
JOSÉ RIBEIRO DE ALBUQUERQUE NETO

**Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho
de compósitos poliuretano/tecido de juta**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Tecnologia de Materiais Não Metálicos

Orientadora: Prof^ª Dra Laura Hecker de Carvalho

Orientadora: Prof^ª Dra Edcleide Maria Araújo

Campina Grande-PB

Março de 2003



Neto, José Ribeiro de Albuquerque

Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/tecido de juta
José Ribeiro de Albuquerque Neto.

Campina Grande: UFCG, 2003-03-07, pg.:il. 101

Dissertação (Mestrado). UFCG/CCT

Inclui bibliografia

1. Compósitos 2. Nanopartículas 3. Poliuretano
4. Fibras de Juta 5. Bentonita 6. Propriedades Mecânicas
I. Título

CDU: 66.018.86:544.526.2

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE UMA CARGA NANOPARTICULADA NO
DESEMPENHO DE COMPÓSITOS POLIURETANO/TECIDO DE JUTA**

José Ribeiro de Albuquerque Neto

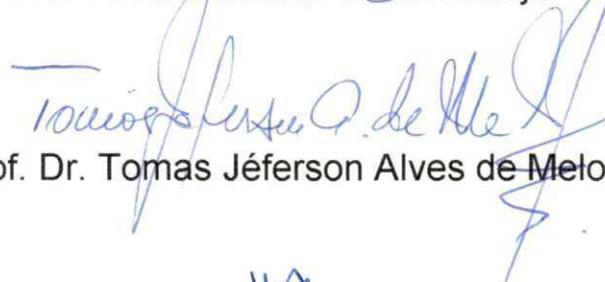
Dissertação defendida e aprovada, em 07 de Março de 2003, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores:



Prof^a. Laura Hecker de Carvalho, Ph.D



Prof^a. Dra. Edcleide Maria Araújo



Prof. Dr. Tomas Jeferson Alves de Melo



Prof^a. Dra. Suédina Maria de Lima Silva

Campina Grande-PB

Março de 2003

DEDICATÓRIA

**Aos meus pais Vital e Lecy,
aos meus irmãos Cláudia,
Vinícius, André, Andréa e
George, a minha esposa
Jeovana e ao meu filho
Rainer.**

AGRADECIMENTOS

- A Deus;
- A profª Laura Hecker de Carvalho pela orientação, pelo aprendizado, por toda ajuda fornecida através de materiais para pesquisa e pelo seu humor;
- A profª Dra Edcleide Maria Araújo pela ajuda na correção do seminário e da tese de mestrado;
- Ao prof. Tomás Jéferson pela força desde a época da minha graduação;
- Aos colegas do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química Shefora, Renata, Éster, Wilma, Tânia, Renato, Regina, Daniela, Helano, Moacir, Marco, Sebastião, Auxiliadora e outros que não foram citados;
- Aos demais professores dos departamentos de Engenharia de Materiais e principalmente aos professores da Pós-Graduação em Engenharia Química que nunca me faltaram com todo o necessário apoio;
- A coordenação do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química por ter-me concedido a oportunidade de realizar o curso de mestrado;
- Às secretárias: senhoras Maria José e Maricé pelo inestimável tratamento e apoio;
- Aos funcionários dos laboratórios do DEMa;
- Um agradecimento especial ao professor Romildo Brito por toda ajuda, estímulo e pela sua peculiar capacidade de motivar os alunos do curso;
- Ao professor José Roberto da PUC do Rio de Janeiro, pelas análises gratuitas de microscopia eletrônica de varredura;
- Ao CNPq pelo financiamento desta pesquisa;
- À toda a minha família e amigos.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| SIMBOLOGIA | 7 |
| LISTA DE FIGURAS | 8 |
| LISTA DE TABELAS | 10 |
| RESUMO | 11 |
| ABSTRACT | 12 |
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1 COMPÓSITOS | 17 |
| 2.2. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS COMPÓSITOS | 19 |
| 2.2.1. Propriedades Mecânicas..... | 19 |
| 2.2.2. Propriedades Térmicas..... | 20 |
| 2.2.3. Propriedades Elétricas..... | 20 |
| 2.3. PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ TERMOFIXA REFORÇADA POR FIBRA..... | 21 |
| 2.4. MATRIZES TERMOFIXAS EM MATERIAIS COMPÓSITOS | 23 |
| 2.5. O POLIURETANO | 24 |
| 2.5.1. Isocianatos..... | 27 |
| 2.5.2. Poliols..... | 30 |
| 2.5.3. Óleo de Mamona | 31 |
| 2.5.4. Diferenças Entre o Poliuretano Vegetal e o Poliuretano Derivado de Petróleo | 33 |
| 2.6. ARGILAS | 34 |
| 2.6.1. Bentonita | 35 |
| 2.7. FIBRAS VEGETAIS..... | 37 |
| 2.7.1. Composição Química das Fibras Naturais | 39 |
| 2.7.2. Propriedades Mecânicas das Fibras Naturais | 40 |
| 2.7.3. Influência da Umidade sobre os Compósitos Reforçados por Fibra Natural.... | 42 |
| 2.7.4. Fibras de Juta..... | 43 |
| 2.8. NANOCOMPÓSITOS | 44 |
| 3. REVISÃO ESPECÍFICA DA LITERATURA..... | 48 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 56 |
| 4.1. MATERIAIS | 56 |

| | |
|---|----|
| 4.1.1. Bentonita | 56 |
| 4.1.2. Juta..... | 56 |
| 4.1.3. Poliuretano | 56 |
| 4.1.4. Desmoldante..... | 57 |
| 4.2. METODOLOGIA | 57 |
| 4.2.1. Formação dos Compósitos | 57 |
| 4.3. Compósitos Obtidos | 61 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 62 |
| 5.1. EFEITO DO TEOR DE ARGILAS E DE FIBRA DE JUTA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS COMPÓSITOS. | 62 |
| 5.1.1. Resultados de CTC | 62 |
| 5.1.2. Resultados de Tração | 62 |
| 5.1.3. Resultados do Módulo de Elasticidade | 69 |
| 5.1.4. Resultados do Alongamento..... | 71 |
| 5.1.5. Resultados do Módulo de Flexão | 73 |
| 5.1.6. Resultados de Resistência ao Impacto | 74 |
| 6. CONCLUSÕES | 77 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 81 |

SIMBOLOGIA

| | |
|----------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ASTM | American Standards for Testing and Materials |
| BCa | Bentonita Cálcica |
| BNa | Bentonita Sódica |
| Ca | Cálcio |
| CTC | Capacidade de Troca de Cátions |
| DMTA | Análise Termo Dinâmico-Mecânica |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| FJ | Fibra de Juta |
| g | grama |
| GPa | Giga Pascal |
| h | Hora |
| Kg | Quilograma |
| m | Metro |
| MDI | Diisocianato de Difenil Metano |
| meq | Miliequivalente |
| mev | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| min | Minuto |
| mm | Milímetro |
| MPa | Mega Pascal |
| MY | Módulo de Young |
| N | Newton |
| Na | Sódio |
| PU | Poliuretano |
| s | Segundo |
| SA | Área Específica |
| TDI | Tolueno Diisocianato |
| TGA | Termogravimetria |
| TMA | Análise Termo-Mecânica |
| σ | Desvio Padrão |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|--------------|--|----|
| Figura 2.1- | Reação de poliadição de poliuretano..... | 25 |
| Figura 2.2- | 4,4 MDI..... | 29 |
| Figura 2.3- | 2,4 MDI..... | 29 |
| Figura 2.4- | 2,4 TDI e 2,6 TDI respectivamente..... | 29 |
| Figura 2.5- | Ácido ricinoleico..... | 32 |
| Figura 2.6- | Triglicerídeo do ácido ricinoléico..... | 33 |
| Figura 2.7- | Estrutura da celulose..... | 40 |
| Figura 5.1- | Resistência à tração em função do composto formado..... | 64 |
| Figura 5.2- | Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito de poliuretano + 5% de bentonita cálcica..... | 65 |
| Figura 5.3- | Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito de poliuretano + 5% de bentonita sódica..... | 66 |
| Figura 5.4- | Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do compósito híbrido de poliuretano + 35% de fibra de juta + 5% de bentonita cálcica | 68 |
| Figura 5.5- | Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do compósito híbrido de poliuretano + 35% de fibra de juta + 5% de bentonita sódica | 69 |
| Figura 5.6- | Módulo de elasticidade em função do composto formado..... | 70 |
| Figura 5.7- | Alongamento na ruptura (%) em função do composto formado..... | 72 |
| Figura 5.8- | Módulo de flexão (MPa) em função do composto formado..... | 73 |
| Figura 5.9- | Energia de impacto (J/m) em função do composto formado..... | 75 |
| Figura 9.1- | Módulo de flexão do PU puro..... | 91 |
| Figura 9.2- | Módulo de flexão do PU + 2.5% de BCa..... | 92 |
| Figura 9.3- | Módulo de flexão do PU + 2.5% de BNa..... | 92 |
| Figura 9.4- | Módulo de flexão do PU + 5% de BCa..... | 93 |
| Figura 9.5- | Módulo de flexão do PU + 5% de BNa..... | 93 |
| Figura 9.6- | Módulo de flexão do PU + 22% de FB..... | 94 |
| Figura 9.7- | Módulo de flexão do PU + 35% de FB..... | 94 |
| Figura 9.8- | Módulo de flexão do PU + 35% de FB + 5% BCa..... | 95 |
| Figura 9.9- | Módulo de flexão do PU + 35% de FB + 5% BNa..... | 95 |
| Figura 9.10- | Tensão x Deformação de PU..... | 96 |
| Figura 9.11- | Tensão x Deformação de PU + 2.5% BCa..... | 96 |

| | |
|---|-----|
| Figura 9.12- Tensão x Deformação de PU + 2.5% BNa..... | 97 |
| Figura 9.13- Tensão x Deformação de PU + 5% BCa..... | 97 |
| Figura 9.14- Tensão x Deformação de PU + 5% BNa..... | 98 |
| Figura 9.15- Tensão x Deformação de PU + 9% FJ..... | 98 |
| Figura 9.16- Tensão x Deformação de PU + 22% FJ..... | 99 |
| Figura 9.17- Tensão x Deformação de PU + 35% FJ..... | 99 |
| Figura 9.18- Tensão x Deformação de PU + 35% FJ + 5% BCa..... | 100 |
| Figura 9.19- Tensão x Deformação de PU + 35% FJ + 5% BNa..... | 100 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------|--|-----|
| TABELA 2.1 | Propriedades mecânicas das fibras naturais comparativamente as fibras convencionais..... | 42 |
| TABELA 9.1 | Valores das propriedades mecânicas de todos os compostos produzidos..... | 101 |

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE UMA CARGA NANOPARTICULADA NO DESEMPENHO DE COMPÓSITOS POLIURETANO/TECIDO DE JUTA

RESUMO

No presente trabalho, foram avaliadas as propriedades mecânicas de um compósito formado a partir de uma matriz de poliuretano derivado do óleo de mamona reforçada com diferentes teores de fibra de juta na forma de um tecido tramado. Também investigou-se o efeito da incorporação de pequenos teores de bentonita cálcica na forma natural e na forma sódica ativada sobre as propriedades mecânicas da matriz de poliuretano e do compósito de poliuretano/fibras de juta. Os resultados indicam que a introdução de fibra de juta na matriz de poliuretano promove uma melhoria relevante nas propriedades de tração dos compósitos. A adição de pequenos teores de argila na matriz de poliuretano afetou o desempenho mecânico dos compósitos nanoparticulados, mas devido a uma evidente ineficiência do método de mistura da argila na matriz de poliuretano, mostrada através de microscopia eletrônica de varredura, os resultados não foram os esperados. Contudo, o compósito híbrido formado por poliuretano/argila/fibra de juta apresentou uma elevada melhoria em suas propriedades mecânicas. Os reforços argila/fibra de juta atuaram de maneira sinérgica, melhorando o desempenho do compósito.

THE INFLUENCE OF A NANOPARTICULATE FILLER ADDITION ON THE
MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE / JUTE FABRIC
COMPOSITES

ABSTRACT

In this work the mechanical properties of polyurethane/jute fabric composites were analyzed as a function of fiber content and mineral filler addition. A polyurethane derived from castor oil was used as the matrix and hessian cloth as reinforcement. The effect of the incorporation of small amounts of a local clay (bentonite), in its natural calcium and sodium activated forms, onto the mechanical properties of PU/jute composites was also evaluated. Our results indicate that the tensile properties of the composites substantially increased with jute fiber addition and that although the mechanical properties of the matrix were affected by the addition of a nanoparticulate clay, the improvement was not as expected. This was attributed to poor mixing and dispersion of the filler, which was confirmed by MEV. A synergistic effect was observed for the hybrid PU/fiber/clay composites, as a considerable improvement in the mechanical performance of the hybrid composites was achieved.

1. INTRODUÇÃO

O século XX notabilizou-se por apresentar um espetacular desenvolvimento tecnológico e industrial jamais visto em qualquer período da história da humanidade. Todavia, a chegada do progresso trouxe consigo uma escandalosa poluição ambiental que tem provocado danos ao meio ambiente, afetando o ecossistema terrestre [1].

Alguns setores da sociedade preocupados com o desequilíbrio econômico, social e ambiental desenvolveram a partir da Conferência da ONU, em Estocolmo, no ano de 1972, a idéia de desenvolvimento sustentável, que busca conciliar o desenvolvimento gerado a partir da exploração dos recursos produtivos, com os interesses da preservação ambiental, bem como dar oportunidade ao enorme contingente humano que se encontra completamente excluído das conquistas tecnológicas, acessíveis apenas a uma parcela da humanidade [2].

Assim, com a conscientização da sociedade firmada no conceito de desenvolvimento sustentável, materiais ecológicos de baixo custo e reduzido consumo de energia na produção passaram a ser uma necessidade. Busca-se portanto, produtos capazes de satisfazer requisitos fundamentais como a minimização da poluição e do consumo de energia, a conservação de recursos naturais não renováveis e a manutenção de um ambiente saudável [3]. Tais produtos podem ser obtidos a partir dos materiais compósitos.

Os materiais compósitos são formados por dois ou mais materiais, distintos que mantêm as suas características individuais, visando aliar as

propriedades dos materiais constituintes e gerar produtos com propriedades muitas vezes não atingidas em um único material. Compósitos de matriz polimérica, especialmente aqueles reforçados por fibras, têm recebido muita atenção desde a segunda guerra mundial. A importância destes compósitos é muito grande, sobretudo no campo de aplicação e desenvolvimento de peças automobilísticas e na indústria aero-espacial. Os compósitos de fibras naturais com plástico substituem, geralmente com vantagens evidentes, as peças feitas inteiramente de plástico [4].

Os compósitos que apresentam uma mudança na sua estrutura e composição em escala de dimensões nanométricas têm sido bem estudados nos últimos 10 anos, por permitir um aumento excepcional das propriedades em relação aos compósitos convencionais [5]. Os nanocompósitos se constituem numa nova categoria de materiais que possuem em sua estrutura partículas de reforço de tamanho extremamente reduzido, como as argilas, permitindo um aumento significativo das propriedades[6]. Particularmente, a expansão da base lamelar das bentonitas sódicas pode promover maior penetração da matriz no reforço elevando as propriedades do compósito.

Os compósitos derivados de produtos vegetais, tanto na matriz como no reforço, inserem-se na política de aproveitamento de recursos renováveis, menos agressivos e tóxicos, visto que as matérias primas de origem vegetal, tais como óleos, fibras, polímeros, corantes, etc., além de serem oriundas de fontes renováveis, atendem aos requisitos de biodegradabilidade e preservação do meio ambiente durante todo o seu ciclo de vida. Portanto, a produção de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais tem sido amplamente estudada por

vários grupos de pesquisadores, no Brasil e no Mundo, em resposta a preservação ambiental [7].

A obtenção de produtos úteis e de maior valor agregado, a partir destes insumos, tem um impacto econômico potencial muito grande. Isto porque, nas regiões Norte e Nordeste, a substituição de fibras vegetais por fibras sintéticas em várias aplicações tem levado a uma sensível redução nas áreas de plantio destinadas, respectivamente, às culturas da juta e do sisal, gerando desemprego, fome e violência [8].

O uso de fibras vegetais como elemento de reforço em compósitos é interessante por várias razões: a) fibras vegetais provêm de fontes renováveis; b) são mais leves e custam menos do que as fibras sintéticas; c) não são tóxicas; d) são pouco abrasivas aos equipamentos de processo e e) proporcionam uma solução para a poluição ambiental [9].

As fibras naturais usadas como reforço em polímeros mais comuns são: juta, sisal, abacaxi e côco. Entre as fibras naturais mais comuns, a fibra de juta é considerada muito relevante, em virtude de seu baixo custo, abundância, maleabilidade e por apresentar, isoladamente, um bom conjunto de propriedades como, por exemplo elevado módulo e resistência específica[56]. Os compósitos fabricados com elas podem ser usados em telhados de casas populares, painéis e partes de carros, placas para indústria eletrônica, mesas e divisórias para escritórios, orelhões, bancadas para laboratórios, tanques de armazenamento, entre outros usos [9].

Um poliuretano pode ser utilizado como o agente ligante ou agente de ligação interfacial num compósito e, mais do que isso, estes polímeros podem ser obtidos a partir de óleos vegetais, como o óleo de mamona [8].

Considerando o acima exposto, é que o objetivo deste trabalho consistiu em desenvolver um compósito polimérico oriundo de matérias-primas de origem vegetal, avaliar seu desempenho mecânico em função do teor de reforço e num estudo preliminar investigar o efeito da inclusão de uma carga mineral regional nanoparticulada no desempenho destes compósitos. Para tanto, utilizou-se como matriz um poliuretano derivado de óleo de mamona, como reforço um tecido de juta tramado e avaliou-se o efeito da adição de pequenas quantidades de bentonita cálcica natural e sódica ativada, finamente dividida, passada em malha 200.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS

Materiais compósitos reforçados por fibras são constituídos por uma fibra de elevada resistência e módulo, embutida em uma matriz com interfaces distintas entre ambos. Desta maneira fibra e matriz conservam suas identidades físicas e químicas. Eles ainda produzem uma combinação de propriedades que não pode ser alcançada por um dos constituintes agindo sozinho [10].

POWEL [11] define compósitos como sendo um material constituído de dois outros materiais fisicamente distintos que são combinados a fim de se obter um novo material com as propriedades combinadas dos materiais em questão. Num compósito, uma fase é contínua ou matriz e a outra é fase dispersa [12].

ASKELAND [13] aborda os tipos de materiais que podem formar um compósito. Este pode surgir a partir de metal-metal, metal-cerâmica, metal-polímero, cerâmica-cerâmica, cerâmica-polímero e polímero-polímero. HAGE [14] afirma que os materiais compósitos têm sua composição constituída pela combinação dos materiais: cerâmica-polímero, cerâmica-metal, polímero-metal e cerâmica-metal-polímero.

A idéia de se desenvolver os materiais compósitos é a de se obter um novo material capaz de aliar as propriedades dos seus materiais constituintes e cujo conjunto de características, preferencialmente, seja superior ao dos

componentes individuais. Em geral, busca-se produzir materiais tenazes, resistentes e freqüentemente com baixa densidade [15].

Os materiais compósitos representam um excelente campo de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais [16]. Suas propriedades dependem de fatores como: a) propriedades dos componentes individuais, b) razão de aspecto e porosidade do reforço, c) grau de interação entre as fases características da interface e d) grau de homogeneidade e característica da mistura. Assim, conhecendo-se bem as propriedades dos componentes individuais é possível desenvolver um novo produto aliando-se suas propriedades físicas e químicas [10].

Para que o conjunto de propriedades do novo material seja superior ao dos componentes individuais, é necessário que haja uma boa interação na interface entre as fases contínua e dispersa. Alguns fatores são responsáveis pela interação entre as diferentes fases de um compósito, como por exemplo, as características específicas de cada um dos possíveis grupos funcionais da superfície do reforço e da matriz.

Segundo HAGE [14], a dissimilaridade de forças interatômicas ou intermoleculares é responsável pela baixa interação entre matriz e reforço. A matriz normalmente possui características orgânicas, mas os reforços geralmente são inorgânicos e mesmo quando são orgânicos não conseguem interagir com as resinas termofixas.

BUSING [17] afirma que se pode fazer uso da adição de um agente de acoplamento adequado para melhorar a adesão interfacial entre a matriz e o reforço. A estrutura química dos agentes de acoplamento possui características

comuns àquelas do reforço e da matriz, promovendo uma maior interação entre estas.

A contração que a matriz sofre durante sua cura ou solidificação favorece à interação interfacial. Todavia, uma discrepância acentuada entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes individuais favorece à separação das fases na região interfacial, o que provoca perda de propriedades dos compósitos [17].

Polímeros normalmente atuam no compósito como matriz, ou seja, agentes de união ou meio de suporte aos reforços. A adesão interfacial entre matriz polimérica e reforço tem sido estudada por inúmeros pesquisadores. Estes estudos incluem tanto análises espectroscópicas na interface da estrutura, como análise mecânica de transmissão de tensão da matriz para o reforço [18].

2.2. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

VLACK [16] aborda sobre as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos materiais.

2.2.1. Propriedades Mecânicas

Uma das primeiras propriedades dos materiais que nos vem a mente são as propriedades mecânicas, que estão associadas à habilidade que um material apresenta em resistir a forças mecânicas. São propriedades mecânicas: a resistência à tração, elasticidade, ductilidade, fluência, dureza e tenacidade. As

propriedades mecânicas podem ser determinadas conforme o tempo de aplicação da força: a aplicação de força estática de tempo curto determina a resistência à tração, flexão e o módulo de elasticidade; a aplicação de uma força estática de tempo longo determina a fluência de um material; a aplicação de uma força cíclica determina a resistência a fadiga e a aplicação de uma força dinâmica determina a resistência ao impacto. Os ensaios mais comumente realizados são os de tração, de dureza, de flexão e de impacto.

2.2.2. Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas medem a sensibilidade que os materiais apresentam a alterações de temperatura. São afetadas características tais como o grau de cristalinidade, a orientação molecular, a rigidez do material, podendo haver mudança de fase, etc. São propriedades térmicas: a dilatação térmica, a condutividade térmica e a difusividade térmica. Para a obtenção deste tipo de propriedade, costuma-se realizar ensaios de determinação da temperatura de amolecimento Vicat, índice de fluidez, análises térmicas (calorimetria exploratória diferencial – DSC, análise termo-mecânica e dinâmico-mecânica – TMA e DMTA e termogravimetria – TGA), dilatometria, etc.

2.2.3. Propriedades Elétricas

Uma das principais características dos materiais poliméricos é sua característica dielétrica ou isolante elétrico, devido a ausência de elétrons livres na sua estrutura. A propriedade elétrica mais conhecida de um material é a

resistividade elétrica. Outras propriedades elétricas são a condutividade elétrica, rigidez dielétrica, além de constante dielétrica ou permissividade relativa.

2.3. PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ TERMOFIXA REFORÇADA POR FIBRA

Há diversas formas de se processar os compósitos a base de resinas termofixas, que variam desde métodos exclusivamente manuais, sendo o mais conhecido o método de laminação manual (hand lay-up), até métodos mais sofisticados e automatizados como a injeção a vácuo.

O que determina o tipo de técnica empregada no processamento destes materiais são fatores como a disponibilidade de recursos, materiais e mão de obra qualificada, produtividade requerida, aplicação do produto final, etc.

Algumas das principais técnicas de moldagem de compósitos a base de resina termofixa são citadas por MALLICK [10]:

Moldagem Manual (hand lay-up)– constitui-se em uma técnica bastante simples, de baixo custo, recomendável para produção de poucas peças ou peças de grande porte. A matriz é depositada manualmente com o auxílio de pincéis ou rolos sobre fibras contínuas ou curtas, que são colocadas manualmente sobre a superfície do molde.

Aplicação à Pistola (spray-up) – nesta técnica a fibra é aplicada simultaneamente com a resina, por isso as fibras devem apresentar pequenas dimensões e são distribuídas ao acaso. É um método usado para peças com

geometria mais complexas do que o método anterior ou em peças de grande porte.

Moldagem sob Vácuo – esta técnica é utilizada para melhorar o acabamento superficial dos materiais, sendo adequada quando a produção requer séries relativamente pequenas de peças.

Moldagem sob Pressão – esta técnica é empregada quando se requer peças com excelente acabamento. Há necessidade de se processar com molde fechado, de modo que o reforço é introduzido antes do seu fechamento. A resina é então injetada sob pressão. É conveniente usar esta técnica em peças com geometria complexa, produzida em pequena e média quantidade.

Moldagem por Prensagem – neste caso são utilizados moldes e prensas hidráulicas ou mecânicas. Pode-se prensar a frio, para o caso de produções de média quantidade, ou a quente, quando se deseja maior quantidade de peças produzidas. O investimento na compra de equipamentos e moldes já é considerável.

Moldagem por Bobinagem – esta técnica é utilizada na produção de peças com geometria cilíndrica. As fibras são colocadas em tanques de impregnação, onde após o subsequente espremedor do excesso, são enroladas e curadas. O reforço é longo e orientado.

Moldagem por Injeção a Vácuo - esta técnica é adequada para a produção de peças com geometria complexa, de médio e pequeno porte. Há necessidade da confecção de moldes bipartidos com canais de abertura para aplicação do vácuo e da resina. É uma técnica que procura unir as vantagens da moldagem a vácuo com a moldagem sob pressão, na tentativa de minimizar os problemas de bolhas e falhas de impregnação.

Pultrusão – trata-se de um processo contínuo, que é facilmente automatizado. As fibras contínuas são impregnadas com uma resina termofixa e puxadas através de um molde de aço que pré-forma a amostra desejada. Uma extensa variedade de formas pode ser obtida.

2.4. MATRIZES TERMOFIXAS EM MATERIAIS COMPÓSITOS

Os polímeros classificados como termofixos, também chamados de termo-endurecíveis ou termorrígidos, são materiais formados por uma estrutura molecular reticulada de ligações covalentes. Os termofixos podem formar ligações cruzadas pelo calor ou por reações químicas à temperatura ambiente.

As ligações cruzadas impedem que se restaure o estado fluido destes polímeros e, conseqüentemente, seu reprocessamento, o que se constitui numa desvantagem em relação aos termoplásticos, já que os termoendurecíveis não podem ser reciclados pelo simples aquecimento do material. Todavia, estes materiais apresentam vantagens como: elevada estabilidade térmica, rigidez e estabilidade dimensional, resistência à fluência e à deformação sob carga, baixa densidade, boas propriedades de isolamento elétrico e térmico [14].

Os termofixos são utilizados na forma de compósitos através da mistura de materiais de enchimento e/ou reforço, podendo estes ser de natureza orgânica ou inorgânica [10]. Serra de madeira, mica, fibra de vidro e a celulose são alguns exemplos de materiais usados freqüentemente em conjunto com as matrizes termorrígidas.

Entre os polímeros termofixos mais comuns encontram-se as resinas fenólicas, os poliésteres, as resinas epoxídicas e os poliuretanos. As resinas fenólicas são as que apresentam o menor preço, seguidas pelos poliésteres, que apresentam um preço um pouco maior e as resinas epoxídicas, que apresentam propriedades especiais para muitas aplicações industriais, sendo por isso, mais caras [19]. Os poliuretanos, apesar de possuírem um preço relativamente alto, levam vantagens sobre as demais resinas pelo fato de poderem ser obtidos a partir de óleos vegetais, o que representa um diferencial extraordinário sob a ótica ecológica, visto que são produtos provenientes de fontes renováveis, menos tóxicos e se reincorporam a natureza num espaço de tempo muito menor do que ocorre com os materiais sintéticos [8].

2.5. O POLIURETANO

Neste tópico será feita uma abordagem sobre o poliuretano e os compostos que ao reagir entre si, formam o grupo uretano, quais sejam: polióis e isocianatos. Além disso, é necessário comentar-se sobre o óleo de mamona, visto que o poliuretano utilizado neste trabalho é um derivado do óleo de mamona.

Os poliuretanos estão em toda parte e representam um papel muito importante em indústrias como a naval, de calçados, de estofados, etc. Ultimamente, o uso de poliuretano tem apresentado grande crescimento em virtude destes substituírem gradativamente outros materiais. Os poliuretanos têm elevado nível de utilização nos automóveis, refrigeradores, adesivos e em construções [22].

Poliuretano flexível é aplicado a colchões, estofados e na indústria automobilística. As espumas rígidas são usadas como isolantes térmicos e no setor de construção. Poliuretanos elastoméricos são usados como acessórios na indústria automobilística [20].

O grupo uretano é formado pela reação química entre um álcool e um isocianato. O poliuretano é o resultado da reação entre um álcool com dois ou mais grupos hidroxila reativo por molécula e isocianatos que possuem mais de um grupo isocianato por molécula [20].

A reação ocorre conforme a figura abaixo:

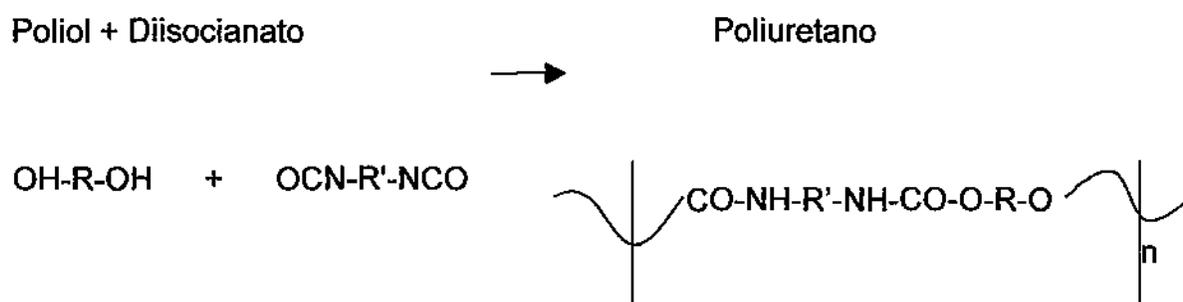


Figura 2.1 – Reação de poliadição de poliuretano.

Segundo DOYLE [21] a química básica de um poliuretano é aquela em que 1 mol de um dado diisocianato reage com 1 mol de compostos contendo grupos de hidrogênio doador difuncional. Os grupos NCO reagem com compostos difuncionais contendo átomos de hidrogênio ativo como água, glicóis, diaminas ou amino álcoois, para formar elastômeros de poliuretano, ou poliuretano/uréia [22]. Há um pequeno grupo de isocianatos básicos e uma gama de polióis de

diferentes pesos moleculares e funcionalidades utilizados para produzir poliuretanos [23].

As propriedades dos poliuretanos são dependentes da estrutura e natureza química das matérias-primas empregadas, principalmente os isocianatos, polióis e extensores de cadeia [22]. Os grupos R e R' da Figura 2.1 são, portanto, determinantes nas propriedades dos poliuretanos. A temperatura e o índice de isocianato utilizados também geram grande influência sobre essas propriedades [23]. A relação NCO/OH varia afetando as propriedades. Quando a razão NCO/OH for menor do que 1, o poliuretano é termoplástico, mas se essa razão for maior do que 1 o poliuretano tende a ser termofixo [20].

Os poliuretanos podem ser produzidos em uma ampla variedade de “grades”, de modo que suas densidades podem variar através de valores que vão de 6 Kg/m³ para 1220 Kg/m³ e polímeros cuja dureza se assemelha a elastômeros flexíveis e em outros casos a plásticos duros [21].

Para que sejam obtidas elevadas propriedades mecânicas nos poliuretanos elastoméricos é necessário que a estrutura macromolecular seja segmentada e linear. Assim a funcionalidade média das matérias primas dos elastômeros de PU de alto desempenho, principalmente nos termoplásticos deve ser próxima a dois. Contudo, muitas aplicações não necessitam de elevadas propriedades mecânicas e neste caso, matérias primas com funcionalidade maior do que dois podem ser utilizadas [22].

Existem dois processos para a fabricação de elastômeros de poliuretanos vazados os quais diferem somente pela ordem de adição dos reagentes: a) processo em uma etapa e b) processo em duas etapas. No

processo em uma etapa os reagentes são misturados simultaneamente e a seguir derramados no molde, mas apenas peças pequenas podem ser moldadas devido ao grande calor de reação. O processo em duas etapas são baseados em pré-polímeros, que permitem uma poliadição melhor controlada e formação de estruturas segmentadas. Numa etapa inicial é feita a reação do diisocianato com o polioliol numa razão molar específica, gerando teores de NCO livres. Em comparação com os sistemas com pré-polímeros, os em uma etapa são atrativos devido ao menor custo e viscosidade baixa. Todavia, o processo em uma etapa resulta em uma estrutura polimérica distribuída ao acaso e conseqüentemente as propriedades físicas dos elastômeros de poliuretanos são superiores quando se utilizam pré-polímeros [22].

Em relação à suas propriedades elétricas, pode-se dizer que apresentam um comportamento dielétrico favorável, já que possui boa resistência elétrica. Por possuir boas propriedades físicas o poliuretano, que é um material de engenharia altamente sofisticado, substitui sem problema a borracha e outros materiais estruturais. Suas qualidades são evidentes nas resistências ao desgaste, óleos, solventes, graxas, benzina, benzeno, ao corte, à tração, com grande alongamento até a ruptura e elevado módulo de elasticidade, grande resistência à compressão e ao impacto, apresentando ainda boa estabilidade térmica, atoxicidade, ótima flexibilidade e boa adesão a metais [23].

2.5.1. Isocianatos

Os elastômeros de poliuretano são em geral fabricados do 4,4 – difenilmetano diisocianato (MDI) ou do 2,4 – tolueno diisocianato (TDI), e ainda do

1,5-naftaleno diisocianato (NDI), isocianatos alifáticos como 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (IPDI) e 1,6-hexanodiisocianato [22].

Vários diisocianatos aromáticos e alifáticos estão disponíveis, mas aproximadamente 95% de todos os poliuretanos estão baseados em dois diisocianatos aromáticos, que são o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano (MDI) e seus derivados. A parte do TDI usada é uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6. A mistura 80/20 de 2,4 - TDI e 2,6 - TDI é atualmente o produto comercial mais importante, mas uma razão de mistura de 65/35 de isômeros 2,4 e 2,6 também está disponível por alguns produtores [20].

O MDI está disponível em várias formas baseado em dois tipos de produtos: o MDI monomérico purificado e o MDI polimérico. O MDI puro é substancialmente 4,4 - diisocianato - difenil metano (4,4 - difenil metano diisocianato ou 4,4 MDI) e ele geralmente contém uma pequena quantidade de isômero 2,4. O MDI é um sólido de cor branca a amarelo pálido, cuja temperatura de fusão está por volta de 38°C. Ele tende a formar dímeros insolúveis quando é estocado. A dificuldade de controlar o sólido puro de MDI é devido a sua crescente tendência para formar dímeros, quando armazenado como um líquido a temperaturas superiores a 40°C, e tem levado ao desenvolvimento de modificações, que acabam resultando em semi-prepolímeros do MDI puro que se encontra líquido na temperatura ambiente e tem reduzido a tendência para a dimerização [20, 22].

O uso de TDI em espumas rígidas de poliuretanos é limitado por este apresentar elevado conteúdo de isocianato e elevada pressão de vapor. A geração do excesso de calor pode ser prevenida através do uso de pré-polímeros

preparados por grupos de isocianato com o poliol apropriado. TDI é produzido do tolueno por nitração, redução e fosfogenação [23].

As figuras a seguir mostram as estruturas do MDI e TDI.

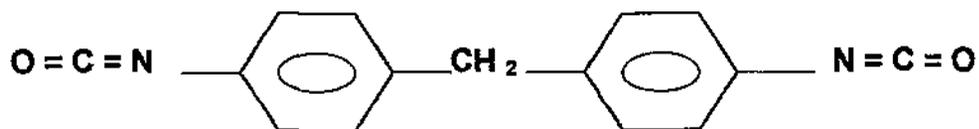


Figura 2.2 – 4,4 MDI

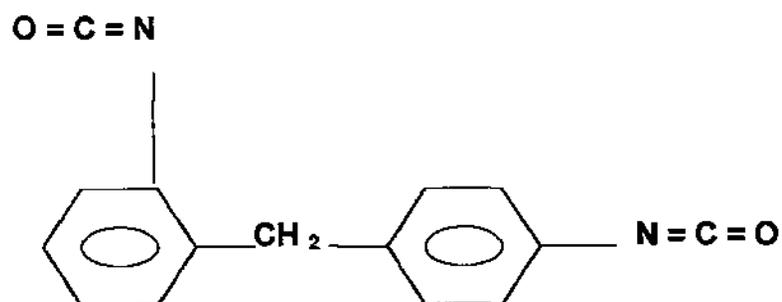


Figura 2.3 – 2,4 MDI

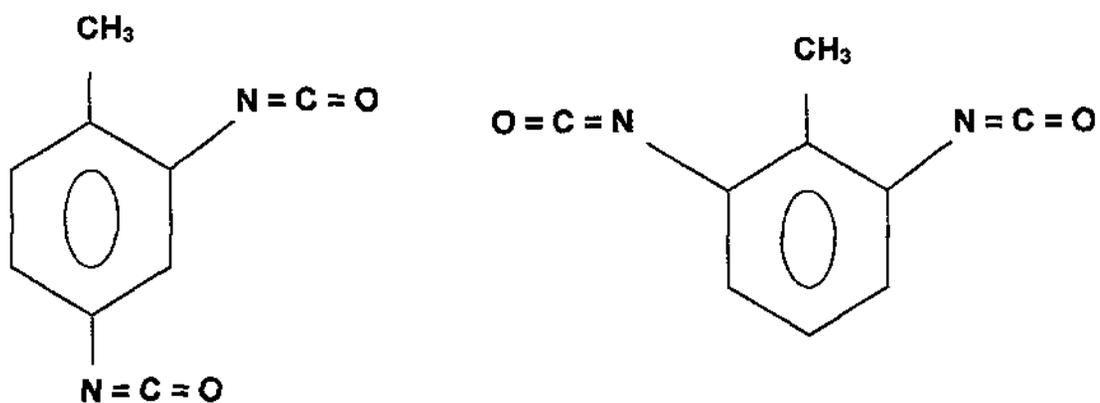


Figura 2.4 – 2,4 TDI e 2,6 TDI respectivamente.

2.5.2. Polioli

Uma grande variedade de polióis é utilizada na produção de poliuretanos. A maioria dos polióis usados, contudo, cai dentro de duas classes: *poliéteres terminados com hidroxilas* ou *poliésteres terminados com hidroxilas* [20].

Grande parte dos elastômeros de poliuretano é preparada a partir de polióis difuncionais, com pesos moleculares entre 600 e 3000. Elastômeros feitos somente com polióis lineares podem endurecer quando estocados devido à cristalização, o que pode ser minimizado pela adição de um pequeno teor de polioli ramificado. Também é extremamente importante secar os polióis, de modo a evitar a formação de bolhas, principalmente os polióis poliésteres que são os mais hidrofílicos. Dependendo do secador utilizado, normalmente é suficiente uma secagem por 2 a 3 horas, em temperatura superior a 60°C, sob pressão inferior a 60 mm de Hg [22].

Os polióis poliésteres usados em elastômeros de poliuretano possuem pesos moleculares entre 1000 e 3000, e são fabricados com ácido adípico e um excesso de glicóis como etileno glicol, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, glicóis neopentílicos, ou misturas desses glicóis. Os polióis poliésteres apresentam certas vantagens em relação aos polióis poliéteres, como resistência estrutural a óleos, solventes e oxigênio. A resistência à hidrólise aumenta com o uso de glicóis de cadeia maiores como resultado da maior porção hidrofóbica do polioli poliéster. Os poliéteres mais utilizados em elastômeros de poliuretano são o

poli(óxido de tetrametileno) glicol (PTMEG) e o poli(óxido de propileno) glicol (PPG) [22].

A maioria dos polióis poliéteres usados nas espumas rígidas de poliuretanos é produzida pela adição de 1,2 – óxido de propileno com hidroxilas ou grupos aminas de baixo peso molecular.

A estrutura do poliol determina em grande parte as propriedades finais do polímero. O peso molecular e a funcionalidade do poliol são os principais fatores, mas a estrutura das cadeias também é importante. Os polióis comercializados para uso em poliuretanos são invariavelmente caracterizados pelo número de hidroxilas de tal modo a facilitar o cálculo estequiométrico da formulação. A medida do número de hidroxilas de um poliol está relacionada com seu peso molecular e funcionalidade [23].

2.5.3. Óleo de Mamona

O óleo de mamona possui em composição, aproximadamente 89-90%, um triglicerídeo do ácido ricinoléico, que apresenta em sua molécula 18 carbonos, com uma insaturação no nono carbono e uma hidroxila no décimo segundo carbono. O triglicerídeo do óleo de mamona, pode ser considerado um poliol poliéster natural com funcionalidade 3 e peso molecular médio 928. O ácido ricinoléico é um produto da hidrólise do triglicerídeo e pode servir como ponto de partida para diferentes tipos de produtos e polióis. O óleo de ricino, triglicerídeo do ácido ricinoleico (ácido 12 hidróxi-oleico), é um insumo que pode ser obtido com elevado teor de pureza, sua estrutura é de um triol e um dos melhores

materiais para dar origem a reações de uretanos. Uma de suas grandes vantagens está na sua origem natural, que o torna um importante constituinte da biomassa, renovável e abundante [8].

Estruturalmente o ácido 12 hidróxi oléico possui um grupo carboxila e um grupo hidroxila típico, localizado no carbono 12, próximo da ligação olefínica (insaturação), entre os carbonos 9 e 10. Essas funções orgânicas podem ser exploradas intensivamente, proporcionando possibilidades de se confeccionar macromoléculas (polióis ou pré-polímeros) especiais com diferentes funcionalidade e peso molecular, criando-se possibilidade de se obter polímeros poliuretânicos com as mais variadas estruturas e propriedades. Comparativamente aos polióis derivados da petroquímica, os polióis vegetais com base no ácido ricinoléico, são excepcionalmente estáveis resultando em ligações uretanos de qualidade superior e de elevada resistência ao ataque por hidrólise. Outra característica do ácido está na viabilidade de se produzir polióis de maior funcionalidade em reações de esterificação e também de polióis com funcionalidade baixa, por redução do conteúdo de hidroxilas [24]. A Figura 2.5 e a Figura 2.6 mostram as estruturas químicas do ácido ricinoléico e do triglicerídeo do ácido ricinoléico, respectivamente.

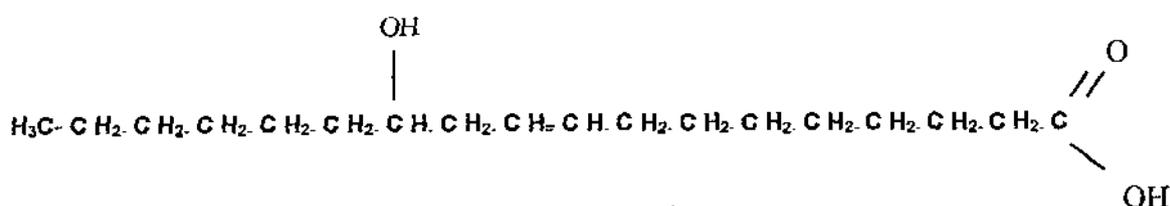


Figura 2.5 – Ácido ricinoléico.

2.6. ARGILAS

As argilas são materiais que se originaram da longa e lenta decomposição de rochas feldspáticas, do tipo cristalina e eruptiva, através de agentes geológicos como o vento, chuvas, oscilações de temperatura e erosão. São sedimentos predominantemente constituídos por fragmentos inferiores a dois micrômetros de diâmetro [25].

As argilas também podem ser definidas como silicatos hidratados de alumínio e ferro, que contêm elementos alcalinos e alcalinos terrosos e são essencialmente constituídos por partículas denominadas argilominerais. Além disso, desenvolve plasticidade com a incorporação de água e após secagem perde a plasticidade, adquirindo elevada resistência mecânica após queima a 1000°C. As argilas podem ser “gordas”, quando predomina a alumina e por isso é mais plástica, ou “magra”, quando predomina a sílica [26].

As argilas se apresentam na forma de vários tipos, quais sejam: argilas para grés, caulim, argila refratária, argila de bola, bentonita, argila natural e argilas vermelhas. As principais propriedades das argilas são: tamanho da partícula, plasticidade, contração, refratariedade e tixotropia [27].

As argilas são constituídas por argilominerais característicos, geralmente cristalinos, de composição química formada por silicatos de alumínio hidratados, podendo conter elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros. Os argilominerais mais conhecidos são: caulinita, haloisita, montmorilonita, illita, vermiculita, clorita, sepiolita, atapulgita e paligorsquita. Os argilominerais formam com a água uma pasta mais ou menos plástica, que endurece após secagem ou queima.

2.6.1. Bentonita

As bentonitas são matérias-primas de grande importância econômica. Bentonitas são argilas residuais, ou seja, são argilas que permaneceram no local em que se formaram devido a condições adequadas de intemperismo, topografia e natureza da rocha motriz [25].

Geologicamente, bentonita é uma argila montmorilonítica formada pela alteração *in situ* de cinzas vulcânicas ácidas (50% de SiO₂). Todos os tipos de bentonita apresentam argilominerais do grupo da esmectita, com montmorilonita como argilomineral predominante [25].

Os argilominerais do grupo das esmectitas (montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns as folhas. A fórmula teórica do grupo das esmectitas, apresentando *n* moléculas de água, é fornecida por SOUZA [25]: Al₄ Si₈₇ O₂₀ (OH)₄ .nH₂O, mas os argilominerais sempre diferem dessa composição devido a substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions trocáveis. Dessa forma uma montmorilonita natural policationica pode ter uma fórmula estrutural entre extremos dos minerais típicos.

As bentonitas podem ser classificadas em dois tipos básicos: bentonitas que incham e bentonitas que não incham. As bentonitas que incham são argilas que possuem a propriedade de inchar até vinte vezes o volume da argila seca. Ao ser colocada em água entra em suspensão podendo permanecer estável por meses e o sódio é o cátion trocável predominante. As bentonitas que

não incham apresentam a mesma composição mineralógica que as bentonitas que incham, mas diferem nos cátions trocáveis, que são basicamente cálcio e magnésio [25]. A troca do sódio por cálcio ou magnésio destrói a propriedade de inchar e dispersar espontaneamente em água. As bentonitas sódicas são as argilas que apresentam o maior número de usos individuais e diversos.

As argilas bentoníticas compostas essencialmente por montmorilonita propriamente dita, têm amplo uso industrial na preparação de fluidos de perfuração, como ligante das areias de fundição, na preparação de argilas descorantes de óleo, na manufatura de catalisadores na indústria de petróleo, na aglomeração de minérios de ferro e manganês, e de outros produtos, etc. [26].

Muitas aplicações das bentonitas estão relacionadas a sua capacidade adsorvente, que é a capacidade de fixar moléculas de uma substância na superfície de outra substância. Esta propriedade pode ser melhorada por tratamento térmico ou químico.

Pesquisas têm indicado que o aumento da atividade catalítica dos produtos cresce com o aumento da concentração ácida, visto que isto favorece o aumento da extração de óxidos e magnésio, que constituem uma das camadas que formam as lâminas elementares da montmorilonita.

As argilas apresentam a vantagem de poder serem tratadas por ácidos inorgânicos, tornando-se argilas ativadas. O processo de ativação pode ser feito através de processos físicos ou químicos em argilas, a fim de dotá-las de capacidade de adsorção. O termo atividade denota reatividade, química e físico-química para aumentar a área superficial do sólido, tendo como objetivo o uso como adsorvente de gases ou para substâncias em solução, para uso como catalisadores, etc. [26].

Na montmorilonita a capacidade de troca de cátions resulta, principalmente, das substituições isomórficas da camada de tetraedros. As propriedades expansivas dos argilominerais crescem com o aumento da capacidade de troca de cátions. A adsorção dos cátions ocorre em diferentes graus de intensidade ou preferência, de acordo com as características de cada cátion como valência, raio iônico e propriedades de hidratação. Em geral, quanto menor seja o raio iônico e maior seja a valência, mais fortemente será adsorvido o ion [25].

2.7. FIBRAS VEGETAIS

A produção o uso e a remoção dos compósitos tradicionais, normalmente obtidos com fibras de vidro, carbono e aramida, como reforço em resinas termoplásticas e termofixas, estão sendo analisados criticamente devido aos problemas ambientais que provocam [28].

Em contrapartida, o uso de fibras naturais provenientes de fontes anualmente renováveis como reforço em compósitos de matrizes termoplásticas e termofixas são decorrentes dos benefícios ambientais que estas promovem, das suas propriedades como resistência específica aceitável, caráter renovável, baixo consumo de energia e baixo custo [29].

Normalmente plantas ou fibras vegetais são usadas para reforçar plásticos. As fibras vegetais podem incluir sementes (algodão, paina), feixes de fibra de plantas dicotiledôneas ou feixes de vasos de monocotiledôneas, entrecasca (linho, cânhamo, juta, rami) e fibras duras (sisal).

As fibras vegetais podem ser classificadas em:

- fibras de semente → por exemplo, algodão, zamaúma;
- fibras de caule → por exemplo, juta, rami, hemp, linho, kenaf;
- fibras de folha → por exemplo, sisal;
- fibras de capim e junco → por exemplo, bambu, bagaço de cana-de-açúcar, junco;
- fibras de madeira → por exemplo, eucalipto, pinho;
- fibras de frutos → por exemplo, côco;
- fibras de raízes → por exemplo, zacatão.

Na maioria dos casos a substituição de fibras de vidro por fibras naturais é motivada por razões econômicas. Mas as fibras naturais apresentam várias vantagens sobre as fibras de vidro, tais como: fibras de plantas são renováveis e sua disponibilidade é mais ou menos ilimitada; a abrasividade natural das fibras naturais é muito inferior comparada à da fibra de vidro, o que leva a vantagens com respeito a técnicas de reciclagem de material ou processamento de materiais compósitos em geral; plásticos reforçados por fibra natural podem ser usados com matrizes poliméricas biodegradáveis para formar materiais excepcionalmente adequados ao meio ambiente, principalmente quando chegar o final do seu ciclo de vida [30].

2.7.1. Composição Química das Fibras Naturais

BLEDZKI [30] faz uma exposição da composição química das fibras naturais:

As condições climáticas, a idade e o processo de obtenção das fibras influenciam não apenas a estrutura, mas também a sua composição química. Os componentes das fibras naturais são a celulose, hemicelulose, lignina, pectina, cera e substâncias solúveis em água. A celulose, hemicelulose e lignina são os componentes básicos que determinam as propriedades físicas das fibras.

A celulose é o componente essencial de todas as fibras vegetais. É geralmente aceito que a celulose é um polímero de condensação linear, composto por anidrido-d-glucose, cuja estrutura determina muitas de suas propriedades físicas e químicas. O grau de polimerização mostra que o comprimento das cadeias do polímero depende do tipo de fibra natural e as propriedades mecânicas das fibras dependem do seu tipo de celulose, visto que cada tipo, possui sua própria geometria de célula e a condição geométrica determina as propriedades mecânicas. Celulose sólida forma uma estrutura microcristalina com regiões altamente ordenadas e regiões de pouca ordem, as chamadas regiões amorfas.

A hemicelulose compõe um grupo de polissacarídeos que permanece associado à celulose após a remoção da lignina. A lignina é um complexo hidrocarboneto polimérico com grupos alifáticos e aromáticos como constituintes. As propriedades mecânicas são menores do que as apresentadas pela celulose. A pectina é um nome coletivo para o heteropolissacarídeo. É uma substância solúvel em água apenas após uma neutralização parcial com uma base alcalina

ou hidróxido de amônia. Ceras (graxas) fazem parte da constituição das fibras e podem ser extraídas com soluções orgânicas. Esse material encerado consiste em diferentes tipos de álcool que são insolúveis em água tanto quanto em inúmeros ácidos.

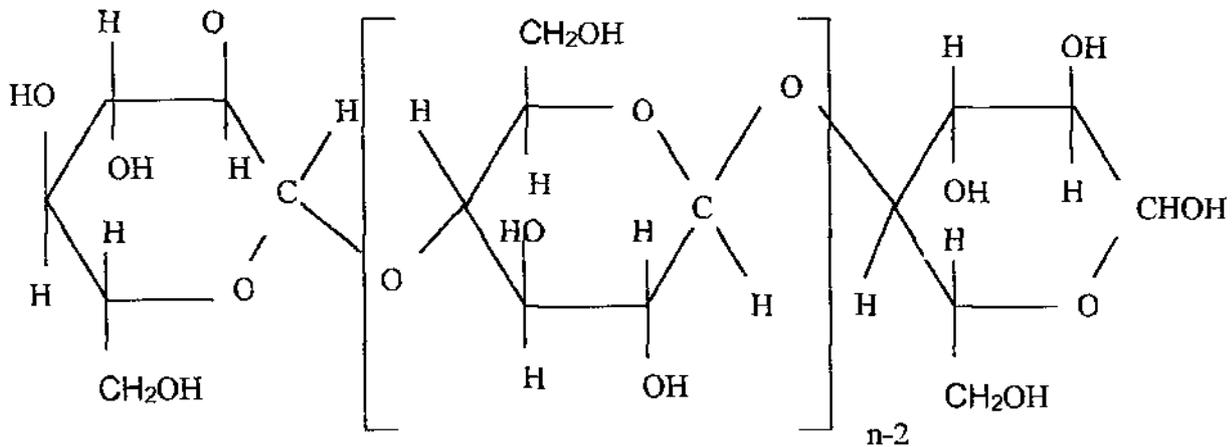


Figura 2.7 – Estrutura da celulose.

2.7.2. Propriedades Mecânicas das Fibras Naturais

Fibras naturais são, normalmente, adequadas para uso como reforço em plásticos (termoplásticos ou termofixos), devido às suas características de resistência mecânica e dureza relativamente altas, além de baixa densidade.

As fibras naturais podem ser processadas de diferentes formas para a produção de elementos de reforço, levando à obtenção de diferentes propriedades mecânicas. O módulo de elasticidade de um volume de fibra natural tal como a madeira é de cerca de 10 GPa. Fibras de celulose com módulos superiores a 40 GPa podem ser separadas da madeira de origem, de tal forma, que as fibras podem também ser subdivididas por hidrólise seguida de desintegração mecânica no interior das microfibrilas, com um módulo elástico de

70 GPa. Cálculos teóricos do módulo elástico das cadeias de celulose têm conduzido a valores superiores a 250 GPa. Todavia, ainda não foi desenvolvida tecnologia para separar estas microfibrilas [30].

As propriedades e estrutura das fibras são influenciadas por várias condições e variam com o seu estado de amadurecimento, a idade da planta e com o clima do ambiente. Além disso, a técnica de digestão da fibra é outro importante fator que determina a estrutura, bem como os valores característicos das fibras [29].

Assim como ocorre com as fibras de vidro, a resistência à tração de fibras naturais, também depende do comprimento da espécie, que é de importância significativa para a eficiência do reforço. O refinamento da fibra é outro fator que exerce influência nas suas propriedades. Um decréscimo na espessura da fibra conduz a obtenção de fibras de elevada resistência. Uma ampla faixa de valores pode ser encontrada para fibras de uma mesma classe, visto que as fibras podem ser extraídas de diferentes partes da planta como as folhas, talo, frutos, etc. [30].

A capacidade hidrofílica natural se constitui no maior problema das fibras celulósicas, se usadas como reforço em plásticos, visto que ela exerce influência sobre todas as propriedades físicas e mecânicas. Sua umidade pode atingir valores superiores a 10%. As fibras celulósicas apresentam propriedades mecânicas inferiores às fibras sintéticas, baixa resistência biológica, baixa resistência em meios alcalinos e ácidos, são susceptíveis ao ataque de fungos e insetos, apresentam elevada variação de propriedades e, pelo fato de serem biodegradáveis, diminuem a vida útil do compósito [30].

TABELA 2.1: Propriedades mecânicas das fibras naturais comparativamente as fibras convencionais.

| Fibra | Densidade (g/cm ³) | Alongamento (%) | Resistência a Tração (MPa) | Módulo de Young (Gpa) |
|---------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Algodão | 1.5-1.6 | 7.0-8.0 | 287-597 | 5.5-12.6 |
| Juta | 1.3 | 1.5-1.8 | 393-773 | 26.5 |
| Linho | 1.5 | 2.7-3.2 | 345-1035 | 27.6 |
| Cânhamo | - | 1.6 | 690 | - |
| Ramie | - | 3.6-3.8 | 400-938 | 61.4-128 |
| Sisal | 1.5 | 2.0-2.5 | 511-635 | 9.4-22 |
| Vidro | 2.5 | 2.8 | 4570 | 86 |
| Aramida | 1.4 | 3.3-3.7 | 3000-3150 | 63-67 |
| Carbono | 1.4 | 1.4-1.8 | 4000 | 230-240 |

Fonte: BLEDZKI [30]

2.7.3. Influência da Umidade sobre os Compósitos Reforçados por Fibra Natural

Secar as fibras antes do processamento é um fator importante, porque a água presente na superfície da fibra age como um agente de separação na interface fibra-matriz. Além disso, em virtude da evaporação da água durante o processo de reação, promove-se o aparecimento de vazios ou bolhas na matriz. A maioria dos termofixos apresenta uma temperatura de reação acima de 100 °C e a temperatura de processamento dos termoplásticos está claramente situada em valores superiores ao ponto de ebulição da água. Ambos os fenômenos conduzem para uma diminuição das propriedades mecânicas dos compósitos reforçados por fibra natural [30].

2.7.4. Fibras de Juta

As fibras de juta se constituem num importante produto agrícola de grande relevância para a economia de países como a Índia. Elas também são comumente encontradas na China e em Bangladesh. As fibras de juta são aplicadas em produtos de diversas áreas como decorativa, estofados, cobertura de paredes, telas, móveis, etc., e enfrentam atualmente, uma forte competição com as fibras sintéticas, visto que em aplicações tradicionais como na produção de carpetes, cordas e sacos, as fibras de juta estão sendo parcialmente substituídas pelas fibras sintéticas. A fibra de juta apresenta o menor preço entre as fibras consumidas em grande quantidade e representa apenas uma fração do custo das fibras de vidro. Em relação ao volume de produção ela é a segunda mais importante do mundo, aproximando-se do algodão [29].

Cientistas de todo o mundo têm começado a vislumbrar as fibras naturais como uma alternativa de substituição das fibras de vidro, de carbono, etc., nos reforços de matrizes de plástico, em virtude do aumento da crise energética e de seu baixo custo. A fibra de juta é uma fibra lignocelulósica. Os compósitos celulósicos, como se sabe, estão atraindo a atenção de muitos pesquisadores, visto que estes apresentam propriedades muito interessantes especialmente baixo custo, baixa densidade, excelentes propriedades mecânicas, baixa abrasão e promovem menor desgaste durante o processamento. As fibras naturais tais como juta, cânhamo, ramie e linho são consideradas fibras fortemente celulósicas, por causa do seu elevado módulo tênil e baixo alongamento na ruptura [31].

2.8. NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos têm sido estudados por quase 50 anos e as primeiras referências a seu respeito surgiram por volta da década de 1950, sendo que nanocompósitos de poliamida foram relatados desde 1976 [32]. O grupo Toyota realizou o primeiro desenvolvimento de nanocompósitos com argila há mais de 10 anos, através da substituição dos cátions trocáveis das galerias das argilas nativas por surfactantes de alquilamônia, a fim de compatibilizar quimicamente a superfície da argila com a matriz polimérica hidrofóbica [6].

Os compósitos que apresentam mais de uma fase sólida com uma dimensão na ordem de 1-20 nm são definidos como nanocompósitos [33]. Os nanocompósitos apresentam uma pequena quantidade de argila (1-5% em peso) resultando em propriedades diferentes das propriedades exibidas pelos compósitos convencionais, que contêm uma grande quantidade de carga de enchimento ou de reforço [34]. Todavia, alguns autores consideram que os nanocompósitos poliméricos são baseados em quantidades inferiores a 10% de uma partícula de argila em escala nanométrica misturada em uma base polimérica [35]. Os nanocompósitos podem ser classificados como poliméricos, cerâmicos, metálicos, sol-gel, multicamadas, esfoliados ou intercalados dependendo do material usado e da geometria apresentada [36].

Um dos sistemas compósitos mais promissores é baseado em polímeros orgânicos com minerais argilosos inorgânicos consistindo de camadas de silicatos [37]. As argilas naturais são compostas por camadas de óxidos, com cátions entre as suas camadas [38]. As camadas de silicato pertencem a família

2:1, ou seja, um cristal que consiste de uma estrutura formada por duas camadas tetraédricas de sílica fundida a uma folha octaédrica de alumínio ou magnésio [39]. O empilhamento dessas camadas conduzem para uma regular interação de Van der Waals no intervalo entre as intercamadas [39]. As substituições isomórficas dentro das camadas geram cargas negativas, que são contrabalanceadas com cátions, geralmente Na^+ ou K^+ hidratados, localizados nas intercamadas [39]. Todavia, as argilas a base de silicatos são hidrofílicas e carecem de afinidade com os polímeros orgânicos, que são hidrofóbicos [38]. As reações de troca iônica por cátions surfactantes, incluindo íons primários, terciários e quaternários de amônia invertem, normalmente, a superfície hidrofílica do silicatos para uma superfície organofílica [39]. Isto torna esses compostos, constituídos por camadas de silicatos dispersas, como reforço numa matriz polimérica a forma mais importante de nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos [6]. Os nanocompósitos poliméricos são definidos pelo tamanho da partícula da fase dispersa contendo no mínimo uma dimensão menor que 100 nm [40]. Por causa de sua dispersão em escala nanométrica os nanocompósitos exibem, acentuadamente, melhores propriedades quando comparados com os polímeros puros ou compósitos convencionais [41]. A melhoria nas propriedades dos nanocompósitos incluem o módulo de elasticidade, estabilidade térmica e resistência à chama, diminuição da permeabilidade a água e gases, além de aumento da condutividade iônica [42]. A melhoria nas propriedades de dureza, resistência e estabilidade dimensional, em duas dimensões, é fruto da orientação das camadas de silicato dos nanocompósitos polímero-silicatos [36]. Há duas possíveis estruturas para os nanocompósitos poliméricos a base de camadas de

argilas: 1) nanocompósitos híbridos intercalados nos quais uma única cadeia polimérica é intercalada entre as camadas de silicato; 2) nanocompósitos híbridos delaminados nos quais as camadas de silicato são esfoliadas e dispersas em uma matriz polimérica contínua, que são freqüentemente caracterizadas por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão [42]. As duas diferentes morfologias, intercalada e esfoliada, resultam das interações com a matriz [39]. A morfologia das camadas de silicatos, na forma de bandejas, com espessura em dimensões nanométricas, tem resultado no aumento da temperatura de deflexão térmica, nas propriedades de barreira a gás, na resistência a permeabilidade, módulo e tenacidade dos sistemas esfoliados [39]. Três métodos têm sido usados para sintetizar nanocompósitos poliméricos, são eles: a intercalação de um monômero adequado seguida de polimerização, a intercalação de um polímero por solução e a intercalação de um polímero direto por fusão [42].

Devido a elevada razão de aspecto de suas camadas, os minerais argilosos são as fases mais importantes de reforço para os polímeros de engenharia [35, 43, 44]. Os nanocompósitos de interesse são produzidos com polímeros e camadas de silicatos de argilominerais, sendo que as argilas mais comuns são as montmorilonitas, por causa da sua elevada área superficial e elevada razão de aspecto, que é maior do que 50, com placas de espessura de 10Å [32]. As nano argilas são minerais que apresentam elevada razão de aspecto e com pelo menos uma dimensão da partícula em escala nanométrica [35]. As nano argilas de montmorilonita são as únicas argilas que possuem uma estrutura plana com espessura em unidades nanométricas ou inferiores a elas, com uma razão de aspecto de 1000:1, e ainda, as montmorilonitas são hidrofílicas e,

portanto, não são compatíveis com a maioria dos polímeros, devendo serem modificadas para tornarem suas superfícies mais hidrofóbicas [35].

3. REVISÃO ESPECÍFICA DA LITERATURA

Este trabalho tem a pretensão de contribuir de alguma forma para a solução da problemática da miséria que reina no setor rural das regiões Norte e Nordeste, ao privilegiar o estudo de compósitos a base de fibras de juta em matriz de poliuretano derivado de óleo de mamona, bem como desenvolver um estudo preliminar sobre a utilização de bentonita como agente de reforço em polímeros, já que se trata de matéria prima abundante na região de Campina Grande-Pb.

JAYABALAN [53] aborda sobre a importância dos poliuretanos como biomateriais em virtude da sua ampla variedade de propriedades físicas e mecânicas. MELO & PASA [57] relatam que a presença de ligações éster, grupos hidroxilas e insaturações promovem sítios de reação no óleo de mamona, que é um triglicerídeo derivado do ácido ricinoléico, o que permite o preparo de derivados industriais importantes como o poliuretano. MOTHE [54] realizou trabalhos com compósitos de poliuretano, derivado de óleo de rícino, e fibras naturais para avaliar seu comportamento térmico por termogravimetria, ressaltando a importância destes como substitutos dos derivados de petróleo. CHIERICE [24] enfatiza que além de ser abundante no Brasil, o óleo de mamona é uma matéria prima renovável e não causa agressões ao ambiente. Os polióis derivados do óleo de mamona são menos tóxicos do que os poliéteres além de serem biodegradáveis. Somando-se a isso, ainda tem-se a vantagem de se obter poliuretanos de melhor qualidade e que apresentam propriedades superiores. O óleo de mamona oferece à indústria química de transformação, mais de 100

derivados conhecidos e de uso reconhecido, tornando este produto extremamente importante para a economia brasileira.

BLEDZKI [55] estudou compósitos a base de poliuretanos reforçado com tecidos de linho e juta com diferentes teores de fibra, relacionando os aspectos da influência do tipo de fibra, bem como fibra e microbolhas sobre as propriedades mecânicas dos materiais gerados, resultando na obtenção de uma combinação de boas propriedades de aplicações na engenharia e baixa densidade. Um aumento no teor de fibra promoveu uma melhoria nos resultados de resistência a flexão e módulo de elasticidade. Contrariamente, um aumento no teor de microbolhas provocou uma diminuição na resistência a flexão e no módulo de elasticidade. As fibras de linho apresentaram melhores valores de resistência e dureza quando comparado as fibras de juta.

O uso de fibras naturais em compósitos de matrizes poliméricas pode levar a obtenção de propriedades tais como: maior resistência térmica e ao impacto, baixa densidade, flexibilidade, biodegradabilidade e baixo custo. Contudo, a obtenção de tais propriedades depende de vários fatores tais como: a adesão entre a fibra e a matriz, a fração volumétrica da fibra e a orientação da fibra na matriz polimérica usada [54].

As fibras vegetais possuem um enorme potencial de aplicação na indústria automobilística para o revestimento interno de automóveis, ônibus e caminhões em partes como portas laterais e bagageiros , teto, painéis, encostos, etc. [56].

SABATINE [8] aborda sobre o potencial das fibras e polímeros de origem vegetal, como matéria-prima para peças, principalmente para a indústria automobilística, dando ênfase à preservação do meio ambiente e aos benefícios

sócio econômicos auferidos às regiões produtoras destas matérias-primas, visto que elas são produzidas por uma imensa população de agricultores, distribuídos pelas diversas regiões agrícolas do planeta e a seguir essas matérias-primas são beneficiadas e transformadas por uma também grande quantidade de agro-indústrias e cooperativas agrícolas que por sua vez a repassam para a indústria transformadora.

A juta trata-se de uma fibra natural renovável, de fácil secagem e se reincorpora facilmente na natureza por apresentar degradação biológica. Além disso, as jutas não são tóxicas e podem ser descartadas sem que isso represente maiores riscos para o meio ambiente. Entretanto, seu uso fica limitado pelo fato das jutas apresentarem um tecido áspero, baixa resistência à umidade, moderado encolhimento quando molhado e baixa resistência à abrasão [45].

A higroscopicidade da juta é muito elevada, podendo chegar até 35% do seu peso seco. Em clima normal a fibra absorve entre 12,5 a 14% de umidade, além de ser muito sensível aos ácidos [46].

Pelo fato das fibras de juta apresentarem elevada característica higroscópica e os polímeros serem hidrofóbicos a adesão interfacial entre a matriz e o reforço desses dois produtos é insatisfatória. Isso tem dificultado a utilização das fibras como reforço em polímeros, ao mesmo tempo em que tem motivado a realização de pesquisas voltadas para a melhoria da adesão na região interfacial entre a carga e o reforço, a fim de se obter compósitos de melhor qualidade [58].

MALDAS et al. [47] afirmaram que a melhoria das propriedades mecânicas nos compósitos a base de fibras de celulose, depende da percentagem em peso da fibra, da concentração de agentes de acoplamento e igualmente de uma copolimerização por enxertia (graftização).

De acordo com MITRA [48] as limitações dos compósitos reforçados com fibras de juta podem ser solucionadas por meio de modificações químicas das fibras. PHANI & BOSE [49] citaram que a incorporação de juta nos compósitos a base de fibras de vidro, reduziu a taxa de degradação destes compósitos e que o tratamento da juta com o agente de acoplamento silano, melhorou as propriedades mecânicas dos híbridos. Uma diminuição da resistência do compósito híbrido foi atribuída a efeitos hidrotérmicos.

Os efeitos da polimerização por enxertia de acrilonitrila e metacrilato de metila em fibras de juta foram apresentados por GANGULY [50]. Ele mostrou que a enxertia produz melhora significativa em propriedades como resistência mecânica e resistência às intempéries. Este efeito foi explicado através da maior molhabilidade entre a matriz e o reforço, como resultado da reação de enxertia.

No âmbito da UFPB, já foram realizados alguns trabalhos com este tipo de fibra cujos resultados apresentados levaram a importantes conclusões sobre os tratamentos superficiais envolvendo esses produtos, os quais passaremos a relatar a seguir:

BATISTA [51] estudou as propriedades mecânicas dos compósitos poliéster/juta em função de tratamentos superficiais realizados nas fibras. Ele efetuou esses tratamentos na matriz com isocianato, uretano, poli(acetato de vinila) mais anidrido maléico e no reforço através de pré-lavagens com uma solução de NaOH e com detergente neutro. Os resultados obtidos mostraram que os tratamentos mais eficazes foram realizados com o isocianato e o uretano. Todavia o conjunto de propriedades melhorou em apenas 10%, bem abaixo do esperado. As fibras pré-lavadas e tratadas não apresentaram melhorias significativas nas propriedades mecânicas.

COSTA [52] estudou o efeito de três tipos de tratamentos superficiais do reforço e de modificação da matriz de compósitos a base de poliéster/juta nas suas propriedades mecânicas convencionais e tenacidade. Os resultados mostraram que o tratamento do reforço com o pré-polímero isocianato não melhorou o desempenho nas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com cordões grossos de juta. A modificação da matriz poliéster com agentes acoplantes não levaram a grandes variações nos compósitos reforçados com cordões finos de juta.

CARVALHO et al. [7] estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de poliéster e tecido de juta em função do teor de fibras e tratamentos superficiais obtendo como resultado uma melhoria nas propriedades mecânicas com o aumento do teor de fibra e resultados insignificantes para os tratamentos superficiais.

CAVALCANTI [45] estudou os efeitos de uma secagem prévia do reforço de um compósito a base de poliéster/juta sobre suas propriedades mecânicas. Neste trabalho, também foram realizados tratamentos superficiais nos tecidos de juta, sendo que o mais efetivo foi alcançado com o pré-polímero isocianato, mas os resultados não foram significativos. Contudo, a secagem prévia das fibras provou ser um método eficaz para promover a adesão fibra/matriz elevando as propriedades mecânicas.

CARVALHO [9] estudou o efeito das condições de pré-secagem das fibras nas propriedades mecânicas dos compósitos poliéster/tecido de juta. Seus resultados mostraram que a prévia secagem das fibras trouxe bons resultados para as propriedades dos compósitos.

Neste sentido, percebe-se que os tratamentos superficiais realizados tanto nas fibras de juta quanto nas matrizes de poliéster não surtiram os efeitos esperados. Contudo, uma forma bem mais simples e econômica de tratamento das fibras, a pré-secagem, apresentou bons resultados e foi por isso mesmo adotada no presente trabalho.

Apesar de suas limitações as jutas são consideradas por alguns autores como o material do futuro por apresentarem baixo custo e abundância, por serem viáveis comercialmente e por possuir resistência e módulo de elasticidade mais elevado do que a maioria dos polímeros.

Ainda no presente trabalho, resolveu-se investigar, através de um estudo preliminar, a adição de argilas abundantes da região Nordeste na matriz de poliuretano, para a produção de compósitos nanoparticulados e compósitos híbridos de poliuretano/fibra de juta/argila, no intuito de caracterizar algumas de suas propriedades mecânicas comparativamente às da matriz polimérica pura. A utilização dessas argilas, aqui empregadas na forma natural e ativada, vem agregar valor à contribuição científico/tecnológica buscando assim, impulsionar esse mercado, a fim de alavancar os produtos locais, gerando divisas para toda a região.

Diante do exposto relataram-se alguns aspectos teóricos voltados para o estudo dos nanocompósitos:

YAO et al [59] afirmaram que um dos sistemas compósitos mais promissores é baseado em polímeros orgânicos com minerais argilosos inorgânicos consistindo de camadas de silicatos.

SADHAN & SACHIN [60] afirmaram que cargas de nanopartículas, quando bem dispersas, podem aumentar significativamente a resistência a

ataques por solventes ou químicos, bem como melhorar a estabilidade dimensional dos compósitos formados, a partir de matrizes de alta performance. Observaram também a dispersão de nanopartículas em polímeros de alta performance utilizando epóxi (20%), de baixo peso molecular, sobre sílica (2-9%) em 80% de poliéter sulfônico (PES), com temperaturas de processamento de aproximadamente 340-380°C. Eles mostraram que as nanopartículas de sílica na resina epóxi, ajudaram na dispersão da sílica para a matriz PES, devido às fortes interações entre os grupos polares do epóxi e os grupos silanos da superfície da sílica. Isso representou uma importante função nas mudanças de barreiras térmicas e nas propriedades de impacto do PES. Mostraram também que a resistência à tração do compósito manteve-se aproximada aos valores do PES puro, enquanto que a resistência ao impacto aumentou devido às fortes interações entre o enchimento e a matriz polimérica. A presença das nanopartículas melhorou o HDT em 24°C em relação ao PES puro.

Nanocompósitos de argila montmorilonita sódica com poliuretano foram produzidos por YAO et al. [59]. Eles enfatizaram que houve uma melhoria da resistência e da tensão na ruptura com o aumento da quantidade de argila, bem como uma leve diminuição da condutividade térmica. Suas conclusões foram que a argila tem uma forte influência sobre as propriedades térmicas e mecânicas dos poliuretanos.

FARRELL et al. [34] investigaram nanocompósitos biodegradáveis a base de argila montmorilonita modificada organicamente nos teores de 2 ou 5% e policaprolactana, a fim de obter melhorias nas propriedades de biodegradação. Os resultados mostraram que houve aumento nas razões de biodegradação dos nanocompósitos.

FONSECA et al. [61] estudaram nanocompósitos de montmorilonita e poli(álcool vinílico) e observaram que em composições cuja concentração do polímero apresentava valores abaixo de 60% em peso geravam-se híbridos predominantemente na forma intercalada, enquanto que concentrações maiores resultavam na esfoliação das camadas de argila, conduzindo a obtenção de melhores propriedades mecânicas na matriz polimérica.

TSAI, HWANG & LEE [43] abordaram que a maioria dos nanocompósitos são inicialmente preparados por modificações da argila hidrofílica ou da argila hidrofóbica e alertaram que as investigações relatadas enfatizam a compatibilidade entre a argila e o polímero, mas negligencia o fator da difusão do monômero dentro das intercamadas para que se proceda a polimerização. Este procedimento provoca na maioria dos nanocompósitos polímero/argila, apenas a dispersão intercalada das argilas, ao invés da dispersão esfoliada.

Em relação aos compósitos híbridos aqui estudados, espera-se que os reforços a base de fibra de juta e argila, venham a produzir um efeito sinérgico, ampliando as propriedades do híbrido em relação à matriz pura, bem como em relação ao compósito poliuretano/fibra de juta. Acredita-se que o mecanismo de atuação do reforço se dará pela dispersão das camadas de alumino-silicato das argilas na matriz de poliuretano. Neste sentido, é importante garantir uma boa homogeneização do reforço, a fim de se obter um material constituído de partículas bem distribuídas e dispersas no laminado, evitando ao máximo a formação de aglomerados, que teria como efeito provocar uma diminuição das propriedades do material.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Bentonita

As argilas utilizadas foram:

- a) bentonita cálcica;
- b) bentonita sódica ativada.

As argilas foram fornecidas pela Bentonit União Nordeste, localizada no distrito industrial de Campina Grande-Pb. A modificação da bentonita natural para a sódica ativada foi feita pelo fornecedor através de uma lavagem da bentonita cálcica natural com uma solução de hidróxido de sódio.

4.1.2. Juta

O tecido tramado de juta utilizado neste trabalho foi fornecido pela Cia Têxtil Castanha, PA. Este material é normalmente utilizado em sacaria.

4.1.3. Poliuretano

A matriz de poliuretano foi obtida a partir de uma mistura do Garacin 160, que é um poliol derivado do óleo de mamona com índices de hidroxila de 160, ou seja, 160 mg de KOH/g da amostra, e Proquicin M25, que é um pré-polímero do óleo de mamona modificado com isocianato com 25% de grupos NCO. Ambos os insumos foram fornecidos pela Proquinor S.A.

4.1.4. Desmoldante

Foi utilizada uma cera carnu com silicone para evitar a aderência do poliuretano à superfície de um molde de aço de 180x200x3 mm.

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Formação dos Compósitos

O poliuretano foi obtido por reação *in situ* de um poliol derivado do óleo de mamona e de um produto a base de MDI, na proporção de 1:0,5, conforme instruções do fabricante.

Para evitar bolhas, sem alterar as propriedades do poliuretano gerado, o poliol e o pré-polímero foram secos em estufa com circulação forçada de ar, operando a 80°C por 30 minutos, os tecidos de juta foram previamente secos a 80°C por 40 minutos e as argilas a 110°C por 1 hora para remoção da umidade.

As argilas foram incorporadas ao polioliol, onde efetivou-se a dispersão através de agitação manual por 2 minutos. Fez-se também a dispersão das argilas por um agitador mecânico, todavia este método não apresentou bons resultados, visto que a hélice do agitador apresentava dimensões bastante reduzidas em relação às dimensões do recipiente utilizado para efetuar a mistura. Além disso, o uso da hélice provocou o aparecimento de muitas bolhas.

A seqüência de etapas na obtenção de cada composto formado é mostrada abaixo:

- Poliuretano Puro:

Cera carnu com silicone foi espalhada pela superfície do molde. Em seguida os produtos Garacin 160 e Proquicin M25 foram pesados e colocados em estufa com circulação forçada de ar por 30 min a 80 °C e logo após foram misturados e vertidos, ainda na forma líquida, para o interior do molde. Este foi levado à prensa, onde foi aplicada uma pressão de 10 toneladas por 8h.

- Compósito Poliuretano/Tecido tramado de Juta:

Cera carnu com silicone foi espalhada pela superfície do molde. Em seguida, tecidos tramados de fibra de juta foram pesados e cortados nas dimensões internas do molde e colocados em estufa com circulação forçada de ar por 40 min a 80 °C. Então os produtos Garacin 160 e Proquicin M25 foram pesados e colocados em estufa com circulação forçada de ar por 30 min a 80 °C, onde em seguida foram misturados e vertidos, ainda na forma líquida, para o

interior do molde. Nesta etapa também foram adicionados os tecidos tramados de juta. O molde foi levado à prensa, onde foi aplicada uma pressão de 10 toneladas por 8 h.

- **Compósito Híbrido Poliuretano/Tecido tramado de Juta/Argila:**

Cera carnu com silicone foi espalhada pela superfície do molde. Argila bentonita foi pesada e colocada em estufa com circulação forçada de ar por 1 h a 110 °C. Em seguida, tecidos tramados de fibra de juta foram pesados e cortados nas dimensões internas do molde e colocados em estufa com circulação forçada de ar por 40 min a 80 °C. Então, os produtos Garacin 160 e Proquicin M25 foram pesados e colocados em estufa com circulação forçada de ar por 30 min a 80 °C. Os insumos Garacin 160 e argila foram misturados por 2 minutos por agitação manual e a seguir adicionados ao produto Proquicin M25, onde foi feita uma nova dispersão por mais 2 minutos. Depois a mistura foi vertida, ainda na forma líquida, para o interior do molde. Nesta etapa foram adicionados os tecidos tramados de juta. O molde foi levado à prensa, onde foi aplicada uma pressão de 10 toneladas por 8 h.

- **Compósitos nanoparticulados de Poliuretano/Argila**

Cera carnu com silicone foi espalhada pela superfície do molde. Argila bentonita foi pesada e colocada em estufa com circulação forçada de ar por 1h a 110°C. Em seguida, os produtos Garacin 160 e Proquicin M25 foram pesados e colocados em estufa com circulação forçada de ar por 30 min a 80 °C. Os

insumos Garacín 160 e argila foram misturados por 2 minutos por agitação manual e a seguir adicionados ao produto Proquicin M25, onde foi feita uma nova dispersão por mais 2 minutos. Depois a mistura foi vertida, ainda na forma líquida, para o interior do molde. Este foi levado à prensa, onde foi aplicada uma pressão de 10 toneladas por 8h.

Depois da prensagem os laminados foram removidos, sendo usinados para a obtenção dos corpos de prova após um período de 2 dias. Estes, permaneceram acondicionados por um intervalo de 15 dias até serem ensaiados.

Compósitos com teores de fibra de $9 \pm 1\%$, $22 \pm 2\%$ e $35 \pm 3\%$ em relação à massa da matriz foram obtidos.

Os compósitos nanoparticulados foram produzidos nos teores de 2,5 e 5% em massa de argila em relação à massa da matriz.

Os compósitos híbridos são constituídos de $35 \pm 3\%$ de fibra e 5% de argila em relação à massa da matriz.

Análise de capacidade de troca de cátions foi realizada em amostras de bentonita cálcica e sódica ativada para obtenção da área específica. Corpos de prova foram usinados e lixados para atingir as dimensões médias de: 110, 12,7 e 3 mm para os ensaios de resistência à tração; 80, 12,7 e 3 mm para os ensaios de módulo de flexão e 65, 12,7 e 3 mm para os ensaios de resistência ao impacto. Os compostos foram testados em uma máquina universal de ensaios TESTOMETRIC MICRO 350 a uma velocidade de 5 mm/min para resistência a tração e 1,2 mm/min para resistência a flexão e numa máquina CEAST modelo RESIL 5.5 para os ensaios de impacto, operando com martelo de 2J. Todos os testes foram realizados em temperatura ambiente, segundo as normas ASTM D-3039, ASTM D-790 e ASTM-D256 para ensaios de tração, resistência a flexão e

resistência ao impacto, respectivamente. As amostras de microscopia eletrônica de varredura foram recobertas com ouro-paládio e as análises foram feitas com aceleração do feixe de elétrons de 15-20 kV em microscópio da CARL ZEISS DSM960.

4.3. Compósitos Obtidos

Foram obtidos os seguintes compósitos:

- PU + 2,5% de bentonita cálcica;
- PU + 2,5% de bentonita sódica ativada;
- PU + 5% de bentonita cálcica;
- PU + 5% de bentonita sódica ativada;
- PU + 9% de fibra;
- PU + 22% de fibra;
- PU + 35% de fibra;
- PU + 5% de bentonita cálcica + 35% de fibra;
- PU + 5% bentonita sódica ativada + 35% de fibra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. EFEITO DO TEOR DE ARGILAS E DE FIBRA DE JUTA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS COMPÓSITOS.

5.1.1. Resultados de CTC

Foram obtidos os seguintes resultados de CTC para as amostras de bentonita cálcica e sódica ativada:

CTC da bentonita cálcica: 70 meq/100g

CTC da bentonita sódica ativada: 104 meq/100g

Os resultados levaram a obtenção da área específica das respectivas amostras:

$SA_{CTC}=546,301 \text{ m}^2/\text{g}$ para a bentonita cálcica

$SA_{CTC}=811,65 \text{ m}^2/\text{g}$ para a bentonita sódica ativada

5.1.2. Resultados de Tração

O resultado da Figura 5.1, evidencia uma queda de 18,37% na resistência à tração do compósito com 2,5% de bentonita cálcica natural e uma queda um pouco menor de 15,27% quando se aumenta o teor dessa argila para 5%. Observa-se ainda que um comportamento semelhante ocorreu para baixos teores de bentonita sódica ativada. Houve uma queda de 16,6% da resistência à

tração em relação a matriz pura, todavia com o aumento do teor de bentonita sódica para 5% houve um ganho de 19,4% na resistência à tração.

A queda na propriedade de resistência à tração da amostra contendo poliuretano com 5% de bentonita cálcica pode ser explicada através da Figura 5.2. A micrografia mostrada na Figura 5.2(a) apresenta um aspecto uniforme por toda a superfície de fratura. Todavia, as Figuras 5.2(b), 5.2(c) e 5.2(f) revelam a existência de partículas soltas, ou seja, não aderidas a matriz, além da formação de agregados, possivelmente devido a uma baixa interação da interface entre a matriz e o reforço.

Sabe-se que os argilominerais esmectíticos apresentam grupos polares em sua composição química, todavia o efeito da fração apolar da matriz polimérica pode ter se sobreposto à fração polar do poliuretano provocando a ausência de adesão entre matriz e reforço. A possível falta de afinidade entre os componentes do compósito associada a um ineficiente método de mistura pode ter favorecido a formação de agregados de partículas sólidas de bentonita.

A Figura 5.2(e) mostra uma região onde aparentemente não há matriz, o que evidencia a presença de aglomerados de partículas, tornando ainda mais crítica as interações do nanoreforço com a matriz polimérica, o que acabou se refletindo nas propriedades de tração dos compósitos nanoparticulados.

Na Figura 5.2(d) é mostrado detalhes dessas partículas. Há uma heterogeneidade no tamanho dos agregados evidenciando que o procedimento de mistura não foi suficientemente eficaz para dispersar homoganeamente a argila cálcica.

Os agregados atuando como defeitos e a supostamente pequena afinidade entre a matriz e o reforço, mostrada por microscopia eletrônica de

varredura, atuaram, possivelmente, como elementos causadores da queda de propriedade desses compósitos.

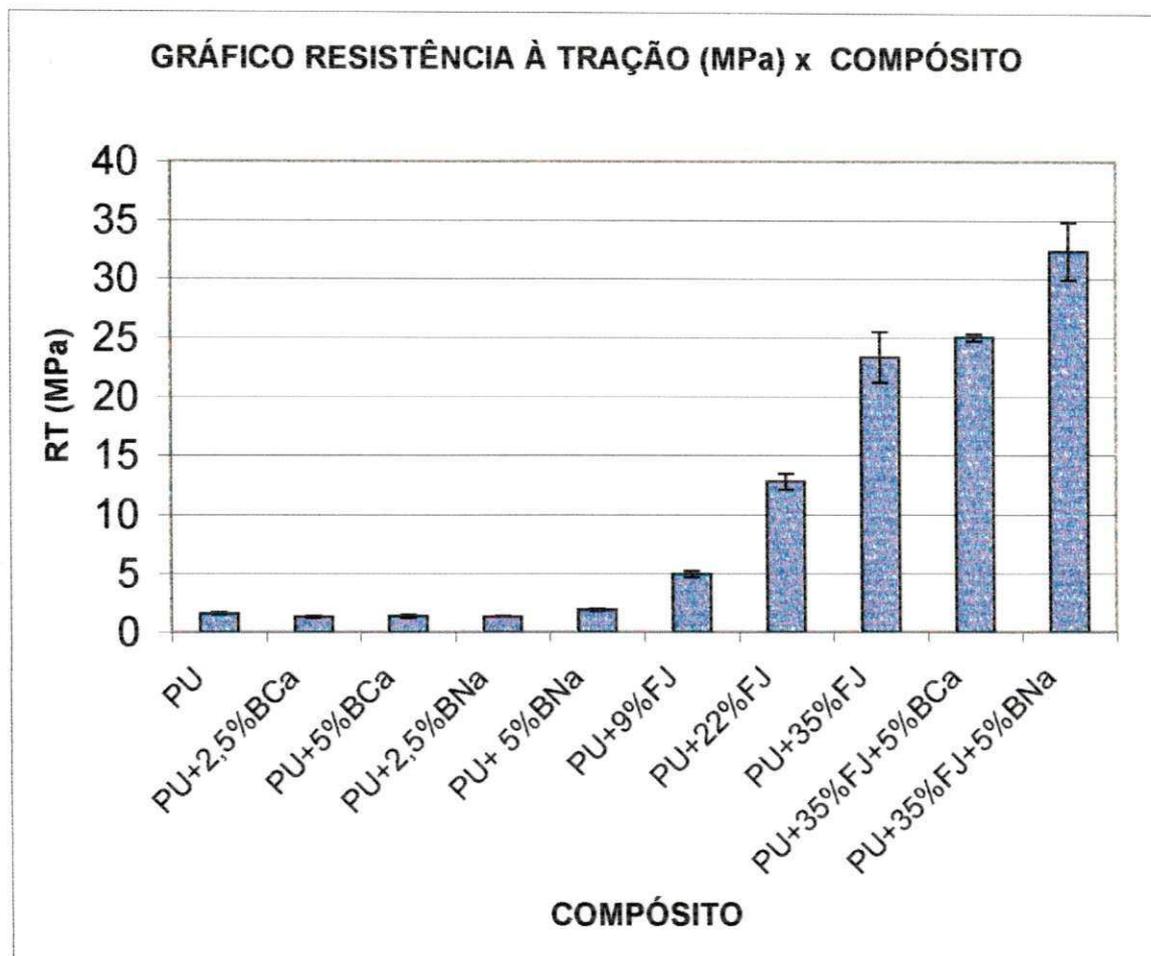


Figura 5.1 – Resistência à tração em função do compósito formado comparativamente a matriz polimérica pura.

O aumento na resistência à tração do compósito nanoparticulado formado por poliuretano contendo 5% de bentonita sódica em relação à matriz pura pode ser explicado considerando as análises de microscopia eletrônica de varredura mostrado na figura 5.3 e nos resultados de CTC para as argilas bentoníticas.

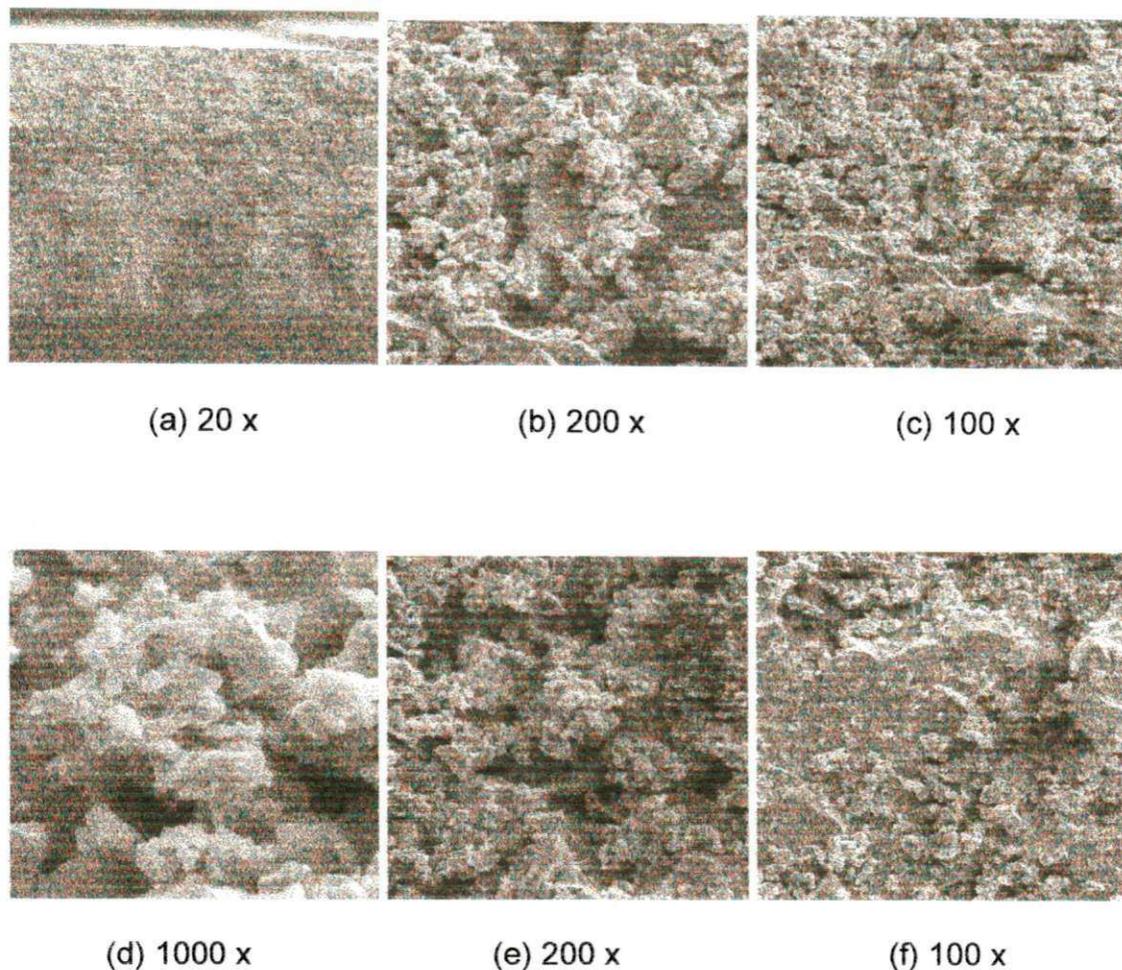


Figura 5.2 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do compósito nanoparticulado de poliuretano + 5% de bentonita cálcica.

A Figura 5.3(a) revela uma variação na topografia de fratura com uma superfície mais rugosa na parte superior e uma superfície mais plana (tipo frágil) na parte inferior. Foi possível detectar a existência de vazios decorrentes do processo de fabricação. A Figura 5.3 (b) revela detalhes da região mais rugosa mostrando a existência partículas soltas e agregados semelhantes aos apresentados na Figura 5.2, todavia em menor número. A Figura 5.3(c) mostra detalhes de um agregado de partículas. Há variação no tamanho dos agregados.

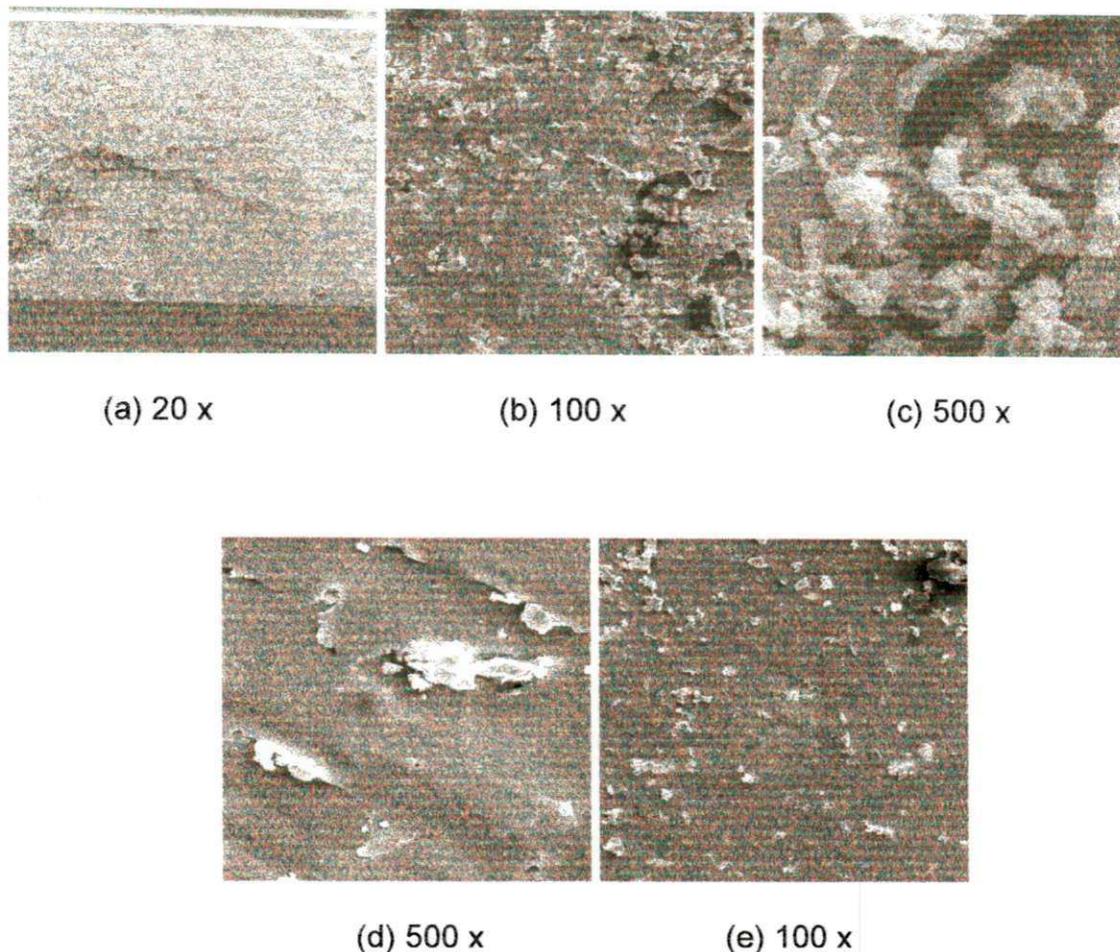


Figura 5.3 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito de poliuretano + 5% de bentonita sódica.

A Figura 5.3(d) mostra a região plana revelando a existência de partículas mais espaçadas, indicando que não houve dispersão homogênea no processo. Essas observações revelam que mesmo constatando a formação de agregados, de vazios e da má homogeneização das partículas de bentonita sódica ativada, houve a produção de uma menor quantidade de agregados em relação à amostra contendo bentonita cálcica.

Os resultados das análises de CTC levaram a obtenção de uma área específica maior para a bentonita sódica ativada. É possível que, embora seja

aparentemente baixa a afinidade entre a matriz e o reforço, observada pela falta de adesão entre os componentes por microscopia eletrônica de varredura, o maior número de interações da matriz com o reforço polimérico, provocado pelo aumento na área específica da bentonita sódica ativada, tenha contribuído para o efeito da melhoria nas propriedades de tração.

A Figura 5.1 também mostra a influência do teor de fibra sobre as propriedades de tração dos compósitos formados. Há um expressivo aumento de 213% da resistência à tração no compósito formado com um teor de 9% de fibra. Para o compósito com um teor de 22% de fibra de juta houve um ganho de 704%, enquanto que para o compósito formado por um teor de 35% de fibra de juta houve um ganho de 1373%. Autores como MOHANTY [29] e BLEDZKI [30], afirmam que o aumento do teor de fibra eleva as propriedades mecânicas desses compósitos. O mesmo efeito foi atestado por ARRUDA [46], CAVALCANTI [45], COSTA [52], BATISTA [51] e CARVALHO [7].

Particularmente, para o compósito poliuretano/juta, o aumento foi excepcionalmente grande, em virtude das fibras possuírem propriedades muito superiores às da matriz polimérica.

CAVALCANTI [45] e BATISTA [51] encontraram, inicialmente a baixo teor de fibra, propriedades mecânicas de compósitos de poliéster/fibra de juta inferiores às da matriz pura. Para estes casos as propriedades de tração da fibra não eram tão diferentes das propriedades da matriz. Os autores atribuíram essa queda de propriedade ao fato do tecido de juta ser tramado atuando, assim, como um concentrador de tensões. Todavia, com o aumento dos teores de fibra acabaram observando uma melhoria nessas propriedades.

A adição de argila nestes compósitos provocou aumentos ainda maiores nas propriedades de tração. A incorporação de um teor de 5% de bentonita cálcica em um compósito formado por poliuretano com um teor de 35% de juta elevou o ganho de resistência à tração para 1480 %. No caso em que há a incorporação de um teor de 5% de bentonita sódica ativada no compósito formado por poliuretano com um teor de 35% de tecido de juta o ganho chega a 1942 %. Todos esses ganhos são considerados em relação aos valores obtidos para a matriz pura de poliuretano.

A incorporação de teores de 5% de argila ao compósito causou um efeito sinérgico nas propriedades do híbrido. As Figuras 5.4 e 5.5 mostram as fibras com pouca resina aderida.

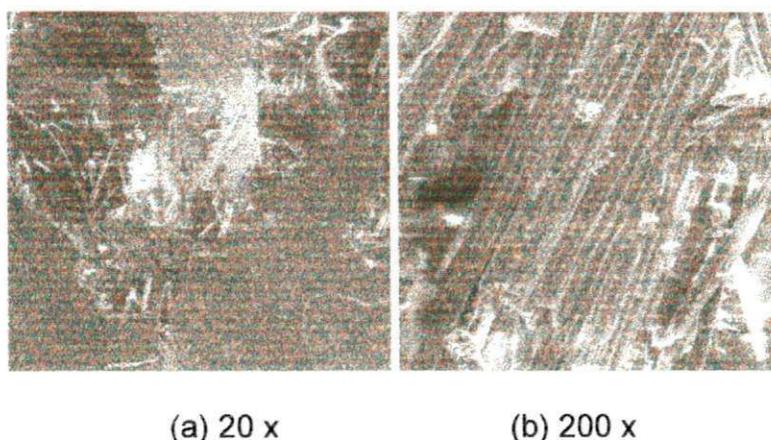


Figura 5.4 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do compósito híbrido de poliuretano + 35% de fibra de juta + 5% de bentonita cálcica.

As Figuras 5.4(b) e 5.5(b) mostram fibras sem qualquer resina aderida. As Figuras 5.4(a), 5.5(c) e 5.5(d) mostram a presença de pequenos blocos de partículas agregados a matriz de poliuretano. É possível que grupos polares das fibras e argilas tenham interagido de modo que as partículas de argila tenham se

concentrado mais sobre a superfície das fibras de juta diminuindo a formação de agregados e provocando um efeito maior do reforço por dispersão das argilas associado ao reforço por orientação das fibras, elevando de forma sinérgica as propriedades do compósito nanoparticulado.

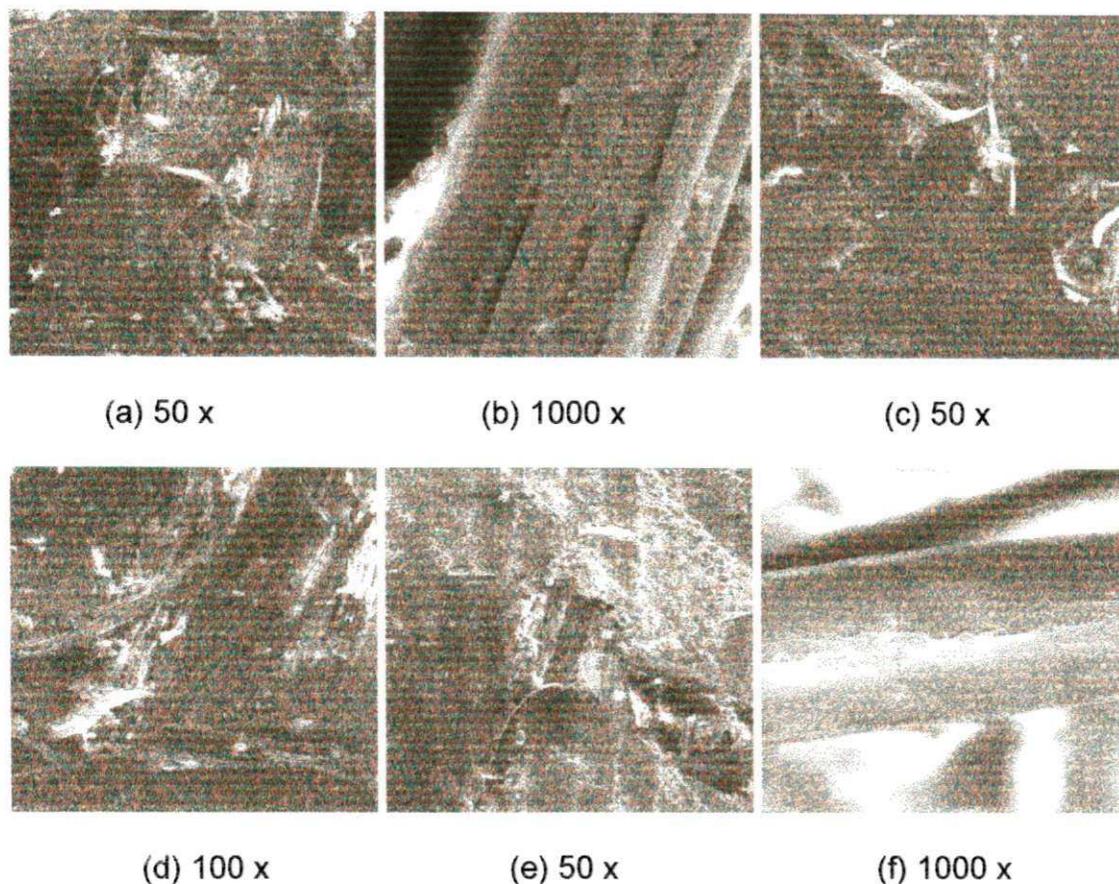


Figura 5.5 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do compósito híbrido de poliuretano + 35% de fibra de juta + 5% de bentonita sódica.

5.1.3. Resultados do Módulo de Elasticidade

A Figura 5.6 mostra os efeitos do teor argila e do tecido de juta sobre o Módulo de Elasticidade. A incorporação de baixos teores de argila praticamente

não alterou o módulo elástico (ver também ANEXOS 01 e 02). Mas a adição de fibras de juta na matriz de poliuretano elevou bastante essa propriedade. O aumento foi de 3318% para o compósito com 9% de teor de fibra, 7144% para o compósito com 22% de teor de fibra, 10278% para o compósito com 35% de teor de fibra, 17235% para o compósito híbrido com 35% de teor de fibra e 5% de bentonita cálcica e de 20362% para o compósito híbrido com o teor de fibra de 35% e 5% de bentonita sódica ativada.

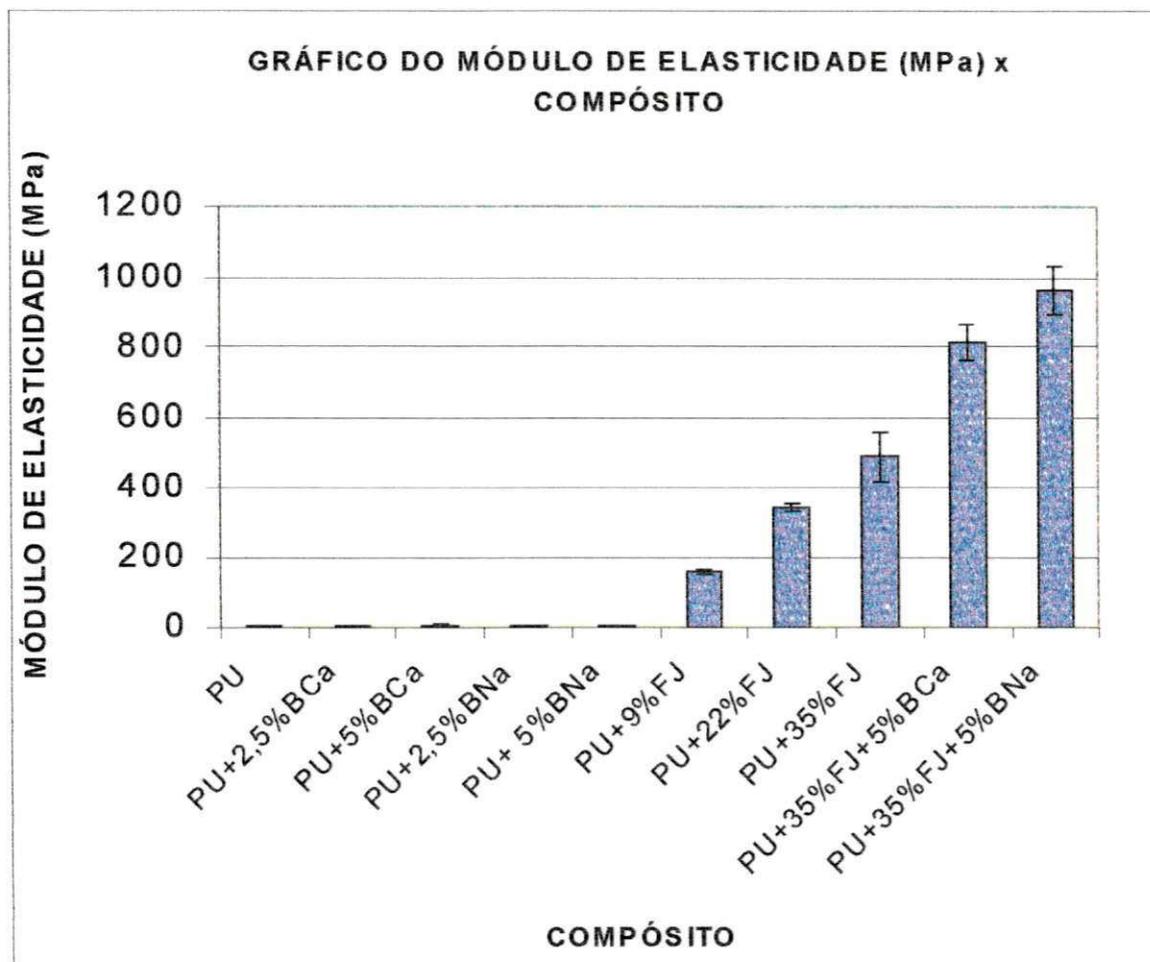


Figura 5.6 – Módulo de Elasticidade em função do compósito formado comparativamente a matriz de poliuretano pura.

Todas essas medidas foram comparadas com os resultados obtidos para a matriz de poliuretano pura.

O aumento das propriedades de rigidez para esse tipo de material já era esperado. As fibras diminuem o movimento das cadeias poliméricas elevando o módulo elástico. Além disso, assim como ocorre com a resistência à tração, o módulo de elasticidade das fibras de juta é bastante superior ao módulo de elasticidade da matriz de poliuretano pura.

BLEDZKI et al. [55] apresenta uma faixa de valores da ordem de 12 a 26 GPa para o módulo de elasticidade das fibras de juta. Assim, mesmo não havendo adesão entre a matriz e a fibra de juta, conforme observado através das Figuras 5.4 e 5.5, o efeito provocado no compósito é de um substancial aumento de propriedade. O efeito da incorporação das argilas sobre o módulo dos compósitos poliuretano/fibra de juta é bastante significativo. A adição de 5% de argila praticamente dobrou o valor do módulo em relação aos compósitos com apenas fibra de juta. As análises das Figuras 5.4 e 5.5, que revelaram a existência de menor quantidade de aglomerados na matriz polimérica, mostra que houve uma melhor dispersão das argilas nos compósitos formados com poliuretano/argila/fibra de juta, contribuindo para um aumento na rigidez desses materiais.

5.1.4. Resultados do Alongamento

A Figura 5.7 mostra que os alongamentos das amostras contendo argila situam-se numa faixa entre 40% e 60%, relativamente próximos ao

alongamento apresentado pela matriz de poliuretano pura, mas diminui drasticamente para valores inferiores a 10% com a incorporação de fibra de juta. O aumento na rigidez do material é acompanhado pela diminuição do seu alongamento, assim, efetivamente o módulo de elasticidade aumentou substancialmente com a adição de fibra de juta ao compósito. Conseqüentemente, o alongamento apresentou uma diminuição dramática nos compósitos contendo tecido tramado de juta. Como o movimento das cadeias poliméricas fica restrito com a adição das fibras de juta, o compósito acaba se tornando rígido e deforma pouco. A elevada rigidez da juta é transferida para o compósito diminuindo o alongamento em relação à matriz de poliuretano pura.

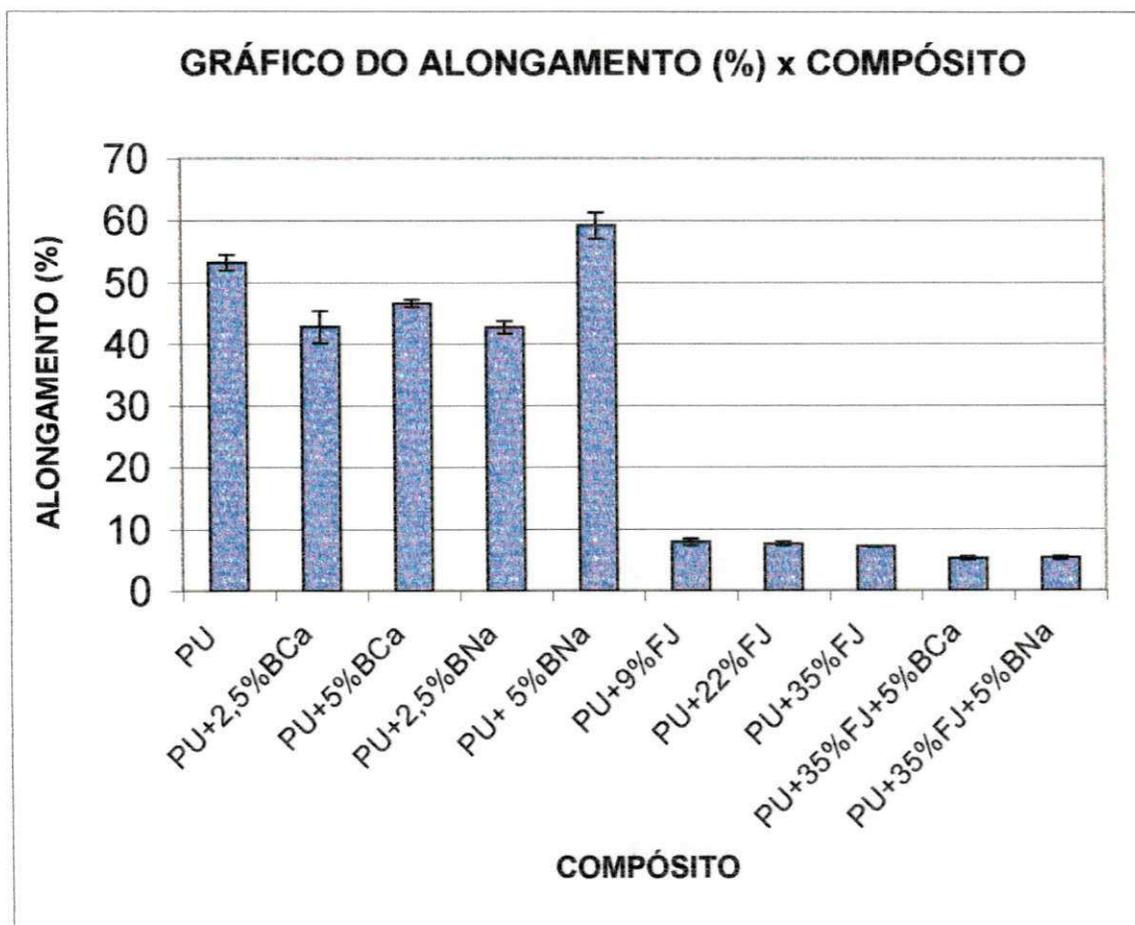


Figura 5.7 – Alongamento na ruptura (%) em função do compósito formado comparativamente a matriz de poliuretano pura.

5.1.5. Resultados do Módulo de Flexão

Corpos de prova das amostras selecionadas foram ensaiados em flexão. Todavia, as amostras de poliuretano pura, bem como dos compósitos nanoparticulados de poliuretano/argila não apresentaram curvas de flexão bem definidas.

Os resultados do módulo de flexão para três tipos de materiais são mostrados abaixo.

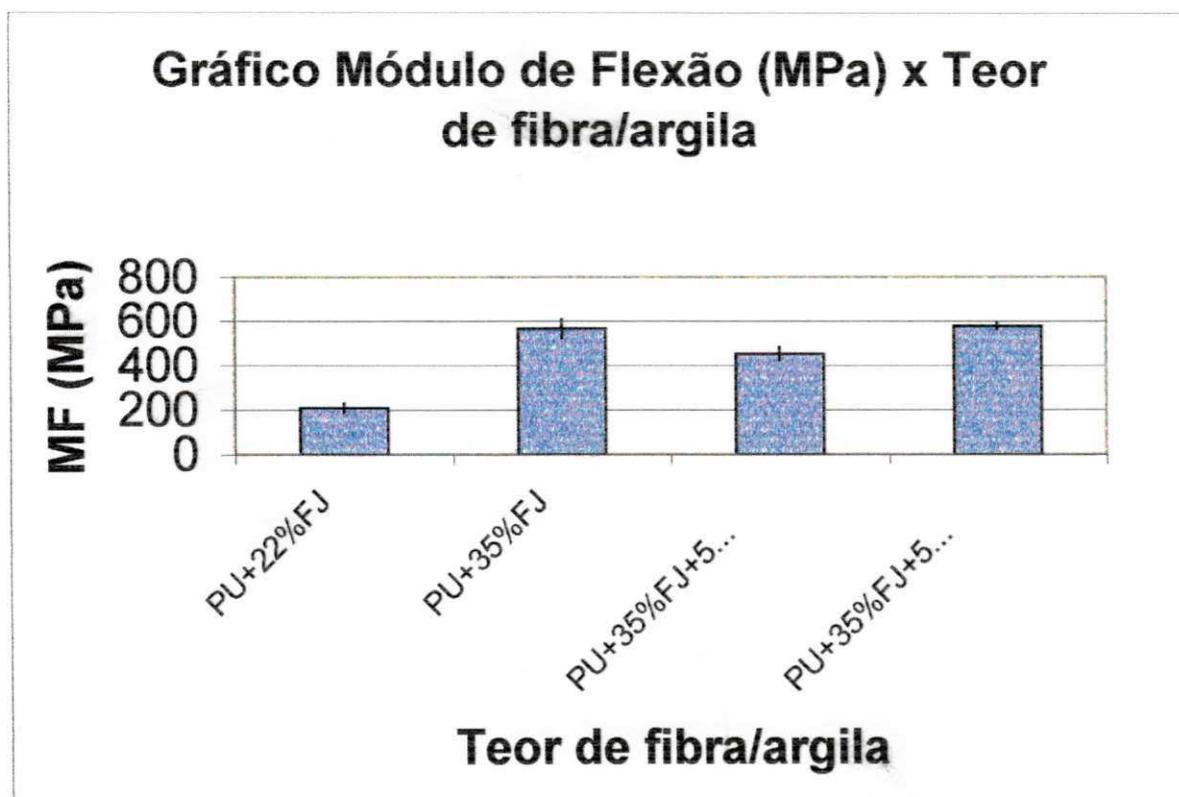


Figura 5.8 – Módulo de Flexão (MPa) em função do compósito formado.

O elastômero de poliuretano utilizado no presente trabalho é bastante flexível, de modo que a distância entre os dois pontos de apoio de 60 mm, no ensaio de flexão, não foi adequada para este tipo de material e, portanto, o composto não ofereceu boa resistência à carga aplicada. Isso pode ser comprovado através das figuras do ANEXO 01. No entanto, pode-se observar que a incorporação do tecido tramado de juta na matriz de poliuretano afetou essa propriedade aumentando o módulo de flexão.

A Figura 5.8 mostra o resultado do módulo de flexão para quatro compósitos. Os valores obtidos para o módulo de flexão não foram os esperados, visto que os compósitos híbridos de poliuretano/fibra/argila apresentaram um aumento bastante significativo da rigidez em relação às demais amostras e, portanto, esperava-se que o módulo de flexão seguisse o mesmo comportamento. Todavia, esse fato não ocorreu e amostras mais rígidas como o híbrido formado por poliuretano+35% FJ+5% BCa, apresentaram valores inferiores aos do módulo de flexão de amostras menos rígidas como o compósito formado por poliuretano+35% FJ. Assim, em virtude da incoerência desses resultados, faz-se necessário refazer os ensaios de flexão para estes materiais.

5.1.6. Resultados de Resistência ao Impacto

Em relação aos resultados de resistência ao impacto observou-se que todas as amostras sem fibra de juta não romperam. O poliuretano utilizado no presente trabalho é um elastômero e, portanto, apresenta uma elevada capacidade de absorver e dissipar a energia de impacto. A introdução de cargas

nanoparticuladas não foi suficiente para alterar este resultado provavelmente pelo fato da matriz ser altamente tenaz. O efeito da incorporação de fibra na matriz de poliuretano é mostrado na Figura 5.9.

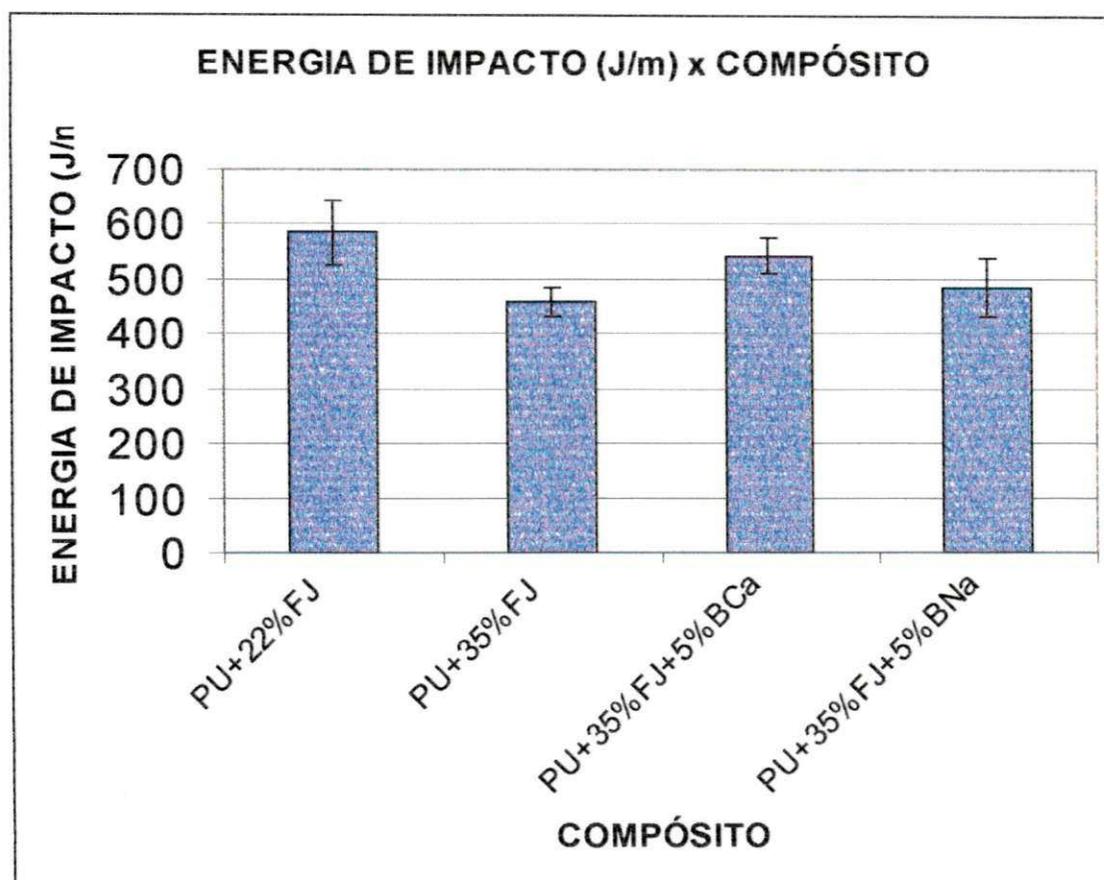


Figura 5.9 – Gráfico da Energia de Impacto (J/m) em função do composto formado.

Há uma diminuição da resistência ao impacto com o aumento do teor de fibras. Esse resultado é coerente com os encontrados por BAZHENOV [62], o qual observou uma redução da energia de impacto em função do aumento do teor de fibras.

A presença das fibras torna o material mais rígido. O aumento da rigidez promove uma perda nas propriedades de alongamento e impacto, todavia nenhum corpo de prova das amostras contendo fibra de juta rompeu completamente, mas apresentaram, entretanto, uma ruptura incompleta.

Nota-se ainda na Figura 5.9, que o material formado com bentonita sódica ativada e fibras de juta apresentou um resultado de energia de impacto inferior ao material contendo bentonita cálcica e fibras de juta. As observações de DENNIS et al. [32] mostraram que a melhoria no grau de delaminação e dispersão das argilas numa matriz de poliamida provocou uma melhoria na resistência à tração e no módulo de elasticidade, mas pioraram o alongamento e a resistência ao impacto. As Figuras 5.4 e 5.5 mostraram que os materiais formados por bentonita sódica ativada apresentaram melhora na dispersão das partículas diminuindo o número de agregados de argila na matriz polimérica em relação aos materiais formados com bentonita cálcica. Portanto, sob esse prisma, a melhoria na dispersão das partículas de argila pode ter provocado uma diminuição da resistência ao impacto.

6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho nos permite concluir que:

- A incorporação de cargas nanoparticuladas não promoveu a melhoria esperada nas propriedades dos compósitos nanoparticulados possivelmente devido a ineficiência do método utilizado na mistura da argila na matriz polimérica.
- O compósito nanoparticulado de poliuretano e argila que apresentou melhoria nas propriedades de tração em relação à matriz de poliuretano pura foi formado por poliuretano e bentonita sódica ativada.
- A incorporação de argila na matriz de poliuretano inicialmente provocou uma diminuição nas propriedades de tração do compósito nanoparticulado formado em relação à matriz pura. Todavia, um aumento do teor de argila melhorou essas propriedades em relação aos compósitos nanoparticulados com menor teor de argila.
- A incorporação de fibras de juta alterou as propriedades mecânicas dos compósitos aumentando a resistência à tração, o módulo de

elasticidade e o módulo de flexão, mas diminuiu o alongamento e a resistência ao impacto.

- O compósito híbrido formado por poliuretano/fibra de juta/argila apresentou um efeito sinérgico dos reforços sobre suas propriedades mecânicas elevando a resistência à tração, a resistência ao impacto, o módulo de elasticidade e diminuindo o alongamento em relação aos compósitos formados com poliuretano/fibra de juta.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar tratamento ácido das argilas à quente na bentonita sódica ativada e avaliar o efeito desse tratamento sobre as propriedades mecânicas dos compósitos nanoparticulados de poliuretano/argila.

- Transformar a bentonita sódica ativada em uma argila organofílica através de um tratamento com sal quaternário de amônio e avaliar o efeito dessa modificação sobre as propriedades mecânicas dos compósitos nanoparticulados.

- Verificar por difração de raios-x o efeito do espaçamento basal das argilas tratadas com ácido e sal quaternário de amônia sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

- Modificar o método de dispersão da argila na matriz de poliuretano, a fim de se obter uma mistura mais homogênea, sem a presença de agregados.

- Prensar os compósitos a quente e observar o efeito dessa condição de processamento sobre as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos, bem como sobre o tempo de produção dos laminados.

- Realizar tratamento químico sobre as fibras de juta, visto que as análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura revelaram fibras soltas, sem matriz aderida. Avaliar o efeito de novos tratamentos químicos, que

ainda não tenham sido realizados no âmbito da UFCG, sobre as propriedades dos compósitos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] LIMA, C.L., TIFIÓTIS, T. & KOURY, M. G. P., **Trabalho, Sociedade e Meio Ambiente**, Ed. Universitária, João Pessoa, 1997.

[2] RIBEIRO, G.L., **Militares, Antropologia e Desenvolvimento, Antropologia e Indigenismo**, Brasília Jurídica, 1990.

[3] **DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**. Disponível em:

<http://europa.eu.int/scadplus/printversion/pt/lvb/l28l00.htm>. Acesso em 21 de novembro de 2002.

[4] **FAPESP – 33 – INOVAÇÃO EM PARCERIA**. Disponível em:

http://www.fapesp.br/inovp_33.htm. Acesso em 05 de fevereiro de 2003.

[5] SUH, D.J.; LIM, Y.T. & PARK, O.O. **The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods**. Polymer. v.41, p. 8557-8563, 2000.

[6] LeBARON, P.C.; WANG, Z. & PINNAVAIA, T.J. **Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview**, Applied Clay Science, v. 15, p. 11-29, 1999.

[7] CARVALHO, L. H., SOUSA, J.M.C., MESQUITA, S.V. AGRAWAL, P. **Envelhecimento de Compósitos Poliéster/Juta Pultrusados: Efeitos de envelhecimento acelerado**. Anais do VII ENIC E09. Disponível em:

<http://gw-prpg.prpg.ufpb.br/~cgpq/anais/viienic/exatas/ane09.html> . Acesso em 03 de janeiro de 2003.

[8] SABATINI, A. **A Influência da ISO 14000 nos Materiais Automotivos do Ano 2000**. Instituto Brasileiro de produtos Naturais para Uso Industrial – IPRONATI/PROQUINOR/RICINEM. p. 44-54, 2000.

[9] CARVALHO, L.H., Chemical modification of natural fibers for reinforcement in plastics, IN: **Lignocellulosics Plastics Composites**. São Carlos , v. 1, p. 222-247, 1997.

[10] MALLICK, P. K. **FIBER-REINFORCED COMPOSITES: Materials, Manufacturing and Desing**. Second edition, revised and expanded. New York: Marcel Dekker, 1993. p. 566.

[11] POWELL, P. C., **Engineering with Polymers**, Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London, 1983.

[12] FLINN, R.; TROJAN, P., **Engineering Materials and Their Applications**, Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.

- [13] ASKELAND, D. R., **The Science and Engineering of Materials**, second edition, Chapman & Hall, London, 1992.
- [14] HAGE Jr., E., **Compósitos e blendas poliméricas**, Campinas, Instituto Latino Americano e IBM, p.2, 12-13, 1989.
- [15] CLYNE, B., **Matter Project**, University of Cambridge, 1997, p-149.
- [16] VLACK, L.H.V., **Princípios de Ciência dos Materiais**, São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda., 1970.
- [17] BUSING, C., **Factores Affecting the Mechacical Properties of Mica-Filled Polypropylenes**, Polimer Engineering and Science 23, pg 766-770 (1983).
- [18] DILANDRO, L., DIBENEDETTO, A.T., GROEGER, J., **The Effect of Fiber-Matriz Stress Transfer on The Strenght of Fiber-Reinforced Composite Materials**. Polymer Composites, v. 9, n° 3, pg 209-219 (1988).
- [19] SMITH, W. F. **Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. Lisboa, Editora McGRAW-HILL, 1998.
- [20] WOODS, G. **The ICI Polyurethanes Book**. 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, 1990. p.362.

[21] DOYLE, E. N. **The Development and Use of Polyurethane Products**. New York, Editora McGRAW-HILL, 1971, p. 361.

[22] POLIURETANOS COMERCIAIS. Disponível em:

<http://www.poliuretanos.com.br/Cap6/61Introducao.htm> . Acesso em 07/12/2002.

[23] POLYURETHANE HANDBOOK, Munich, Edited by Günter Oertel, 1994.

[24] CHIERICE, G.C., NETO, S.C., SABATINI, A., **“Ricinoquímica” Óleo de Rícino Fonte Renovável Vegetal e Seus Derivados Para o Uso Industrial na Aplicação Automotiva**, Instituto de Química de São Carlos – USP, 1995.

[25] SANTOS, P.S., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, segunda edição, v. 1, São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda., 1989.

[26] ALBUQUERQUE, G. C., **Estudo da Ativação, Pilarização da Argila Bentonita de Cubati e Desativação do Catalizador HZSM-5/EVT**, Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, UFCG, 2002.

[27] BASTOS, E. G., **Variação Volumétrica de uma Argila Expansiva do Litoral Norte de Pernambuco**, Dissertação de Mestrado - Departamento de

[28] MOHANTY, A., K., KHAN, M., A. & HINRICHSEN, G., **Influence of chemical surface modification on the properties of biodegradable jute fabrics – polyester amide composites**. Composites. V. 31, pg. 143-150, 2000.

[29] MOHANTY, A., K. et al. **Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites**. Composites Science and Technology. V.60, p. 1115-1124, 2000.

[30] BLEDZKI, A. K., J. GASSAN, **composites reinforced with cellulose based fibres**, Progress in Polymer Science, v. 24, p. 223-274, 1999.

[31] MOHANTY, A. K. & MISRA, M. **Studies on JuteComposites – A Literature Review**, Polym.-Plast. Technol. V. 34, p. 729-792, 1995.

[32] DENNIS, H. R., HUNTER, D.L., CHANG, D., KIM, S., WHITE, J. L., CHO, J.W., PAUL, D. R. **Nanocomposites: The Importance of Processing**. Antec, Orlando/Flórida, p. 428-430, 2000.

[33] TIEN, Y.I. & WEI, K.H. **Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios**. Polymer, v.42, p. 3214-3221, 2001.

[34] FARRELL, R. GOODWIN, S., WIRSEN, C., LUCCIARINI, J., MARTINEZ, M. & RATTO, J.A. **A biodegradation study of co-extruded nanocomposites**

consisting of polycaprolactone and organically modified clay. Antec, Orlando/Flórida, p. 2796-2798, 2000.

[35] O'NEIL, C. J., ACQUARULO, L. A. & XU, J. **Optimising nano filler performance in selected nylons.** Antec, Orlando/Flórida, p. 1518-1522, 2000.

[36] SHARMA, K. R. **Processing methodology for transparent armor nanocomposites.** Antec, Orlando/Flórida, p. 1510-1513, 2000.

[37] YAO, K.J., SONG, M., HOURSTON, D.J. & LUO, D.Z., **Polymer/layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites,** Elsevier Science Ltd., p. 1018-1020, 2001.

[38] CHEN, T. K.; TIEN, Y. I. & WEI, K. H. **Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites.** Polymer, v.41, p. 1345-1353, 2000.

[39] BUTZLOFF, P.; TEXTRON, B. H. & D'SOUZA, N. A. **Epóxi + montmorillonite nanocomposite: Effect of composition on the catalyzed reaction rate.** Antec, Orlando/Flórida, p. 1531-1533, 2000.

[40] WU, T. M. **Crystalline transitions in nylon/clay nanocomposites.** Antec, Orlando/Flórida, p. 1514-1517, 2000.

- [41] SUH, D.J.; LIM, Y.T. & PARK, O.O. **The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods.** Polymer. v.41, p. 8557-8563, 2000.
- [42] WANG, H. et al. **Processing and properties of polimer nano-composites.** Antec, Orlando/Flórida, p. 2402-2406, 2000.
- [43] TSAI, T. Y.; HWANG, C. L. & LEE, S. Y. **A fresh approach of modified clays for polymer/clay nanocomposites.** Antec, Orlando/Flórida, p. 2412-2415, 2000.
- [44] SEVERE, G. & HSIEH, A.J. **Effect of Layred silicates on thermal characteristics of polycarbonate nanocomposites.** Antec, Orlando/Flórida, p. 1523-1526, 2000.
- [45] CAVALCANTI, W.S., **Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliéster/Juta: Efeitos de tratamentos Superficiais, Envelhecimento Térmico e Absorção de Água,** Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, UFPB, 2000.
- [46] ARRUDA, G.S., **Desenvolvimento do Compósito Poliéster/Juta: um estudo Comparativo,** UFPB, Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, 1994.

[47] MALDAS, D., KORKTA, B. V., DANEULT, C., **Influence of Coupling Agents and Treatments on the Mechanical Properties of Celulose Fiber-Polystyrene Composites**, Journal of Applied Polymer Science, v. 37, p. 751-775, 1989.

[48] MITRA, B. C., BASAC. R.K., SARKAR, M., **Studies on jute-reinforced composites, its limitations, and some solutions through chemical modifications of fibers**, John Wiley & Sons Inc, New York, 1998.

[49] PHANI, K.K., BOSE, N.R., **Hydrothermal Ageing of Jute-Glass Fibre Hibrid Composites – an Acousto-Ultrasonic Study**, Central Glass and Ceramic Research Institute, pg.1929-1933 (1987).

[50] GANGULY, P. K., **Chemical Modification of Jute for Improved Fiber Proprieties and Suitability as Reinforcement for Resing Based Composites**. University of Calcutta, (1992).

[51] BATISTA, W. W., **Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliéster/Juta Efeitos de Tratamentos Superficiais**, Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, UFPB, 1995.

[52] COSTA, R., **Compósitos Poliéster-Juta: Efeitos de modificações Químicas no Reforço e na Matriz Poliéster**, Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, UFPB, 1997.

termoplasticidade. Congresso Brasileiro de Polímeros, CBPoL 98, p. 62-67, 1995.

[59] YAO, K.J., SONG, M., HOURSTON, D.J. & LUO, D.Z., **Polymer/layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites**, Elsevier Science Ltd., pg. 1018-1020, 2001.

[60] SADHAN, C., J., & SACHIN, J., **Dispersion of Nanoparticles in High Performance Polymers Using Thermosetting Resins**, University of Akron, Akron, 2001.

[61] FONSECA, C. A . **Poly(vinyl alcohol)/sodium montmorillonite nanocomposites.** Antec, Orlando/Flórida, p. 2416-2420, 2000.

[62] BAZHENOV, S.L. **Longitudinal Splitting in Unidirectional Fibre-Reinforced Composites with an Open Hole.** Composite Science and Technology, v. 58, p.83-89, 1998.

9. ANEXOS

ANEXO 01

GRÁFICOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

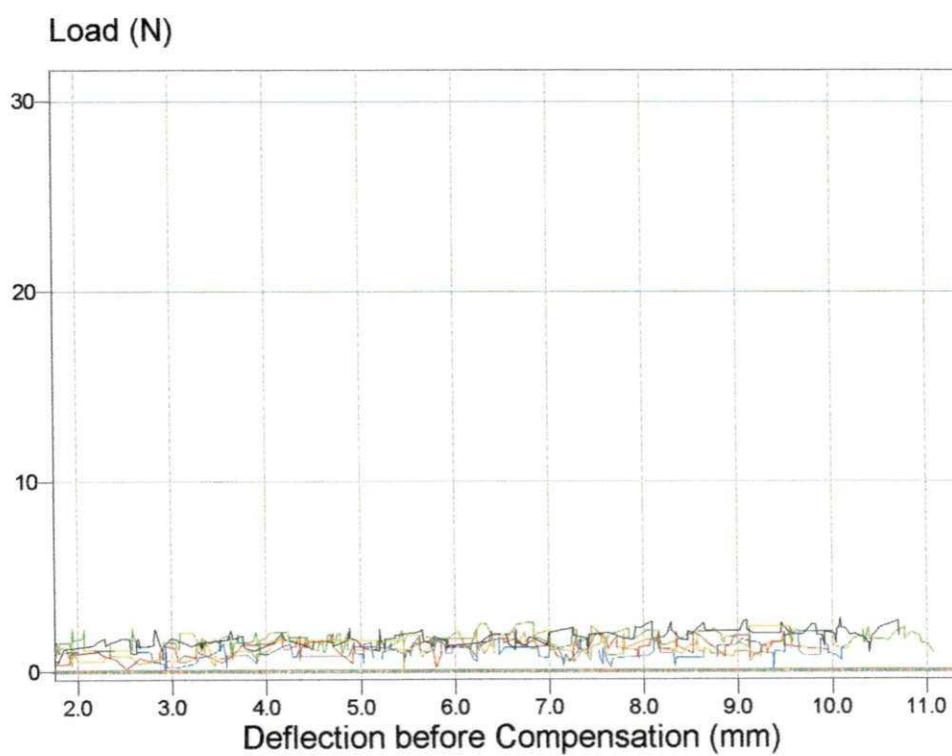


Figura 9.1 – Gráfico do Módulo de Flexão do PU puro

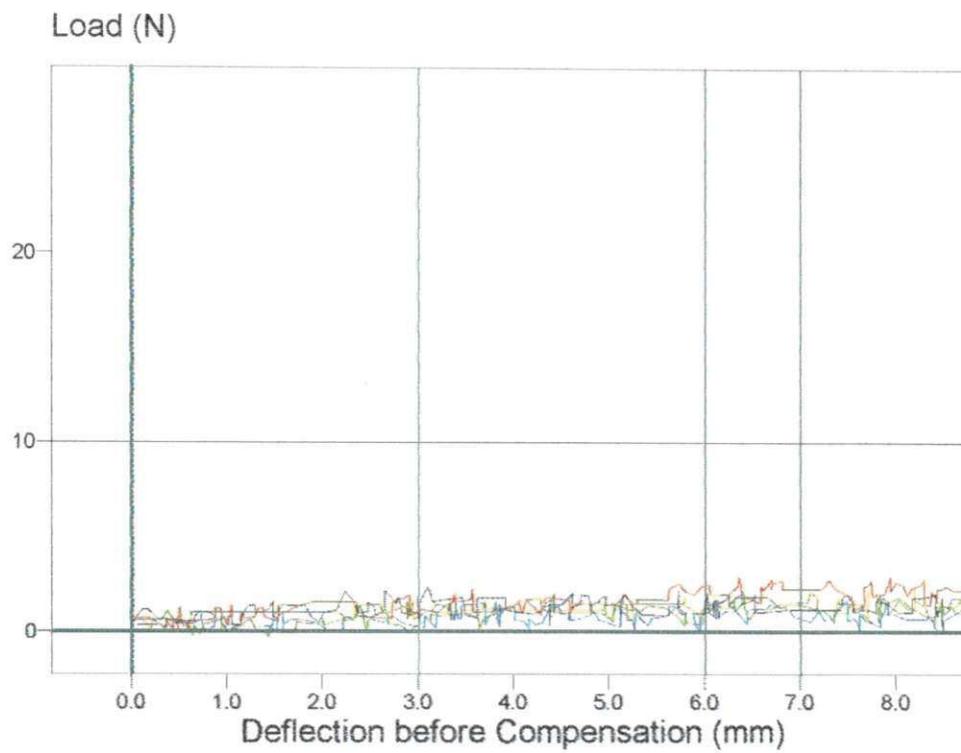


Figura 9.2 – Gráfico do Módulo de Flexão do PU + 2.5% de BCa

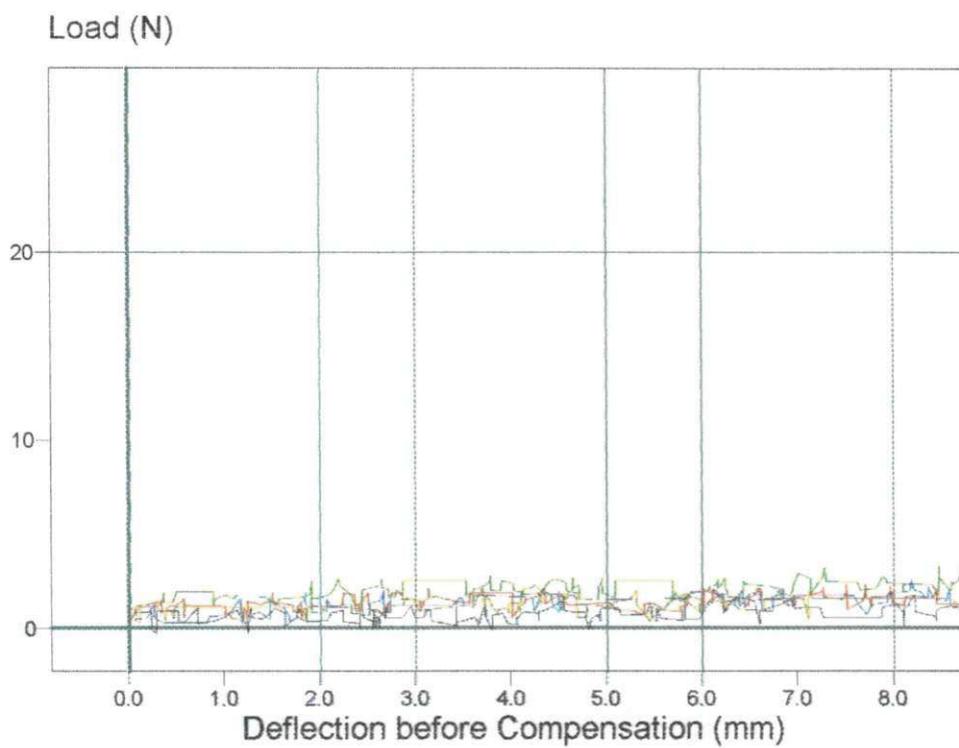


Figura 9.3 – Gráfico do Módulo de Flexão do PU + 2.5% de BNa

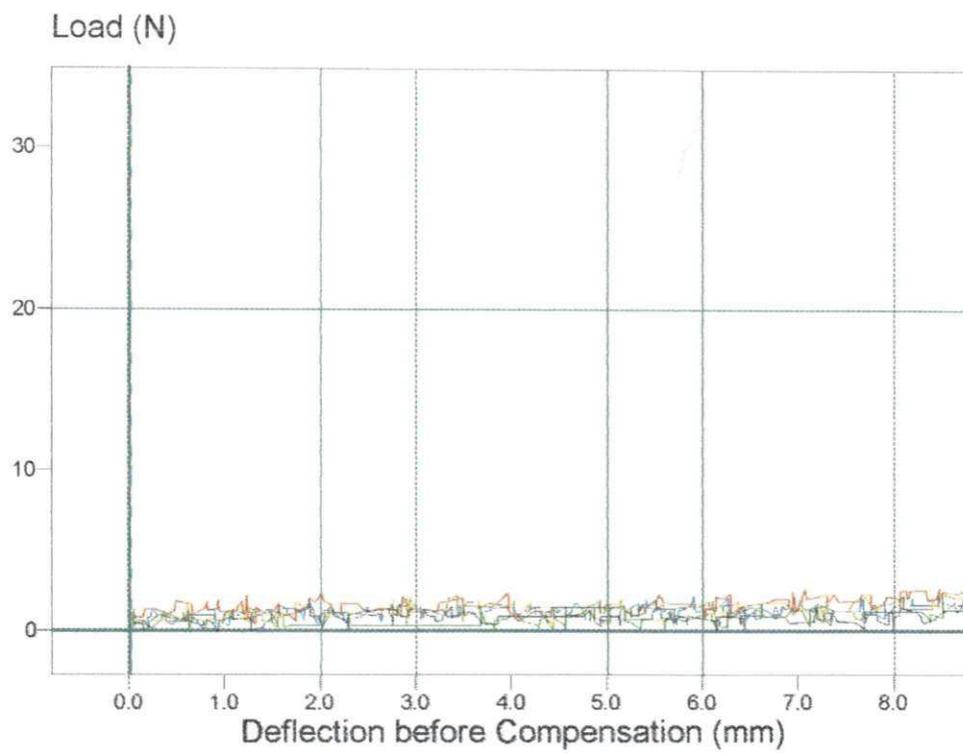


Figura 9.4 – Gráfico do Módulo de Flexão do PU + 5% de BCa

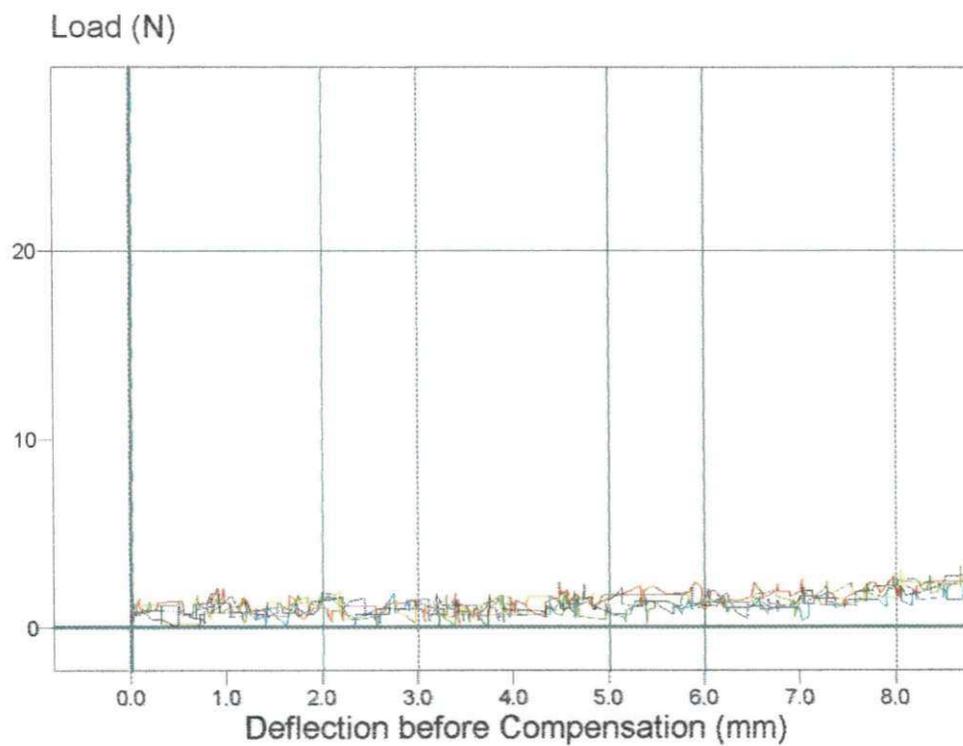


Figura 9.5 – Gráfico do Módulo de Flexão do PU + 5% de BNa

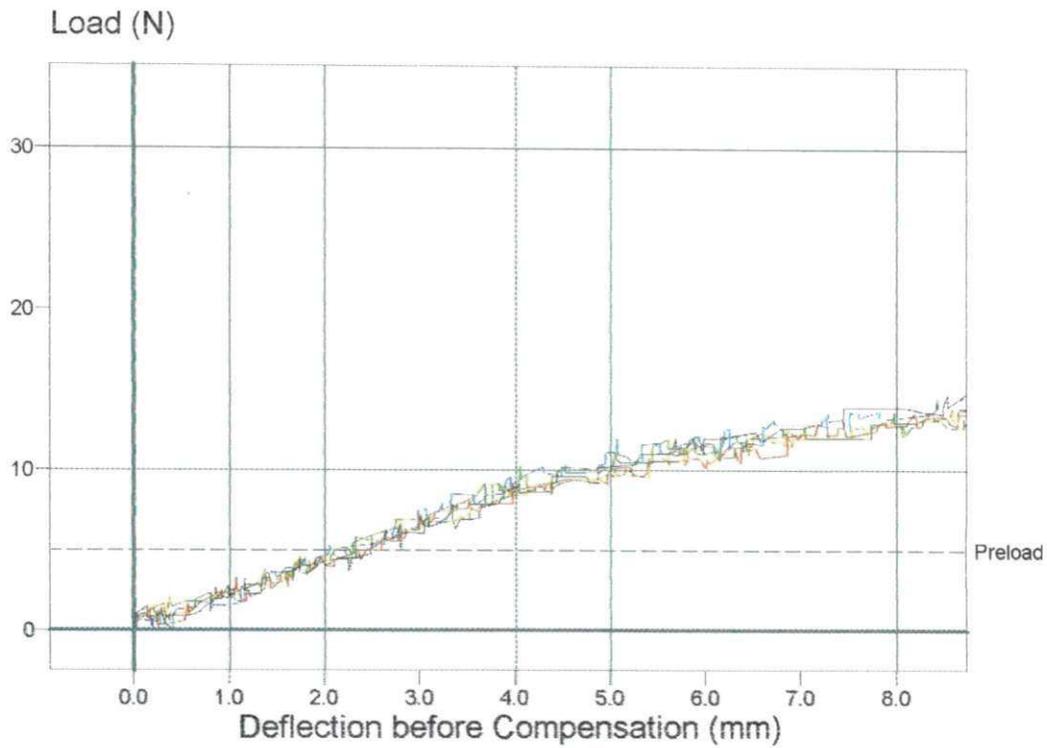


Figura 9.6 – Gráfico do Módulo de Flexão do PU + 22% de FB

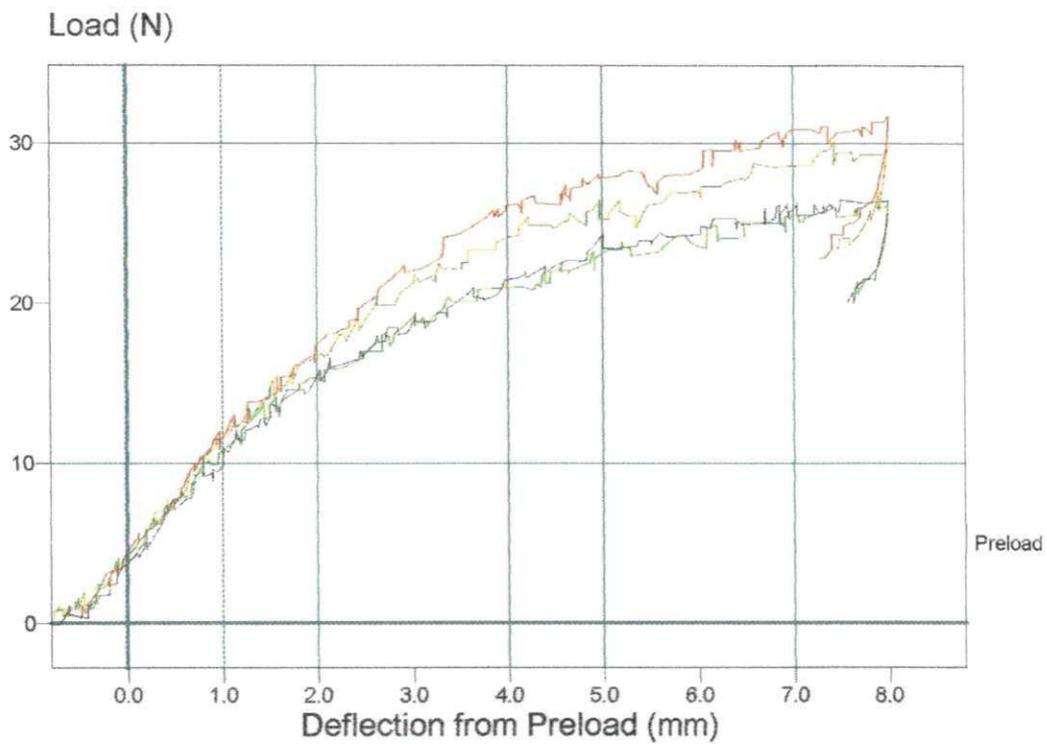


Figura 9.7 – Gráfico do Módulo de Flexão do PU + 35% de FB

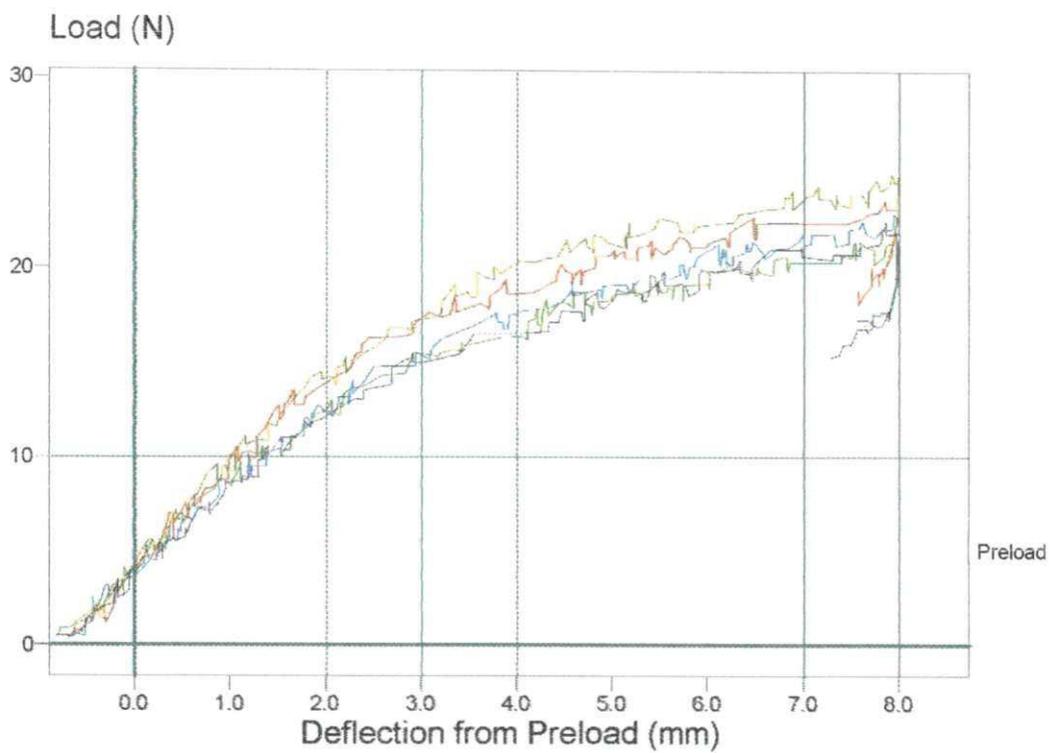


Figura 9.8 – Gráfico do Módulo de Flexão do PU + 35% de FB + 5% BCa

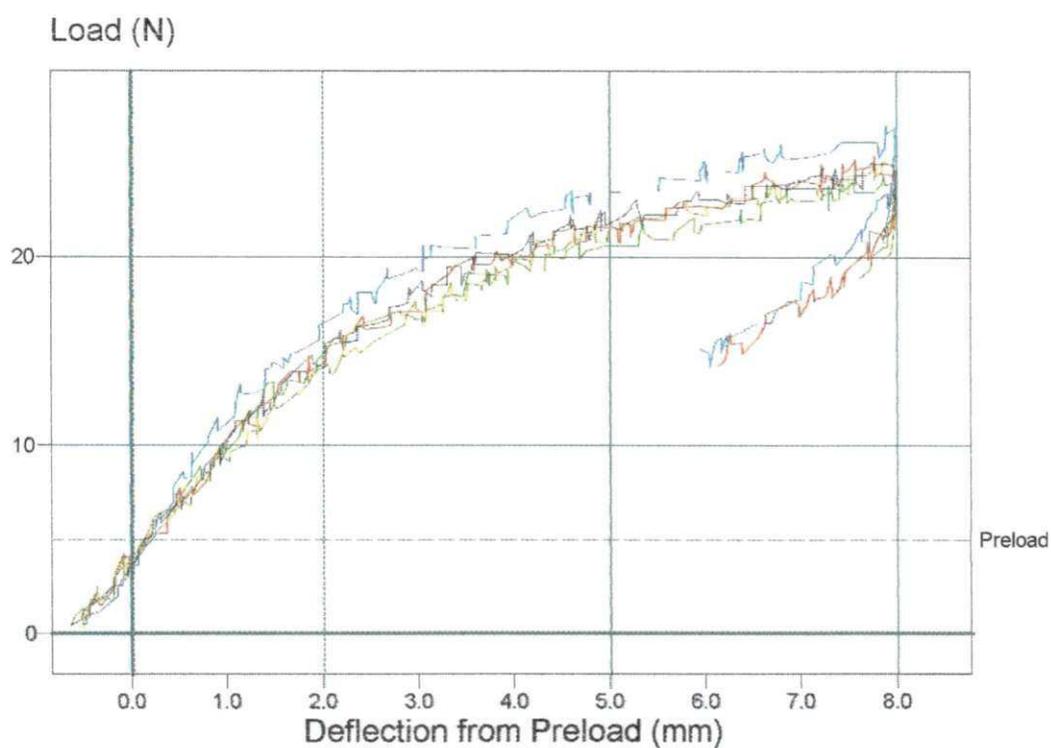


Figura 9.9 – Gráfico do Módulo de Flexão do PU + 35% de FB + 5% BNa

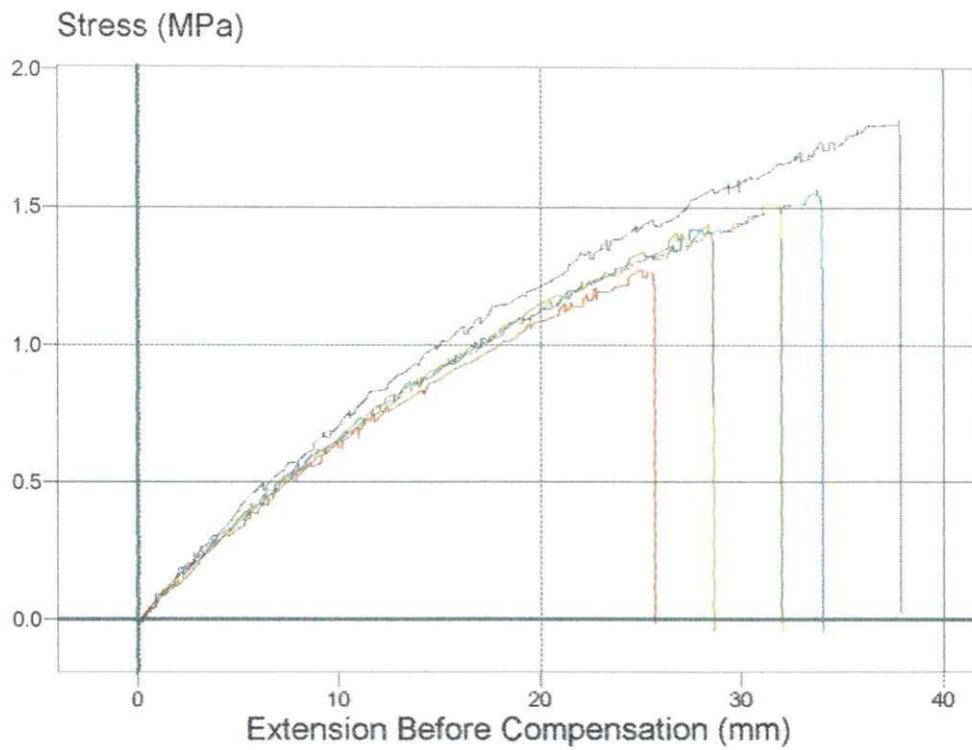


Figura 9.10 – Gráfico da Tensão x Deformação de PU

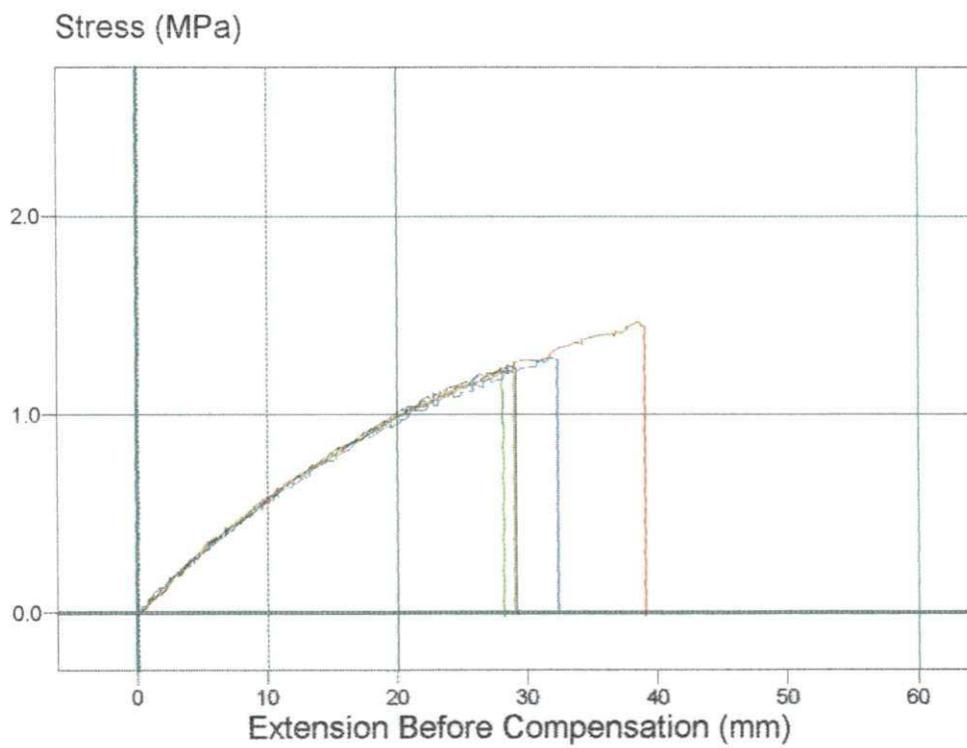


Figura 9.11 – Gráfico da Tensão x Deformação de PU + 2.5% BCa

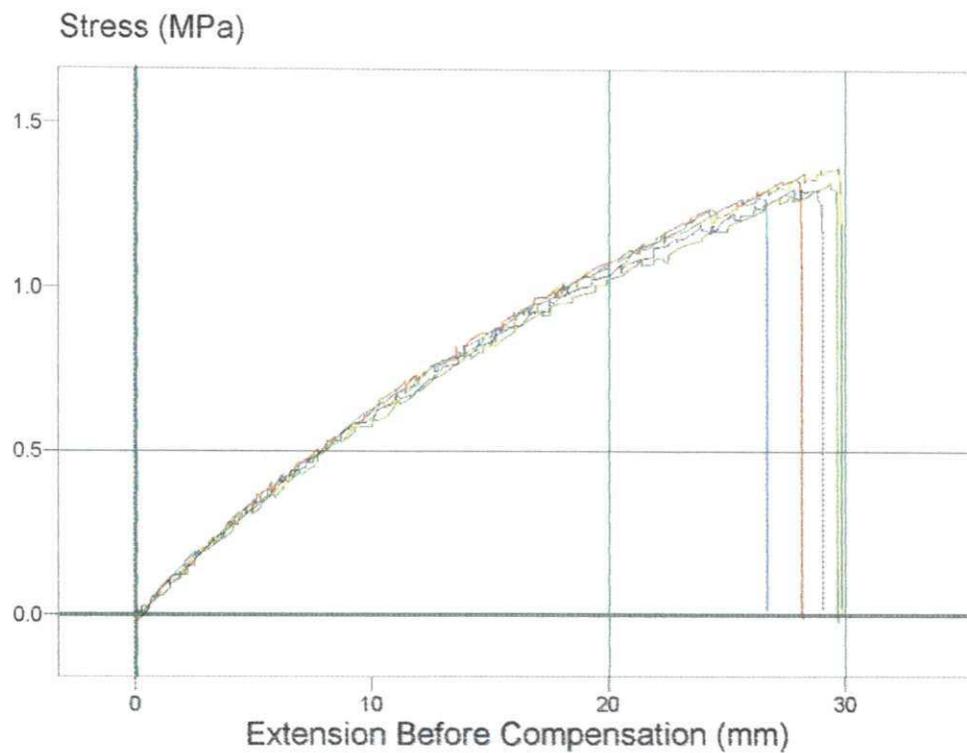


Figura 9.12 – Gráfico da Tensão x Deformação de PU + 2.5% BNa

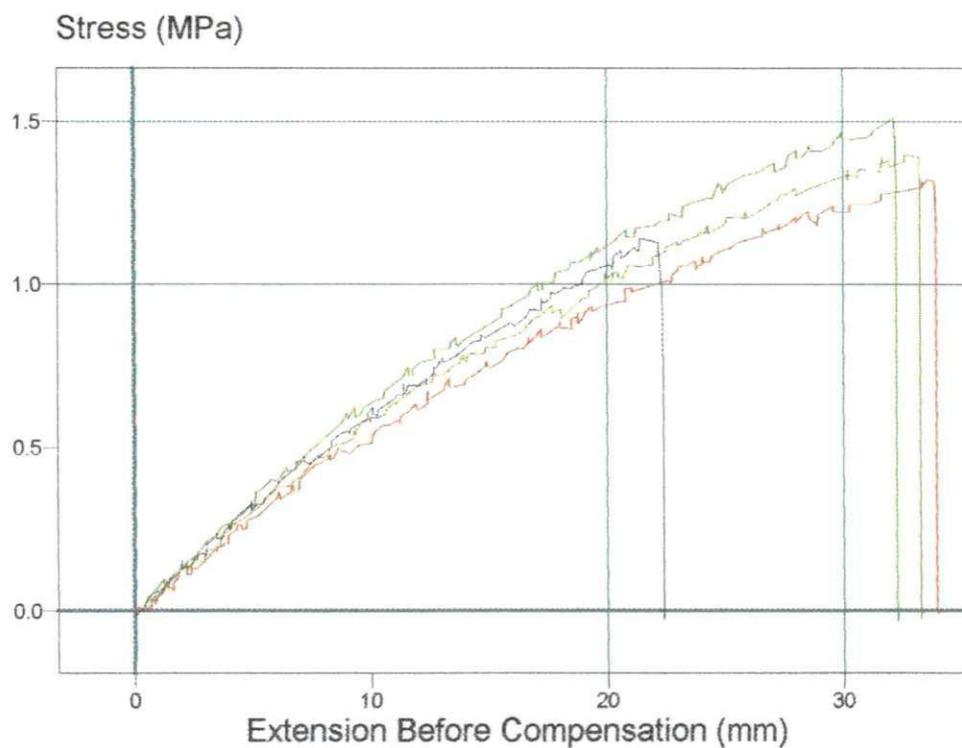


Figura 9.13 – Gráfico da Tensão x Deformação de PU + 5% BCa

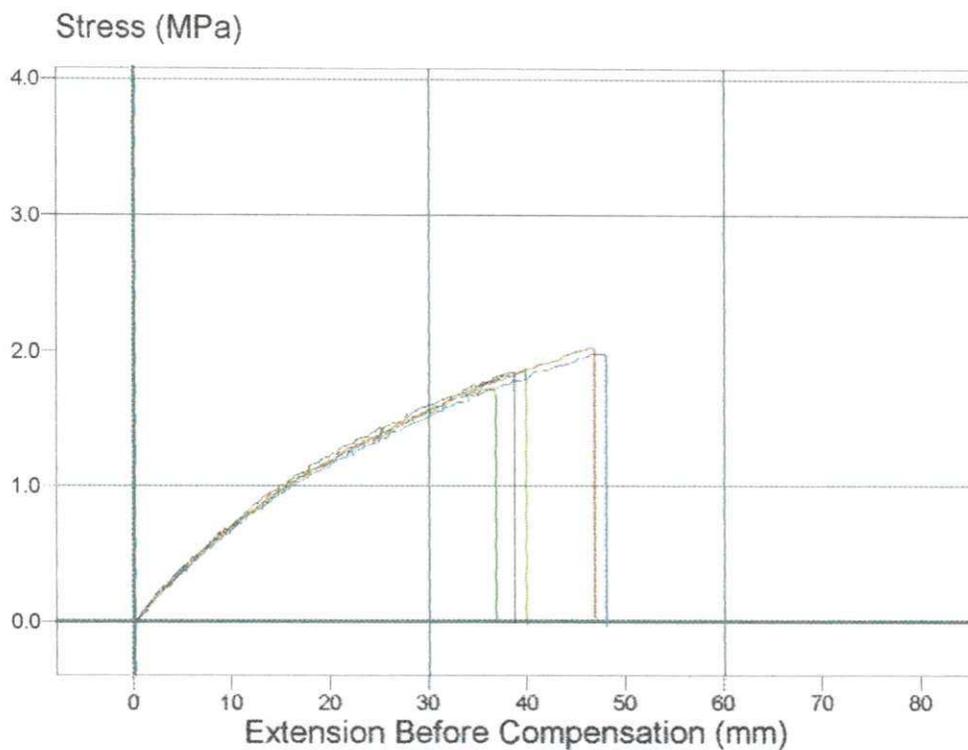


Figura 9.14 – Gráfico da Tensão x Deformação de PU + 5% BNa

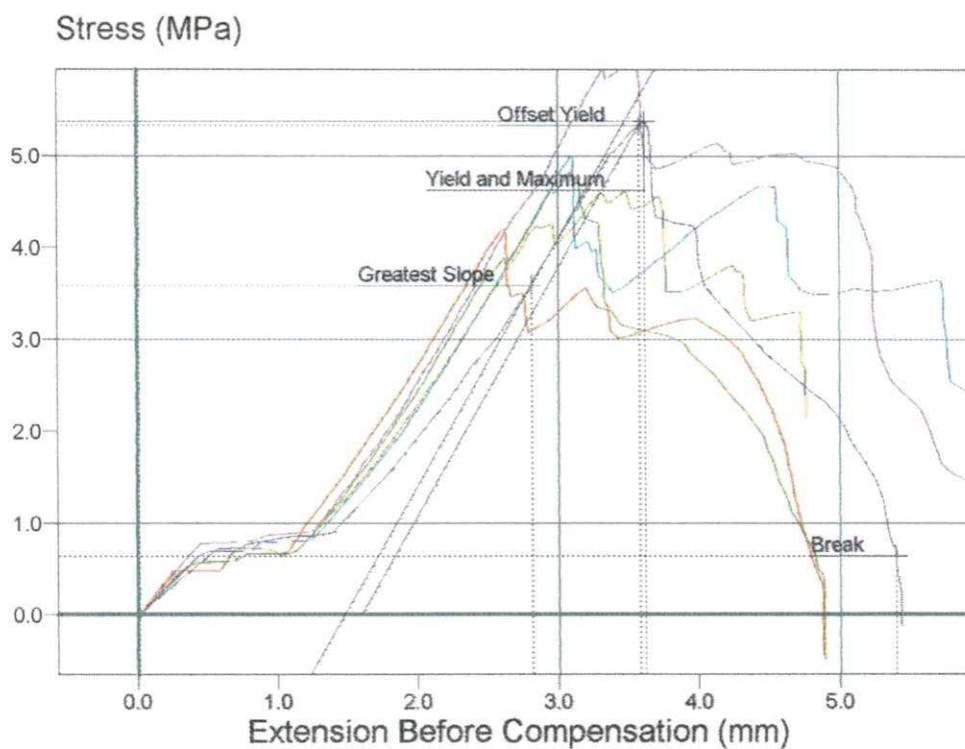


Figura 9.15 – Gráfico da Tensão x Deformação de PU + 9% FJ

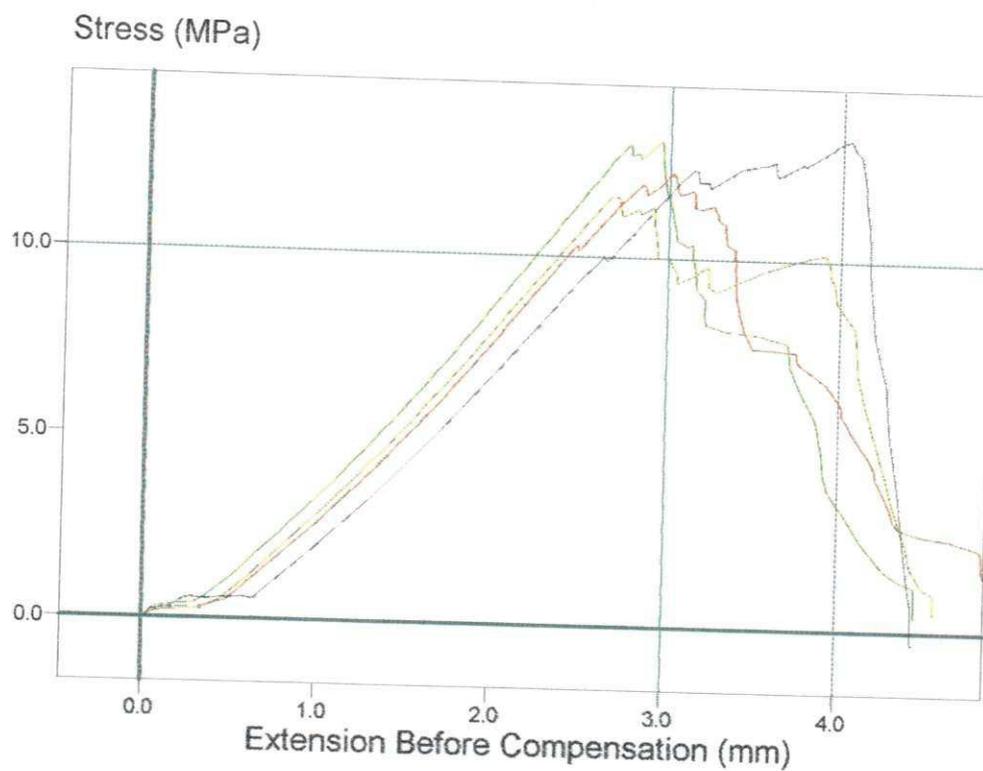


Figura 9.16 – Gráfico da Tensão x Deformação de PU + 22% FJ

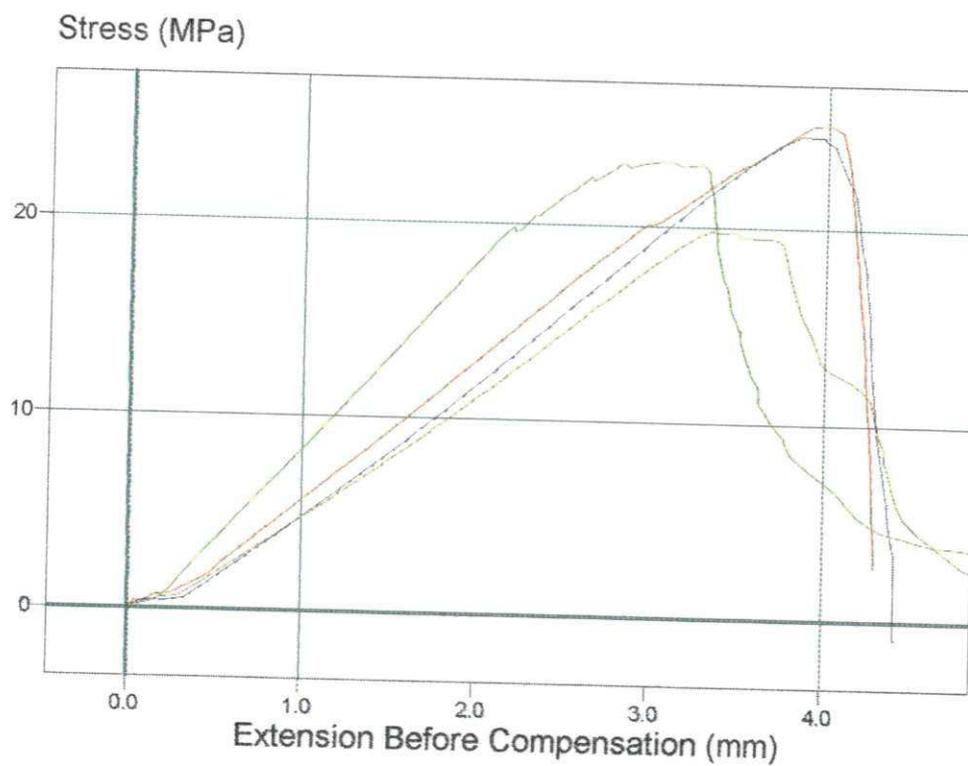


Figura 9.17 – Gráfico da Tensão x Deformação de PU + 35% FJ

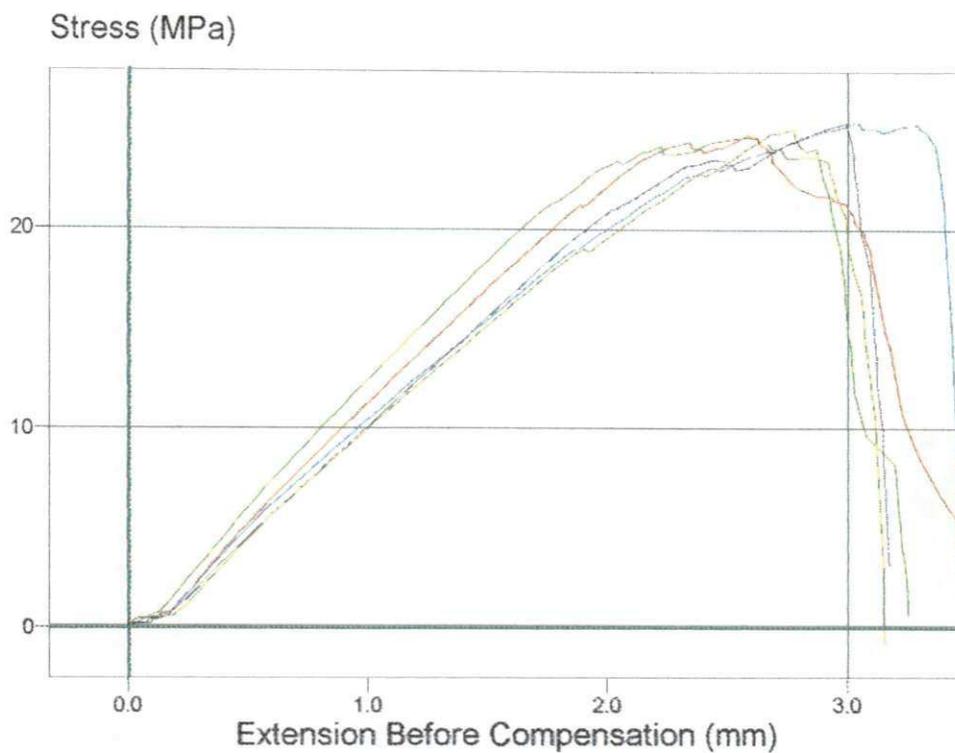


Figura 9.18 – Gráfico da Tensão x Deformação de PU + 35% FJ + 5% BCa

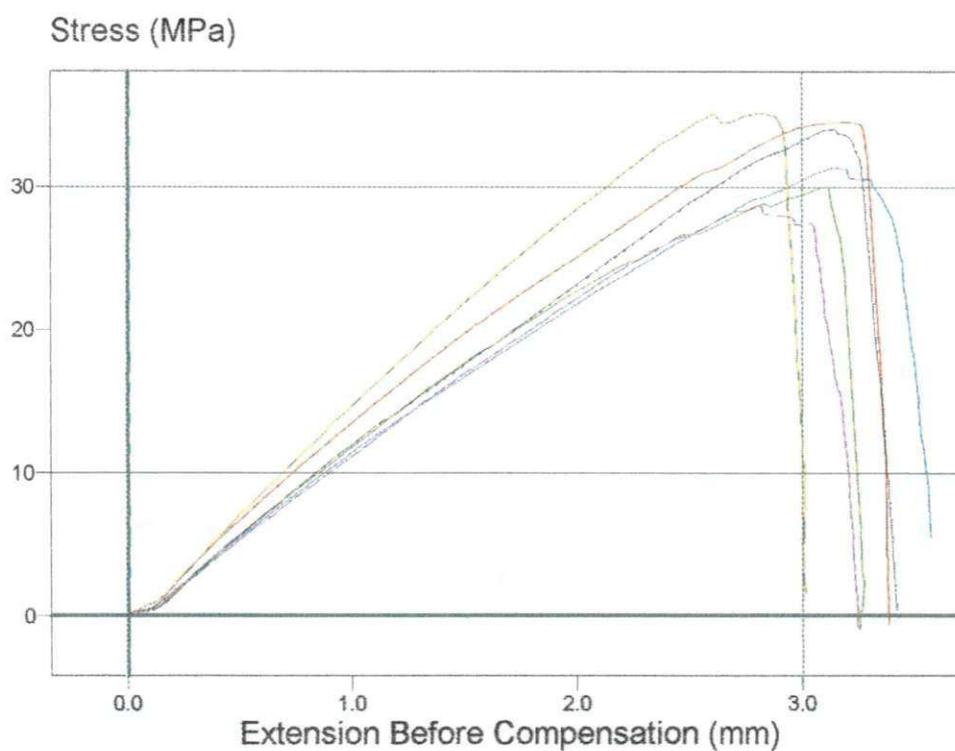


Figura 9.19 – Gráfico da Tensão x Deformação de PU + 35% FJ + 5% BNa

ANEXO 2

VALORES ABSOLUTOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

A tabela a seguir apresenta os valores das propriedades mecânicas obtidos para todos os compostos produzidos no presente trabalho.

TABELA 9.1 – Valores das propriedades mecânicas de todos os compostos produzidos.

| Compostos/Propriedades | RT (MPa) | σ | MY (MPa) | σ | Along. (%) | σ | MF (MPa) | σ | RI (J/m) | σ |
|------------------------|-------------|----------|-------------|----------|---------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| PU | 1,58 | 0,10 | 4,70 | 0,16 | 53,20 | 1,24 | - | - | NR | - |
| PU+2.5% BCa | 1,29 | 0,09 | 4,64 | 0,44 | 42,81 | 2,66 | - | - | NR | - |
| PU+2.5% BNa | 1,32 | 0,03 | 4,95 | 0,42 | 42,69 | 1,05 | - | - | NR | - |
| PU+5% BCa | 1,34 | 0,13 | 6,27 | 0,35 | 46,68 | 0,61 | - | - | NR | - |
| PU+5% BNa | 1,89 | 0,10 | 5,18 | 0,20 | 59,19 | 2,15 | - | - | NR | - |
| PU+9% FJ | 4,96 | 0,28 | 160,57 | 5,07 | 7,9 | 0,54 | - | - | - | - |
| PU+22% FJ | 12,75 | 0,68 | 340,26 | 11,56 | 7,54 | 0,29 | 208,16 | 21,14 | 585,4 | 58,3 |
| PU+35% FJ | 23,34 | 2,15 | 487,51 | 72,98 | 7,13 | 0,08 | 543,75 | 38,41 | 456,2 | 26,6 |
| PU+35% FJ + 5% BCa | 25,04 | 0,30 | 814,28 | 49,65 | 5,23 | 0,23 | 451,31 | 29,06 | 542,5 | 32,7 |
| PU+35% FJ +5% BNa | 32,36 | 2,44 | 961,16 | 67,13 | 5,25 | 0,26 | 576,8 | 13,15 | 485,3 | 52,5 |