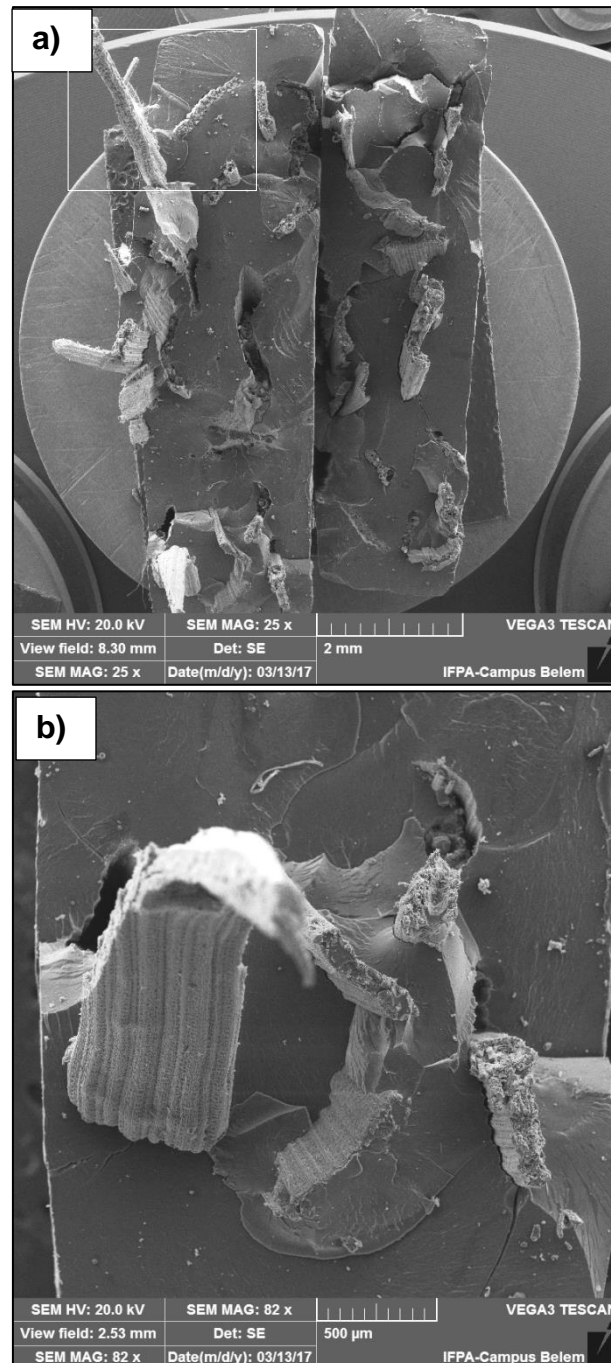


Figura 10. Micrografias das superfícies de fratura das amostras de compósitos poliméricos reforçados com fibras de Carnaúba (tratamento alcalino) orientados aleatoriamente com comprimento de 15 mm: (a) ampliação de 20x, (b) ampliação de 70x.

3 CONCLUSÃO

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras de carnaúba, tratados quimicamente, apresentaram maiores módulos de elasticidade, com magnitude de 40,87% e 144,93% nos comprimentos de 5 mm e 15 mm, respectivamente, em comparação com os compósitos reforçados com carnaúba (in natura), inclusive da matriz pura.

Os limites de resistência a tração e deformação foram maiores em todos os compósitos reforçados com carnaúba (tratada), em relação as amostras in natura.

Os percentuais de aumento foram de 6,8%, 10,32% e 14,98% para comprimentos de fibras de 5 mm, 10 mm e 15 mm, respectivamente.

De acordo com a micrografia das amostras desse experimento é possível observar uma baixa interação interfacial matriz/fibra. Porém, após o tratamento superficial das fibras é notório que a interação fibra/matriz foi mais eficiente, apresentando uma matriz mais acoplada a fibra, podendo assim justificar a melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Agradecimentos

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo auxílio financeiro e ao Instituto Federal do Pará (IFPA) por permitir a utilização dos laboratórios.

REFERÊNCIAS

- 1 KOZLOWSKI, R.; RAWLUK, M.; BARRIGA, J.; State of the art-production, processing and applications of fibrous plants. In: Sivam RL, Araújo RC, editors. 2nd international conference on textile engineering (SINTEX-2004) Proceedings, September 7–11; Natal, in CD-ROM, Paper No.TIP-1-007. 2004.
- 2 SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on Lignocellulosic fibers of Brazil.Part I: Source, producton, morphlogy, properties and applications. Composites. Part A: applied science and manufacturing. 38, 1694-1709, 2007.
- 3 WAMBUA, P.; VANGRIMDE, B.; LOMOV, S.; & VERPOEST, I. The response of natural fibre composites to ballistic by fragment simulating projectiles. Composite structures. 77, 232-240, (2007).
- 4 MONTEIRO, S.N.; AQUINO, R.C.M.P.; LOPES, F.P.D.; D'ALMEIDA, J.R.M. Tenacidade ao entalhe por impacto Charpy de compósitos de poliéster reforçados com fibras de piaçava. Matéria vol.11 no. 3. Rio de Janeiro – RJ. July / Sept. 2006.
- 5 LEVI NETO, F. PARDINI, L. C. Compósitos estruturais: ciência e tecnologia.1. Ed. São Paulo: Blucher, 2006.
- 6 CASTRO, B. F. M. Estudo e Caracterização Mecânica de Compósitos Reforçados com Fibras Naturais. Dissertação de mestrado. Instituto Superior de engenharia do Porto. Porto - Portugal. 2013.
- 7 D'ALMEIDA, A.L.F.; D'ALMEIDA, S, J. R. M.; D. W. BARRETO; V. CALADO. Effect of surface treatments on the thermal behavior and tensile strength of piassava fibers. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, 2508–2515. 2011.
- 8 KABIR, M., WANG, H., LAU, K., & CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. Composites Part B: Engineering, 43, 2883–2892, 2012.
- 9 CARVALHO, L. F. M. Fibras da Palha da Carnaúba: Caracterização e Aplicações em Compósitos. Tese (Mestrado em Físico Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina - PI, 2004.
- 10 ALMEIDA, L.M. Estudos mecânicos e microestruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras de carnaúba (copernicia prunifera). Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Pará. Belém – PA, 2013.
- 11 ASTM D 638 – 89.“Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic (Metric).”Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials.