

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

JULIANA FONTOLAN ROLIM DE SOUZA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIÉSTER/ARGILAS
ORGANOFÍLICAS CONTENDO FIBRAS VEGETAIS
DA REGIÃO AMAZÔNICA**

**São Paulo
2017**

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

JULIANA FONTOLAN ROLIM DE SOUZA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIÉSTER/ARGILAS
ORGANOFÍLICAS CONTENDO FIBRAS VEGETAIS
DA REGIÃO AMAZÔNICA**

Trabalho de Formatura apresentado como
requisito para obtenção do título de
Engenheira em Materiais pela Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rolando
Valenzuela Díaz

Co-orientador: Prof. Dr. Gilberto Garcia del
Pino

SÃO PAULO

2017

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

DEDICATÓRIA

Aos meus avós maternos, Mário e Marcolina, que partiram a poucos meses da minha formatura, mas incentivaram com carinho e comemoraram com orgulho cada uma de minhas conquistas até aqui.

Aos meus pais, Laerte e Maria Célia, por proporcionarem às filhas sempre o melhor que puderam, inclusive a oportunidade de estudar na Escola Politécnica, a todo momento com muita dedicação e amor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar aos meus pais, por todo o carinho, suporte e por acreditarem no meu potencial até nos momentos em que eu mesma deixei de acreditar.

À minha irmã, também politécnica, Giovana, pela paciência, auxílio e companheirismo ao longo de toda a minha trajetória.

A todos aqueles que tive o prazer de conhecer e a honra de poder chamar de amigos durante a graduação, pois certamente tornaram o caminho menos árduo, dividindo comigo conhecimento, risadas e anseios.

Aos Professores Francisco Rolando Valenzuela Díaz e Gilberto Garcia del Pino, pela orientação, compreensão, paciência e auxílio na realização deste trabalho.

À Margarita Rosa Bobadilla Zimmermann, pela paciência e pela realização da análise de DRX. Agradeço também ao LAREX, pela cessão do equipamento para tal análise.

À Professora Maria das Graças da Silva Valenzuela, pela boa vontade, pela realização da análise e auxílio na interpretação dos dados de FTIR e pelo auxílio no manejo do estereomicroscópio.

Por último, mas não menos importante, agradeço à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, “Escola da minha vida”, por me proporcionar crescimento pessoal e intelectual sem tamanho, ampliando meus horizontes em proporções antes inimagináveis.

“ Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana. ”

Carl G. Jung

RESUMO

Neste trabalho foram produzidas amostras de nanocompósito de poliéster/argila organofílica reforçado com fibras de carauá. A obtenção da argila organofílica deu-se através da modificação da argila bentonítica verde clara por meio da troca iônica de seus cátions de sódio por sal quaternário de amônio em solução aquosa. Estudou-se então o teor ideal de argila a ser misturado à resina de poliéster, de modo a obter um espalhamento homogêneo. O uso das fibras como reforço requereu tratamento químico em solução aquosa de NaOH, fazendo-se necessária uma análise para obtenção da concentração mais adequada desta solução.

O nanocompósito reforçado foi caracterizado através de ensaios mecânicos de flexão, tração e impacto. Os ensaios permitiram avaliar individualmente a influência das fibras e da argila organofílica na resistência mecânica do material. Posteriormente, foram realizadas breves análises estruturais do nanocompósito reforçado através dos métodos de DRX, FTIR e estereomicroscopia.

ABSTRACT

For this study, samples of polyester/organophilic clay nanocomposites reinforced with carauá fibers were produced. The organophilic clay was obtained by modification of the light-green bentonite clay through ionic exchange of its sodium cations by quaternary ammonium salt in aqueous solution. Then, the ideal clay percentage was determined in order to achieve homogeneous scattering inside the polyester resin. The use of fibers as reinforcement required chemical treatment in aqueous solution of NaOH, which lead to an analysis of the most adequate concentration of this solution.

The reinforced nanocomposite was characterized by mechanical tests, such as bending, traction and impact. These tests allowed an evaluation of fiber's and organophilic clay's influences upon the mechanical resistance of the final material, individually and altogether. Subsequently, brief structural analyses of the reinforced nanocomposite were carried out through XRD, FTIR and stereomicroscopy.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1 Resina poliéster	10
2.1.1 Resinas poliéster ortoftálicas.....	12
2.2 Fibras vegetais.....	12
2.2.1 Fibras de carauá	14
2.3 Argilas organofílicas	19
2.4 Nanocompósitos.....	23
2.4.1 Nanocompósitos poliéster/argilas	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 Materiais	28
3.2 Métodos	28
3.2.1 Preparo da argila organofílica	28
3.2.2 Preparo das fibras de carauá	30
3.2.3 Preparo das amostras preliminares.....	33
3.2.4 Produção dos corpos de prova para ensaios mecânicos.....	34
3.2.5 Ensaios de flexão em três pontos.....	37
3.2.6 Ensaios de tração.....	39
3.2.7 Ensaios de impacto Charpy.....	41
3.2.8 Difractometria de raios X	42
3.2.9 Espectroscopia de infravermelho	44
3.2.10 Estereomicroscópio	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Ensaios de flexão em três pontos	47
4.2 Ensaios de tração	56
4.3 Ensaios de impacto Charpy	63

4.4 Difractometria de raios X	66
4.5 Espectroscopia de infravermelho	69
4.6 Estereomicroscópio	70
5 CONCLUSÃO	73
6 REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais é fundamental para o crescimento da indústria. A síntese e caracterização de novos materiais permite encontrar combinações inéditas de propriedades, capazes de otimizar o desempenho de produtos já existentes e tornar novos projetos viáveis.

Dentro deste contexto, os compósitos e nanocompósitos mostram-se interessantes, pois reúnem e mesclam características de materiais já existentes, que podem ser controladas por fatores como proporção entre fases e dimensões de cada uma delas. Na categoria de compósitos, o uso de fibras vegetais como reforço nos materiais tem sido bastante explorado. Além de melhorar as propriedades mecânicas, o uso dessas fibras apresenta vantagem ecológica, pois trata-se de um tipo de recurso natural e renovável.

Um dos fatores determinantes para que um nanocompósito seja considerado bem-sucedido é a compatibilidade entre as fases. A fase matriz (de maior volume) e as fases secundárias (de menor volume) devem aderir uma a outra, mantendo certa coesão. Caso contrário, as superfícies de contato entre as fases poderão atuar como defeitos ou descontinuidades no material, causando um efeito negativo em suas propriedades.

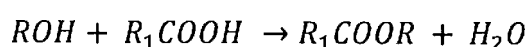
A fim de aumentar a compatibilidade entre fibras e matriz polimérica e melhorar as propriedades destes materiais, estuda-se tratamentos aplicáveis às fibras e a alteração das propriedades da matriz, por exemplo, através de adição de nanopartículas (tais como as argilas), obtendo-se então uma matriz de nanocompósito.

Este estudo visa a obtenção de nanocompósito de poliéster/argila organofílica reforçado com fibras de carauá, investigando o teor ideal de argila e o melhor tratamento das fibras para tal. Objetivou-se também a caracterização das propriedades mecânicas e da estrutura do material.

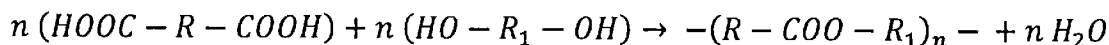
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resina poliéster

Um éster é definido quimicamente como o produto de uma reação entre um álcool e um ácido orgânico, tendo como subproduto a água. A reação geral é representada a seguir, onde ROH é um álcool, R₁COOH é um ácido orgânico e R e R₁ representam grupos químicos orgânicos quaisquer:



Um poliéster consiste em uma macromolécula formada a partir do mesmo princípio de reação, porém envolvendo várias moléculas de álcoois polihídricos (mais de um grupo funcional OH) e ácidos polibásicos (mais de um grupo funcional COOH). Portanto, a reação será representada por:



Essa reação é chamada de polimerização e a macromolécula formada como principal produto, o poliéster, é um polímero.

Variando-se o ácido e o álcool utilizados e as condições de reação, é possível obter uma grande variedade de poliésteres, cuja consistência varia de sólido a líquidos pegajosos. [1]

As resinas de poliéster são classificadas em dois tipos gerais: saturadas e insaturadas. As resinas poliéster saturadas são obtidas pela reação entre um diálcool e um diácido saturados, resultando num produto termoplástico, cuja cadeia molecular é composta apenas por simples ligação entre os átomos de carbono, o que fornece flexibilidade ao produto. [2]

As resinas poliéster insaturadas são obtidas através de reação entre um ácido insaturado, um ácido saturado e um diálcool, resultando num produto termofixo, cuja

cadeia molecular é composta por simples e duplas ligações entre os átomos de carbono. É diluído em um monômero vinílico, para facilitar sua utilização. Inicialmente encontra-se no estado líquido e após a adição de iniciadores, sofre cura e assume estado sólido, adquirindo uma estrutura termofixa, que é irreversível.^[3] A cura decorre da formação de ligações cruzadas (“cross-linkage”) entre as cadeias de poliéster, por intermédio de moléculas de estireno.^[4] Forma-se então uma complexa rede tridimensional, conforme ilustrado na Figuras 1 e 2, a seguir.

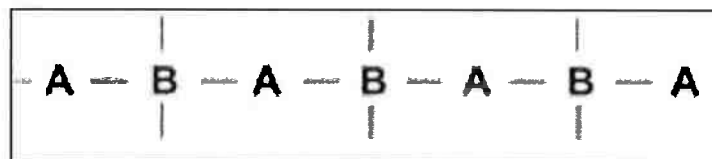


Figura 1 – Representação esquemática de uma cadeia de resina de poliéster, sem cura. Os pontos reativos da molécula estão representados pela letra B.
(Fonte: <http://netcomposites.com/guide-tools/guide/resin-systems/polyester-resins/>)

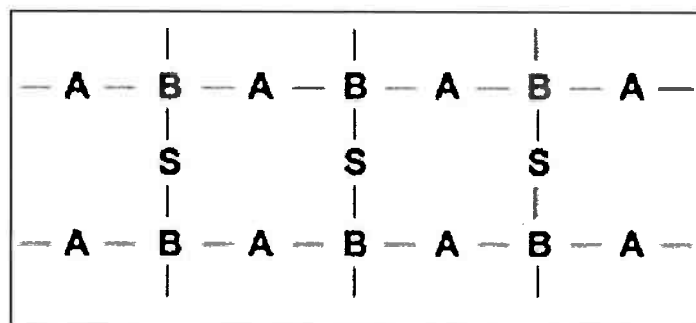


Figura 2 – Representação esquemática de cadeias poliméricas de resina poliéster após etapa de cura, com ligações cruzadas. O estireno é representado pela letra S e liga as duas cadeias ao reagir com os sítios reativos B de ambas.
(Fonte: <http://netcomposites.com/guide-tools/guide/resin-systems/polyester-resins>)

As resinas poliéster saturadas podem ser usadas com ou sem reforço e suas aplicações são variadas, em geral relacionadas a produtos flexíveis: filmes, fibras sintéticas, plastificantes e alguns produtos de engenharia, como tampas de tanque de combustível.^[3]

As resinas de poliéster insaturadas são utilizadas principalmente com reforço de fibras de vidro, podendo assumir outros usos diversos, como: produtos náuticos, vernizes, partes de veículos automotivos e aeronaves, painéis de construção e dutos.^{[1][2]}

2.1.1 Resinas poliéster ortoftálicas

Dentro da categoria de resinas poliéster insaturadas encontram-se os chamados poliésteres ortoftálicos. ^[3] Recebem este nome os poliésteres que têm como ácido saturado o ácido ortoftálico, cuja estrutura encontra-se representada na Figura 3. Sua nomenclatura deve-se à posição relativa do grupo carboxílico no anel benzênico, em posições vizinhas.

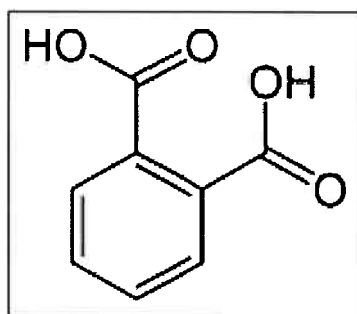


Figura 3 – Estrutura molecular do ácido ortoftálico
(Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_ft%C3%A1lico)

As resinas de poliéster ortoftálicas são bastante comuns, pois são consideradas resinas básicas, de uso generalizado e possuem baixo preço. São utilizadas para fins que não requerem uma elevada temperatura de trabalho, resistência à corrosão ou altas propriedades mecânicas. Estas últimas costumam ser inferiores quando comparadas às demais resinas poliéster insaturadas. A quantidade de estireno consumida durante a cura corresponde a um valor entre 30% e 40% da massa de polímero. ^[5] Suas aplicações mais frequentes estão nos setores de laminação, telhas, cascos de embarcações, carenagens de automóveis, etc. ^[2]

2.2 Fibras vegetais

As fibras vegetais podem ser chamadas também de fibras celulósicas ou fibras lignocelulósicas, uma vez que seu principal componente é a celulose, mas sua maioria também contém lignina, um polímero polifenólico natural, o qual é responsável por conferir rigidez e impermeabilidade aos vegetais. ^[6]

As fibras vegetais vêm sendo largamente exploradas como reforço em compósitos. Elas podem ser utilizadas “in natura” ou após passarem por algum tipo de beneficiamento. [6] Os principais atrativos no uso deste tipo de material são o baixo custo de obtenção, grande variedade e o apelo ambiental, relacionado principalmente à biodegradabilidade, origem renovável e reciclabilidade dessas fibras. [7] A Tabela 1 apresenta algumas propriedades das fibras vegetais mais comumente utilizadas.

Tabela 1 – Valores de densidade e propriedades mecânicas de fibras naturais e fibras convencionalmente utilizadas como reforço em compósitos

Fibra	Densidade (g/cm ³)	Alongamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Modulo 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
Rami	-	3,6-3,8	400-938	61,4-128
Linho	1,5	2,7-3,2	345-1035	27,6
Sisal	1,5	2,0-2,5	5511-635	9,4-22
Fibra de côco	1,2	3,0	175	4,0-6,0
Vidro-E	2,5	2,5	2000-3500	70,0
Vidro-S	2,5	2,8	4750	86,0
Aramida (normal)	1,4	3,3-3,7	3000-3150	63,0-67,0
Carbono (padrão)	1,4	1,4-1,8	4000	230,0-240,0
Curauá	1,4	4,2	890-4.200	50,4

(Fonte: MARINELLI A. L., MONTEIRO M. R., AMBRÓSIO J. D.; Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008)

Outras vantagens do uso de fibras vegetais são baixa densidade e alta deformabilidade (conforme os exemplos da Tabela 1), menor poder de abrasão em relação às fibras sintéticas, reduzindo o desgaste de equipamentos envolvidos no processamento e conformação e geração de renda para população rural, que se ocupa do cultivo e retirada das fibras. [6]

Por outro lado, o uso de fibras vegetais apresenta algumas desvantagens e desafios a serem superados: baixa temperatura de processamento e utilização, baixa estabilidade dimensional, variabilidade das propriedades mecânicas, seções transversais de geometrias complexas, sensibilidade aos efeitos ambientais de temperatura e umidade e sazonalidade da matéria-prima. [7]

A utilização de fibras naturais vegetais abrange uma vasta gama de aplicações, das mais tradicionais às mais complexas. São bastante conhecidas por sua importância na indústria têxtil, mas têm ganhado crescente participação no reforço de materiais

poliméricos. A indústria automotiva, por exemplo, tem investido nas fibras de sisal, coco, juta e carauá como substitutas das fibras sintéticas, por serem mais leves, baratas e seguras, uma vez que não geram arestas cortantes. Recentemente, as fibras vegetais vêm recebendo uma nova aplicação importante: absorção de metais pesados de resíduos industriais. [8]

2.2.1 Fibras de carauá

Carauá (também chamado de curauá ou caroá) é uma planta originária da região amazônica. Leva o nome científico de *Ananas erectifolius*, o que evidencia a proximidade entre tal espécie e a planta de abacaxi (*Ananas comosus*). Embora possua fruto comestível, o principal interesse no carauá refere-se ao uso de fibras extraídas de suas folhas. [9] Existem quatro variedades de carauá: branco, roxo, vermelho e branco claro. Os tipos mais comuns são o roxo, com folhas de coloração roxo-avermelhada, e branco, com folhas verde-claras. [10] A Figura 4 traz uma fotografia de um pé de carauá vermelho. É possível notar a semelhança entre o fruto e um abacaxi. A Figura 5 apresenta cultivo de carauá no estado do Pará.



Figura 4 – Folhas e fruto de carauá vermelho (*Ananas erectifolius*).
(Fonte: <http://drfarrahcancercenter.com/portfolio/curaua/>)



Figura 5 – Cultivo de carauá no estado do Pará.
(Fonte: www.pematec.com.br/imgs/curaua/05.jpg)

Cada pé de carauá produz, em média, de 20 a 24 folhas por ano, que fornecem cerca de 2 kg de fibra. ^[10] As folhas são rígidas e mantêm-se eretas ^[9], como pode-se observar na Figura E, podendo ultrapassar um metro de comprimento e atingir até 5 centímetros de largura.

O processamento das fibras consiste em sua retirada das folhas, em um processo de desfibramento, seguido de secagem, amaciamento e clareamento (manual ou mecânico). ^[10] O resultado são fibras macias, que apresentam elevada resistência mecânica e baixa densidade ^[9], conforme mostrado anteriormente na Tabela 1. Algumas aplicações requerem que as fibras passem por uma etapa de cardagem, em que as mesmas são desembaraçadas. Esse processo fornece fibras mais bem separadas e com a superfície mais limpa. A Figura 6 mostra um ramo de fibras de carauá em suas condições originais, isto é, logo após o clareamento. Já a Figura 7 mostra o ramo de fibras após o processo de cardagem.

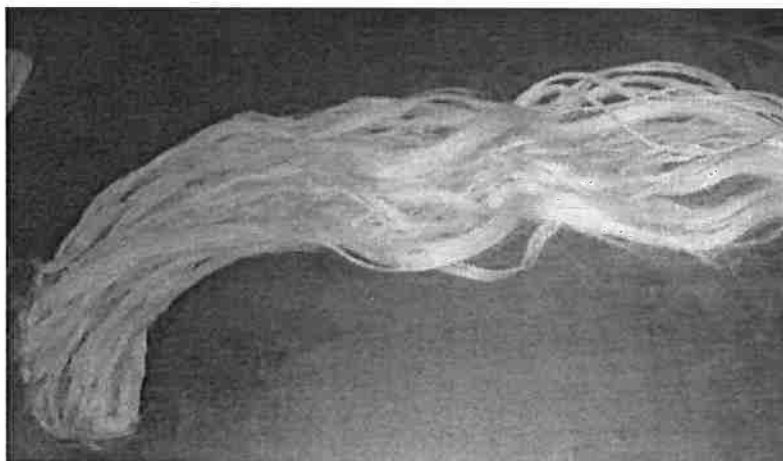


Figura 6 – Ramo de fibras de carauá após processamento.

(Fonte: SILVA R. V., AQUINO E. M. F.; Caraua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites; Sage Journals, Vol 27, nº 1, p. 103–112, 2008.)

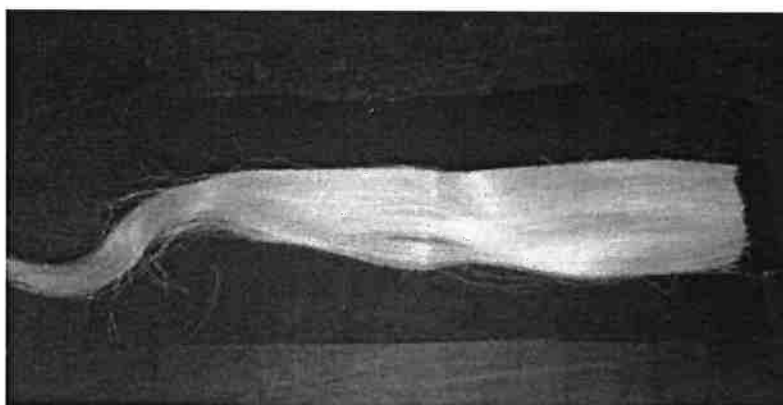


Figura 7 – Ramo de fibras de carauá após cardagem

(Fonte: SILVA R. V., AQUINO E. M. F.; Caraua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites; Sage Journals, Vol 27, nº 1, p. 103–112, 2008.)

Em relação à morfologia das fibras, as Figuras 8 e 9 são micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras de carauá branco em estado original. Nota-se que há uma grande quantidade de resíduos de folha aderidos à superfície da fibra (Figura 8) e algumas regiões onde a fibra aparece mais limpa (Figura 9). Nesta última micrografia, é possível notar as fibrilas que compõem a fibra, bem como as marcas das células do parênquima da planta (pequenas marcas transversais espaçadas regularmente), que são parte das folhas da planta e circundam completamente a fibra.

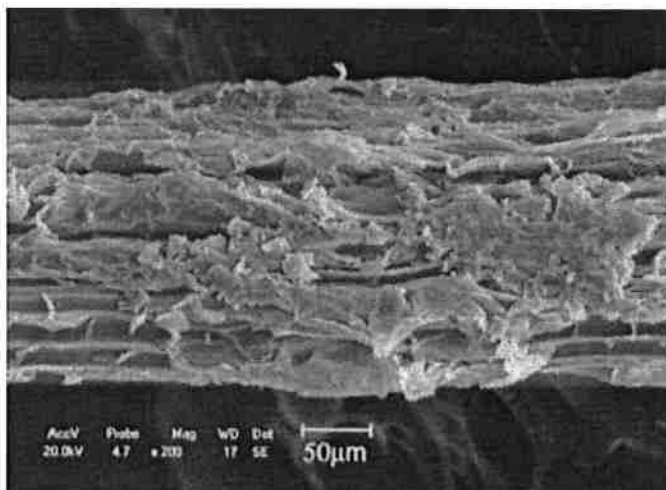


Figura 8 – Região “suja” da fibra de carauá em seu estado original.
(Fonte: SILVA R. V., AQUINO E. M. F.; Caraua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites; Sage Journals, Vol 27, nº 1, p. 103–112, 2008.)

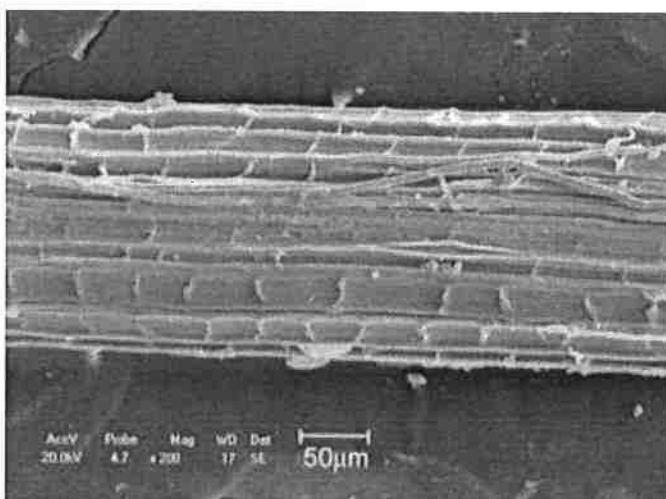


Figura 9 – Região “limpa” da fibra de carauá em seu estado original.
(Fonte: SILVA R. V., AQUINO E. M. F.; Caraua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites; Sage Journals, Vol 27, nº 1, p. 103–112, 2008.)

Após o processo de cardagem, há um aumento do fibrilamento, evidenciado na Figura 10. Isso torna a superfície da fibra mais rugosa, favorecendo a adesão fibra-matriz polimérica. No entanto, o processo de cardagem deve ser realizado com cuidado, pois o fibrilamento excessivo pode causar redução da resistência mecânica das fibras. ^[10]

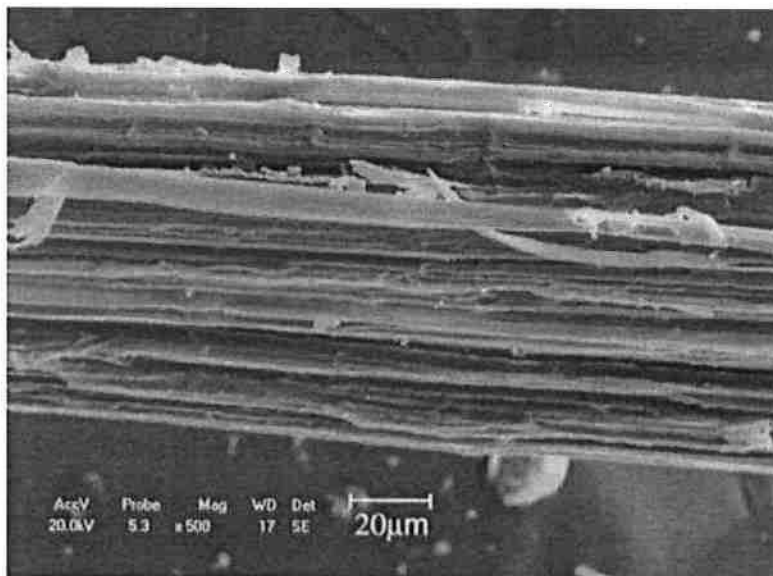


Figura 10 – Fibra de carauá após etapa de cardagem.

(Fonte: SILVA R. V., AQUINO E. M. F.; Caraua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites; Sage Journals, Vol 27, nº 1, p. 103–112, 2008.)

No Brasil, as fibras de carauá eram utilizadas desde o período pré-colombiano, por povos indígenas da região amazônica. Eles as usavam para confecção de redes de dormir, cordas e linhas de pesca. Atualmente, fibras picadas de carauá têm sido usadas como reforço para matrizes poliméricas no setor automobilístico. A Volkswagen do Brasil tem consumido cerca de 150 toneladas por mês de fibras de carauá, empregadas em compósitos para forros laterais de porta, painéis, teto e portamalas dos modelos Fox e Polo. ^{[9][11]}

As fibras naturais apresentam baixa compatibilidade com matrizes poliméricas apolares e alta absorção de umidade. Essas características prejudicam a adesão entre fibra e matriz. Afim de melhorar propriedades mecânicas de compósitos contendo esses dois tipos de materiais, faz-se necessária uma modificação na superfície das fibras através, por exemplo, de tratamento alcalino. Esse procedimento causa a ruptura dos grupos hidroxila (OH) e, conseqüentemente, das ligações de hidrogênio na estrutura da fibra. Além disso, remove parte da lignina, cera e óleos que protegem o exterior da fibra, levando à despolimerização da celulose. Isso causa uma redução na dureza da fibra e aumento da rugosidade de sua superfície, aumentando sua adesão à matriz polimérica. ^[12]

2.3 Argilas organofílicas

As argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. Esta inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila e altera sua natureza de hidrofílica para hidrofóbica, o que proporciona uma ampla variedade de aplicações para estes materiais. [13]

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas. Recebem esta denominação as argilas de granulação fina, compostas essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%. Podem ainda conter outros minerais, tais como quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, mica, caulinita, etc.

A montmorilonita possui fórmula química geral $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1 e por isso suas partículas, em formato de placas correspondem a estruturas de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha octaédrica de alumina (Figura 11). Estas estruturas são unidas entre si através dos átomos de oxigênio compartilhados por ambas as folhas. Essa deposição de camadas recebe o nome de lamelas. H_2O

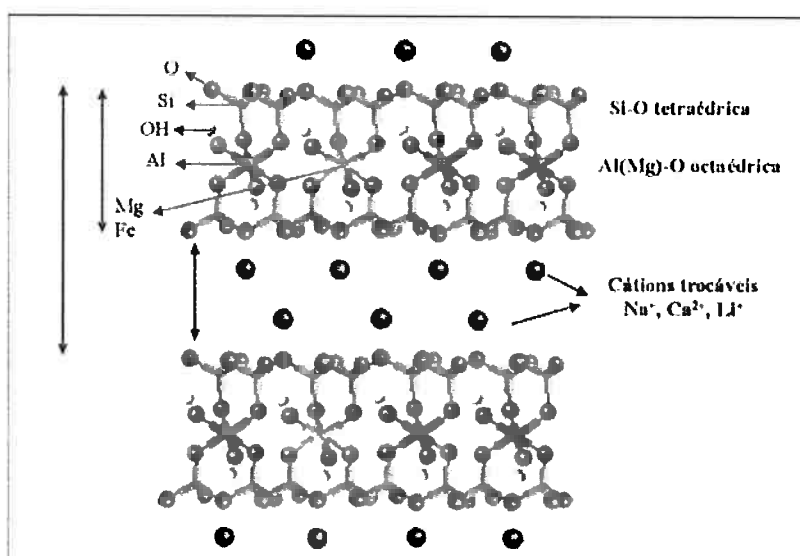


Figura 11 – Estrutura da montmorilonita.

(Fonte: PAIVA L. B., MORALES A. R., DÍAZ F. R. V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização; Revista Cerâmica, Vol 54, p. 213-226, 2008.)

O empilhamento destas folhas tetraédricas e octaédricas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças do tipo van der Waals. Entre essas folhas formam-se lacunas, chamadas galerias ou camadas intermediárias. Nelas residem cátions trocáveis, fixos eletrostaticamente. Esses cátions mantêm a neutralidade de carga do material, compensando eventuais substituições isomórficas do reticulado. Alguns exemplos de cátions trocáveis são: Na^+ , Ca^{2+} e Li^+ .

Outra interessante propriedade da montmorilonita é sua capacidade de inchamento quando em contato com a água. O aumento de volume atinge até 20 vezes o volume inicial da argila seca. ^[13] Elas adsorvem água na forma de esferas de hidratação dos cátions Na^+ intercalados e são altamente hidrofílicas. Aquelas que não incham em presença de água são geralmente policatiônicas ou preponderantemente cálcicas.

A obtenção de argilas organofílicas a partir de bentonitas dá-se normalmente por adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas aquecidas de argilas esmectíticas sódicas. As lamelas da argila separam-se umas das outras (inchamento em água), permitindo que haja entrada dos compostos orgânicos que irão transformá-las em argilas organofílicas. Assim, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions Na^+ da argila. Isso promove o aumento do espaçamento basal, que passará a variar de acordo com o comprimento da cadeia do sal quaternário de amônio. O resultado deste processo, se realizado com os íons de amônio corretos, será uma argila não mais solúvel em água e compatível com matrizes poliméricas. ^[14] A Figura 12 apresenta um esquema da troca de cátions na transformação de argila bentonítica em argila organofílica. ^[14]

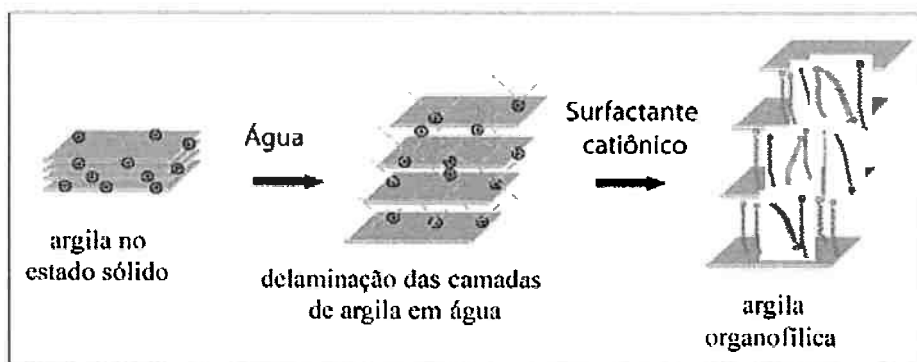


Figura 12 – Esquema de troca de cátions em argila.

(Fonte: PAIVA L. B., MORALES A. R., DÍAZ F. R. V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização; Revista Cerâmica, Vol 54, p. 213-226, 2008.)

Mais recentemente, outra rota de preparação de argilas organofílicas vem sendo utilizada. Trata-se da intercalação de íon-dipolo. Essa técnica consiste em afixar moléculas orgânicas com grupos polares aos cátions trocáveis, onde as espécies negativas interagem com as cargas positivas dos cátions. Formam-se assim estruturas com regiões rígidas em torno de cada cátion. Esse processo não requer água ou solvente, o que o torna economicamente vantajoso. A adsorção das moléculas orgânicas polares também pode ocorrer com base na formação de ligações de hidrogênio formadas com os átomos de oxigênio das camadas de silicato. ^[13]

Dependendo da densidade de carga da argila e do íon surfactante, são obtidos diferentes arranjos na estrutura da argila organofílicas. Os íons de alquilamônio podem ter orientação paralela à superfície das camadas de argila, como monocamada ou bicamada ou então, dependendo da densidade de empacotamento, os íons podem atingir posições de pseudo-tricamada ou manter-se inclinados entre as lamelas, formando uma estrutura parafínica. ^[13] Esses arranjos estão representados de forma esquemática na Figura 13.

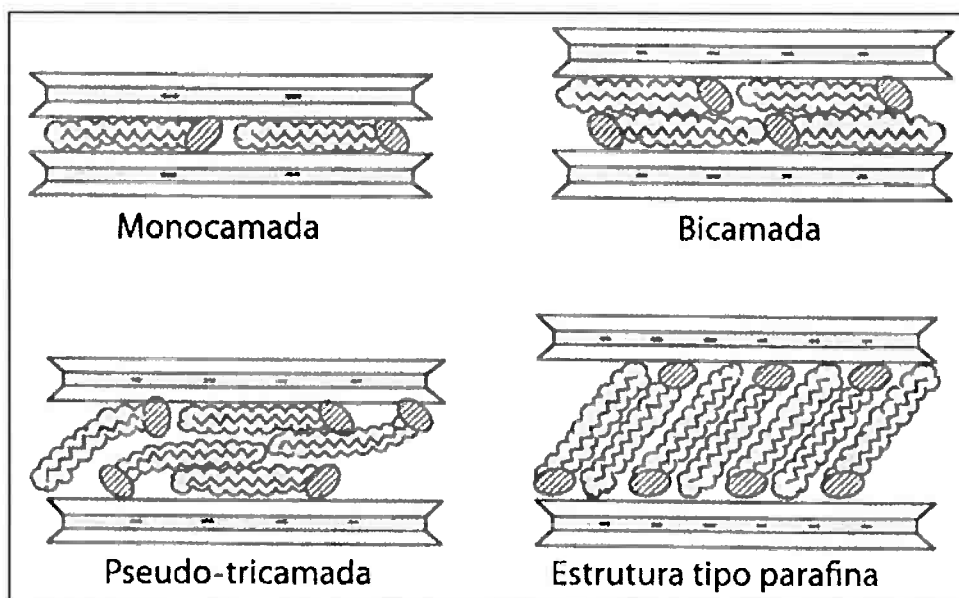


Figura 13 - Arranjo dos íons alquilamônio entre folhas de argila.

(Fonte: PAIVA L. B., MORALES A. R., DÍAZ F. R. V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização; Revista Cerâmica, Vol 54, p. 213-226, 2008.)

Atualmente, as argilas organofílicas têm se destacado no campo de Nanocompósitos poliméricos. Estima-se que as argilas organofílicas à base de bentonitas correspondam a cerca de 70% do volume de nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos. Essa popularização deve-se principalmente a aspectos como origem natural, baixo custo, alta capacidade de delaminação e resistência química, mecânica e às temperaturas de polimerização.

A utilização de argilas organofílicas em compósitos poliméricos começou a ser explorada em meados da década de 80, quando a Toyota iniciou pesquisas com Nanocompósitos de 5% de argila organofílicas em matriz de poliamida. Notou-se uma melhoria de 40% em resistência a tração, 68% no módulo de elasticidade, 60% de resistência à flexão, 126% no módulo de flexão, enquanto a temperatura de distorção de calor aumentou de 65 para 152 °C.^[13]

Outra aplicação das argilas organofílicas é como material absorvente, devido a sua alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas. Devido a essas características, assumem importância no setor de controle ambiental. São utilizados, por exemplo, para remoção de p-nitrofenol e p-clorofenol. Estes compostos fenólicos são largamente usados na indústria farmacêutica, petroquímica e outros

processos de manufatura química e apresentam efeitos nocivos à saúde, devendo ser tratados antes do descarte.

Aplicações mais gerais das argilas organofílicas envolvem controle reológico, preparação de lacas termo-resistentes, espessamento de tintas, adesivos, massas de moldagem, vernizes refratários, produtos farmacêuticos e cosméticos e componentes tixotrópicos em fluidos à base de óleo para perfuração de poços de petróleo. ^[13]

2.4 Nanocompósitos

Os nanocompósitos poliméricos consistem em uma classe recente de materiais. Eles têm atraído interesse e investimento em pesquisa nos últimos anos por apresentarem, de forma geral, propriedades mecânicas, óticas, elétricas e térmicas superiores aos compósitos convencionais. Em geral são produzidos por meio de dispersão de nanopartículas orgânicas ou inorgânicas em um meio de polímero termoplástico ou termofixo. ^[15]

O sucesso dos nanocompósitos em relação aos demais materiais deve-se à redução do tamanho de carga (de mili ou micro para nano), o que proporciona um aumento da área superficial das partículas dispersas na matriz, aumentando o número de pontos de interação entre matriz e carga. Além disso, para nanocompósitos poliméricos, a relação entre melhoria de propriedade e massa de carga torna-se muito mais vantajosa. Enquanto nanocompósitos poliméricos requerem um volume de 2 a 5% de carga para atingir determinada propriedade, um compósito polimérico requer cerca de 10 a 30% de volume da carga para atingir propriedade semelhante. ^[16]

Os nanocompósitos poliméricos com nanopartículas lamelares requerem uma atenção especial, pois este tipo de carga fornece uma maior razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura) em relação à demais e podem apresentar cargas superficiais capazes de interagir com materiais que também possuam carga.

2.4.1 Nanocompósitos poliéster/argilas

Atualmente, a incorporação de argilas na matriz dos polímeros pode ser conduzida por três processos: a polimerização *in situ*, a mistura em solução ou a intercalação por fusão. Na polimerização *in situ*, as cadeias do polímero são formadas entre as nanopartículas. O procedimento básico utiliza o intumescimento do silicato em um líquido que contém o monômero. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento, radiação ou através de um iniciador orgânico. Na polimerização em solução, o polímero é solubilizado em um solvente orgânico, no qual a argila também possa ser dispersa. Esse método é eficaz quando se trata de polímero em meio aquoso, mas torna-se desvantajoso à medida que a remoção de solvente do produto final requer gastos significativos de energia e equipamento. Na metodologia de fusão, a argila é misturada ao polímero em estado fundido por extrusão ou usando um misturador interno. Este é o método mais utilizado para a preparação de nanocompósitos com polímeros termoplásticos. A Tabela 2, a seguir, apresenta um breve resumo das principais vantagens e desvantagens de cada uma das técnicas utilizadas na confecção de nanocompósitos. ^[16]

Tabela 2 – Técnicas usadas na produção de nanocompósitos, suas vantagens e desvantagens.

Processo	Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Polimerização <i>in situ</i>	• Utilizado para polímeros pouco solúveis	• A esfoliação da argila é dependente do intumescimento e da difusão dos monômeros na região interlamelar • Oligômeros podem ser formados se a polimerização for incompleta • Introdução de partículas estranhas ao meio reacional	Nylon, epóxi, poliuretanas, poliestireno, poliéster insaturado, poli(tereftalato de etileno), polióxido de etileno
Em solução ou dispersão aquosa	• A utilização de meio aquoso, quando possível	• Uso de grande quantidade de solvente • A compatibilidade entre polímero, argila e o solvente é restrita a alguns casos	Látexes naturais e sintéticos, policaprolactona, acetato de celulose
Por fusão	• Não utiliza solvente • Custo de produção relativamente baixo • Pode ser utilizada em uma grande variedade de polímeros	• Baixa penetração do polímero nas galerias da argila • Utilização de grandes equipamentos para homogeneização (extrusão) • Degradação do substituinte orgânico devido à temperatura de fusão de alguns polímeros • Necessidade da incorporação de grupos polares na matriz polimérica, quando utilizado para polímeros apolares	Poliolefinas, poliamida, poli(tereftalato de etileno), poliestireno

(Fonte: BRAGANÇA F. C.; Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-ions e auto-adesão; Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas; 2008.)

A morfologia dos nanocompósitos com argila é dividida em duas classes: os intercalados e os esfoliados. Nos intercalados, as cadeias poliméricas estão presentes no espaço interlamelar, gerando uma morfologia de multi-camadas ordenadas, alternando-se camadas de polímero e argila em uma distância periódica de alguns nanômetros. Já nos nanocompósitos esfoliados, o número de entidades entre as lamelas é bem maior, a ponto de não haver mais um ordenamento lamelar definido.

Estes domínios podem coexistir em um mesmo nanocompósito polimérico. A Figura 14 traz um esquema de compósito e nanocompósito polímero com argila. ^[16]

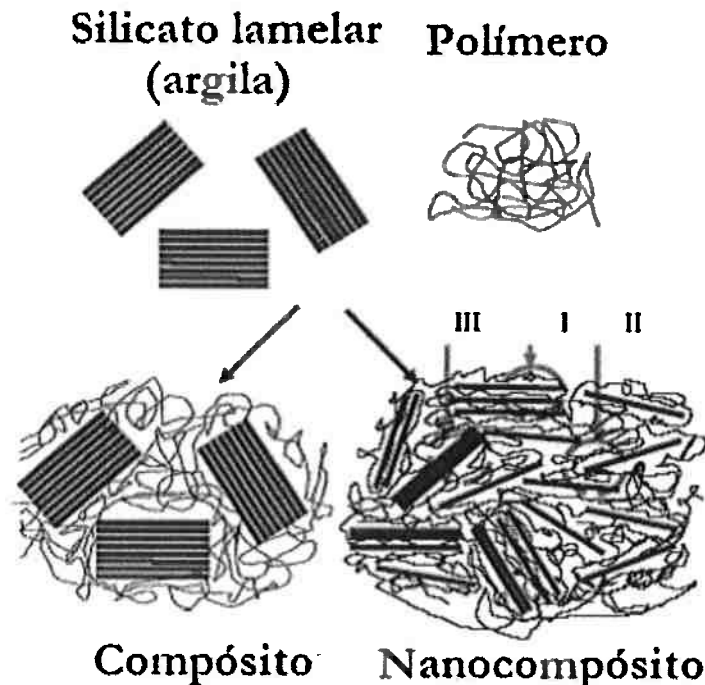


Figura 14 – Desenho esquemático comparativo de compósito e nanocompósito de matriz polimérica com dispersão de argila (I) morfologia intercalada, (II) morfologia esfoliada, (III) morfologia com aglomerados.

(Fonte: BRAGANÇA F. C.; Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto-adesão; Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas; 2008.)

No que diz respeito a materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, a inclusão de nanopartículas de argila organofílica tem apresentado grande importância, uma vez que aumentam a rigidez e a tenacidade da matriz, aumentando a compatibilidade entre esta fase e as fibras. Além disso, o uso das nanopartículas nesse contexto traz melhorias nas propriedades mecânicas, físicas e químicas, além de redução de peso e custo do material. ^[12]

Esse tema é alvo de estudo de dois artigos científicos: o primeiro, de Romina Ollier et al ^[17], publicado em 2013, aborda a obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliéster insaturado e bentonita. São analisados os efeitos de diferentes tratamentos químicos sobre a bentonita, bem como os efeitos do teor de argila nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira do material. O artigo sugere que as modificações na bentonita são capazes de trazer alterações benéficas ao material,

melhorando algumas a performance do nanocompósito. Essa melhora estaria ligada, também, ao grau de dispersão da argila na matriz polimérica.

O segundo artigo, de Mariola Jastrzebska et al ^[18], publicado em 2014, estuda o uso de montmorilonita como nanocarga em compósitos de poliéster contendo diferentes teores de resíduos de poliéster reforçado com vidro. No estudo é relatada uma dispersão incompleta da montmorilonita na matriz polimérica, mas produz um aumento na resistência a compressão do material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados no presente estudo foram:

- Preparo da argila organofílica: argila bentonítica verde-clara, proveniente da região de Campina Grande, Paraíba; carbonato de cálcio; cloreto de hexadeciltrimetilamônio (sal quaternário de amônio).
- Preparo da resina de poliéster: Resina de poliéster transparente comercial (Cristal) da marca Du Latex, com seu respectivo catalisador.
- Preparo das fibras de carauá: Fibras de carauá provenientes da região amazônica, fornecidas pelo Prof. Dr. Gilberto Garcia del Pino da Universidade do Estado do Amazonas; hidróxido de sódio.

3.2 Métodos

Os seguintes métodos foram utilizados para preparo dos materiais, confecção das amostras e ensaios de caracterização química, estrutural e mecânica.

3.2.1 Preparo da argila organofílica

O preparo da argila verde clara consiste fundamentalmente na realização da troca iônica de seus cátions de sódio por sal quaternário de amônio. Essa troca ocorre em solução aquosa. Para tanto, foi realizado o procedimento descrito a seguir.

A argila foi recebida já moída, porém com partículas em tamanho muito heterogêneo e grosseiro. Foi então peneirada através de uma peneira ABNT #200, obtendo-se partículas de tamanho máximo de 74 μm . Foram adicionados, aos poucos, 20g desta argila a um béquer contendo 480g de água "pura", destilada e

deionizada, sob agitação mecânica a 760 rpm. A agitação prosseguiu por mais 20 minutos.

Em seguida, foi adicionada aos poucos uma solução concentrada (0,2 g/ml) de Na_2CO_3 , com teor de 100 meq de carbonato de sódio/100 g de argila, ainda sob agitação mecânica a 760 rpm. Completa a adição, a mistura continuou sob agitação por mais 20 minutos.

Após repouso de 24 horas, foi adicionado, sob agitação mecânica de 760 rpm, o sal quaternário em solução aquosa de 50% em massa. A proporção utilizada foi de 100 meq/100g de argila. Após a adição do sal quaternário, a mistura assumiu um aspecto aerado e, então, foi deixada em repouso por 24h. Durante esse período, ocorreu separação entre a argila, aerada, e a solução aquosa (flotação). As duas partes foram então separadas e a argila foi lavada e filtrada a vácuo (-230 mmHg) com aproximadamente 4 litros de água purificada.

O produto deste processo, a argila organofílica, foi armazenado em estufa a 60 °C por cerca de 6 horas, a fim de eliminar a umidade. Posteriormente, foi armazenada em dessecador a vácuo até o momento de nova moagem. A nova moagem ocorreu inicialmente em processo manual, com uso de um almofariz de porcelana. Em seguida, foi utilizado moinho analítico Quimis, modelo Q298A21, mostrado na figura 15. O material resultante foi passado em peneira ABNT #270, atingindo granulometria final máxima de 53 μm .



Figura 15 – Moinho analítico Quimis Q2998A21, utilizado na moagem da argila organofílica
(Fonte: acervo pessoal)

3.2.2 Preparo das fibras de carauá

De acordo com o professor Gilberto Garcia del Pino ^[12], o uso das fibras de carauá como reforço em material polimérico exige que as mesmas sejam tratadas com solução de hidróxido de sódio, afim de aumentar rugosidade da superfície das fibras e, conseqüentemente, melhorar a adesão entre as duas fases. Os estudos do professor Del Pino sugerem que o tratamento ideal das fibras é de imersão em solução de 5% de NaOH durante 4 horas. Para estas condições, a tensão de ruptura a tração apresentou um valor máximo. Por este motivo, adotou-se tratamentos desta duração. O artigo, no entanto, apresenta micrografias apenas das fibras tradas com soluções de 2,5% e 5% de NaOH. Por este motivo e para efeito de comparação das estruturas das fibras, realizou-se no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo nova análise, em microscópio eletrônico de varredura, das fibras tratadas em diferentes concentrações de NaOH.

As fibras foram recebidas no laboratório já lavadas, secas e penteadas. Os tratamentos foram realizados com soluções de NaOH de concentrações de 2,5%, 5% e 10% em massa. A massa de solução preparada correspondeu a 10 vezes a massa de fibra a ser tratada. Após 4 horas em imersão, as fibras foram lavadas com água

destilada e secas em estufa a 60°C por 24 horas e, em seguida, em estufa a 90°C por mais 1 hora.

Em conjunto com Kon Bin Chong, graduando em Engenharia de Materiais pela Escola Politécnica da USP, realizou-se análise das fibras em microscópio eletrônico de varredura com e sem tratamentos, conforme as figuras 16, 17, 18 e 19. Nota-se que o aumento da concentração de NaOH até 5% favorece a separação das fibrilas do material, o que aumenta a adesão entre a fibra e a matriz polimérica. No entanto, para concentração de 10% de NaOH nota-se degradação da celulose na fibra, tornando-a inadequada. Assim, adotou-se como concentração ótima de NaOH o teor de 5% para tratamento das fibras de carauá.

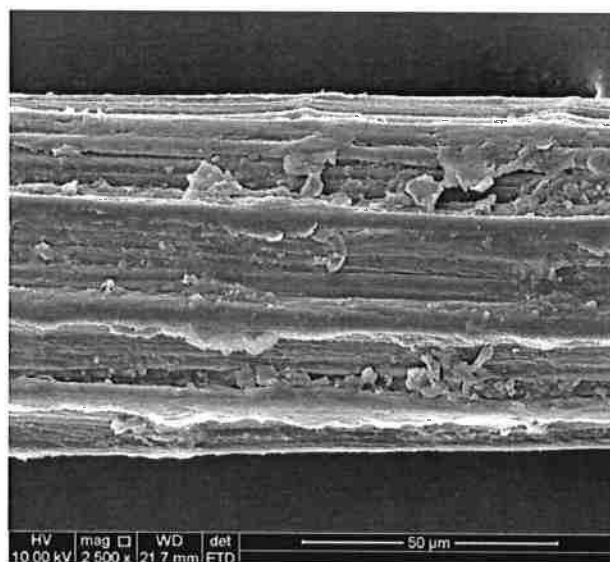


Figura 16 – Micrografia da fibra de carauá sem tratamento sob magnificação de 2500x.

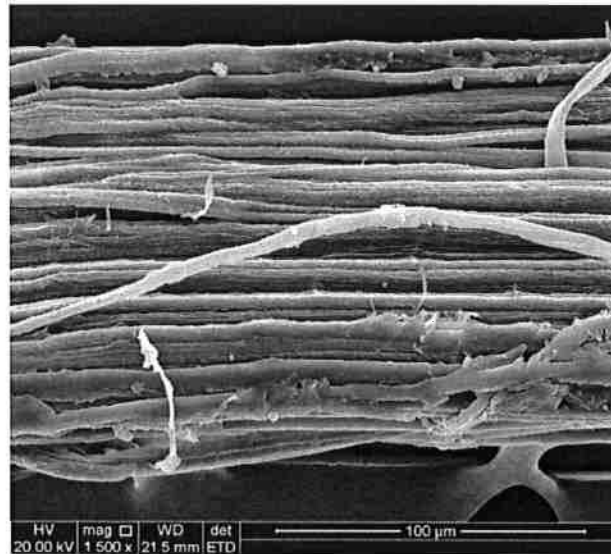


Figura 17 – Micrografia da fibra de carauá após tratamento com 2,5% de NaOH durante 4 horas, sob magnificação de 1500x.

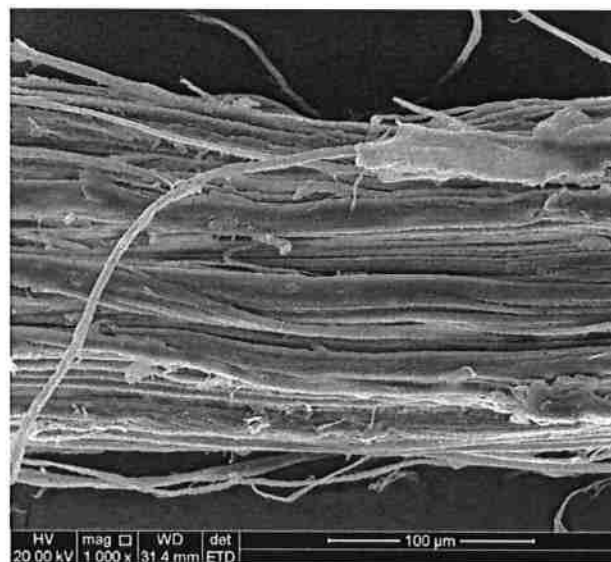


Figura 18 – Micrografia da fibra de carauá após tratamento com 5% de NaOH durante 4 horas, sob magnificação de 1000x.

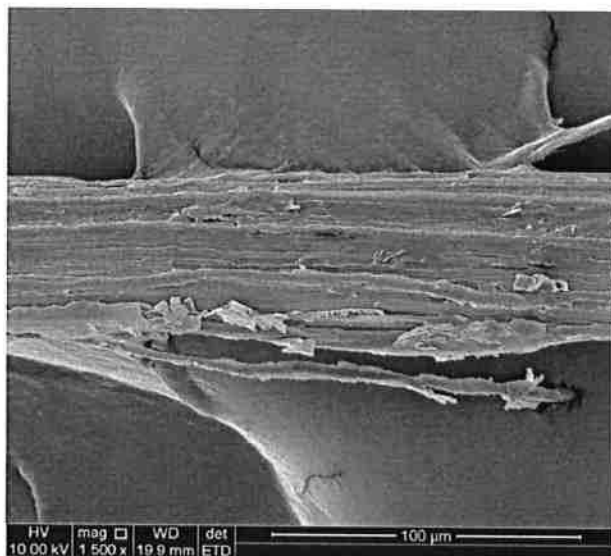


Figura 19 – Micrografia da fibra de carauá após tratamento com 10% de NaOH durante 4 horas, sob magnificação de 1500x.

As fibras foram utilizadas em sua forma longa para a confecção dos corpos de prova. Portanto, após tratamento e secagem, elas foram levemente separadas e alinhadas manualmente. Posteriormente, foram cortadas em comprimento próximo às dimensões dos moldes para os corpos de prova.

3.2.3 Preparo das amostras preliminares

As amostras preliminares tiveram como objetivo descobrir o máximo teor de argila organofílica a ser misturado na resina de poliéster, de forma a obter-se um material homogêneo. Para isso, foram confeccionadas amostras em copos descartáveis de polipropileno de 50 mL, com aproximadamente 25 g de resina e teor de argila organofílica iniciando em 3% em massa.

A argila foi adicionada à resina e agitada vigorosamente com bastão de vidro, afim de obter máximo espalhamento. Em seguida, a mistura descansou por cerca de 10 minutos, para que as bolhas presentes subissem à superfície e fossem eliminadas. Então foi adicionado o catalisador da resina, na proporção aproximada indicada pelo fabricante: 62 gotas para 100ml de resina, portanto 16 gotas por amostra. Cada amostra repousou por 24h após adição do catalisador, para garantir que ocorresse cura total da resina. A figura 20 mostra as amostras preliminares prontas.



Figura 20 – Amostras preliminares: teores de 3%, 4% e 5% de argila organofílica em resina de poliéster transparente.
(Fonte: acervo pessoal)

Cada amostra foi preparada separadamente, observando-se o resultado final a cada etapa. As amostras com teores de 3% e 4% de argila organofílica apresentaram espalhamento uniforme. A amostra com 5% de argila apresentou diferença de coloração entre sua superfície (mais clara) e o fundo (mais escuro), sugerindo uma tendência de sedimentação da argila. Além disso, uma análise visual mais cautelosa permitiu identificar pequenos clusters de argila não misturada.

Por estes motivos, os teores de argila igual ou superiores a 5% foram considerados inadequados e adotou-se o teor de 4% como ideal para a confecção dos corpos de prova.

3.2.4 Produção dos corpos de prova para ensaios mecânicos

Foram preparados corpos de prova com 4 composições diferentes, sendo 3 unidades para ensaios de tração, 3 para ensaios de flexão 3 pontos e 3 para ensaios de impacto Charpy, conforme a tabela 3.

O material utilizado como base para as comparações foi a resina de poliéster pura, correspondendo aos corpos de prova do tipo A. Os corpos de prova do tipo B, foram produzidos com o teor considerada ótima de argila organofílica, 4% em massa, conforme as amostras preliminares. Os corpos de prova do tipo C foram

confeccionados com 20% em volume de fibras de carauá, segundo orientação do professor Gilberto del Pino, correspondendo a 1,4 g de fibras para cada 10 ml de resina. Os corpos de prova do tipo D representam o real foco de estudo deste trabalho, sendo compostos por resina de poliéster, com 4% em massa de argila organofílica e 20% em volume de fibras de carauá.

Tabela 3 – Corpos de prova produzidos, divididos por tipo de ensaio e composição.

Composição	Tração	Flexão	Impacto
Tipo A (Resina de poliéster pura)	A _{T1}	A _{F1}	A _{I1}
	A _{T2}	A _{F2}	A _{I2}
	A _{T3}	A _{F3}	A _{I3}
Tipo B (Resina poliéster + 4% argila organofílica)	B _{T1}	B _{F1}	B _{I1}
	B _{T2}	B _{F2}	B _{I2}
	B _{T3}	B _{F3}	B _{I3}
Tipo C (Resina poliéster + 1,4g fibra de carauá)	C _{T1}	C _{F1}	C _{I1}
	C _{T2}	C _{F2}	C _{I2}
	C _{T3}	C _{F3}	C _{I3}
Tipo D (Resina poliéster + 4% argila organofílica + 1,4g fibra de carauá)	D _{T1}	D _{F1}	D _{I1}
	D _{T2}	D _{F2}	D _{I2}
	D _{T3}	D _{F3}	D _{I3}

A princípio cogitou-se a utilização de um molde metálico com macho para confecção dos corpos de prova. A hipótese foi posta em prática no preparo dos corpos de prova de tração, mas todos as amostras produzidas continham uma vasta quantidade de defeitos associados à falta de preenchimento da cavidade e formação de bolhas. Testou-se diversas possibilidades para solucionar o problema: redução na proporção de catalisador, agitação mais lenta e mais vigorosa da resina após adição do catalisador, aguardar o início da cura para colocação do macho sobre as cavidades do molde, tratamento da resina com vácuo para eliminar as bolhas e, por fim, troca do material do molde com eliminação do macho. A última opção foi a única que de fato trouxe melhoras suficientes para a qualidade dos corpos de prova.

Os corpos de prova de tração foram produzidos com base na norma ASTM D638-I, em molde de silicone com cavidade de dimensões totais aproximadas de 165 mm x 19 mm x 5,5 mm e capacidade para 10 mL de resina. Foram produzidos 3 corpos de

prova por batelada. Para confecção das amostras dos tipos A_T e B_T, de resina pura ou contendo apenas argila organofílica, as cavidades do molde foram preenchidas e deixadas em repouso, abertas ao ar, durante 24 horas. Para as amostras dos tipos C_T e D_T, contendo fibras, as cavidades foram preenchidas e, em seguida, cobertas por uma placa metálica, com o intuito de manter as fibras imersas e estiradas ao máximo no interior da resina.

Os corpos de prova de flexão e impacto foram produzidos com base na norma ASTM D790, também em molde de silicone e com cavidades de dimensões aproximadas de 127mm x 12,7 mm x 6 mm. De forma semelhante à produção dos corpos de tração, as amostras dos tipos C_F, C_I, D_F e D_I foram cobertas por uma placa de vidro durante todo o período de cura, enquanto que as amostras do tipo A_F, A_I, B_F e B_I passaram por este período abertas ao ar.

Passado o repouso de 24 horas e a cura completa da resina, todos os corpos de prova foram deixados durante 2 horas em estufa a 60°C, afim de finalizar o processo de cura eliminar o aspecto levemente pegajoso da superfície das amostras. As rebarbas foram eliminadas com tesoura, estilete e lixa 150. Por fim, as amostras foram etiquetadas para identificação. A figura 21 (a-d) mostram todos os corpos de prova depois de prontos.

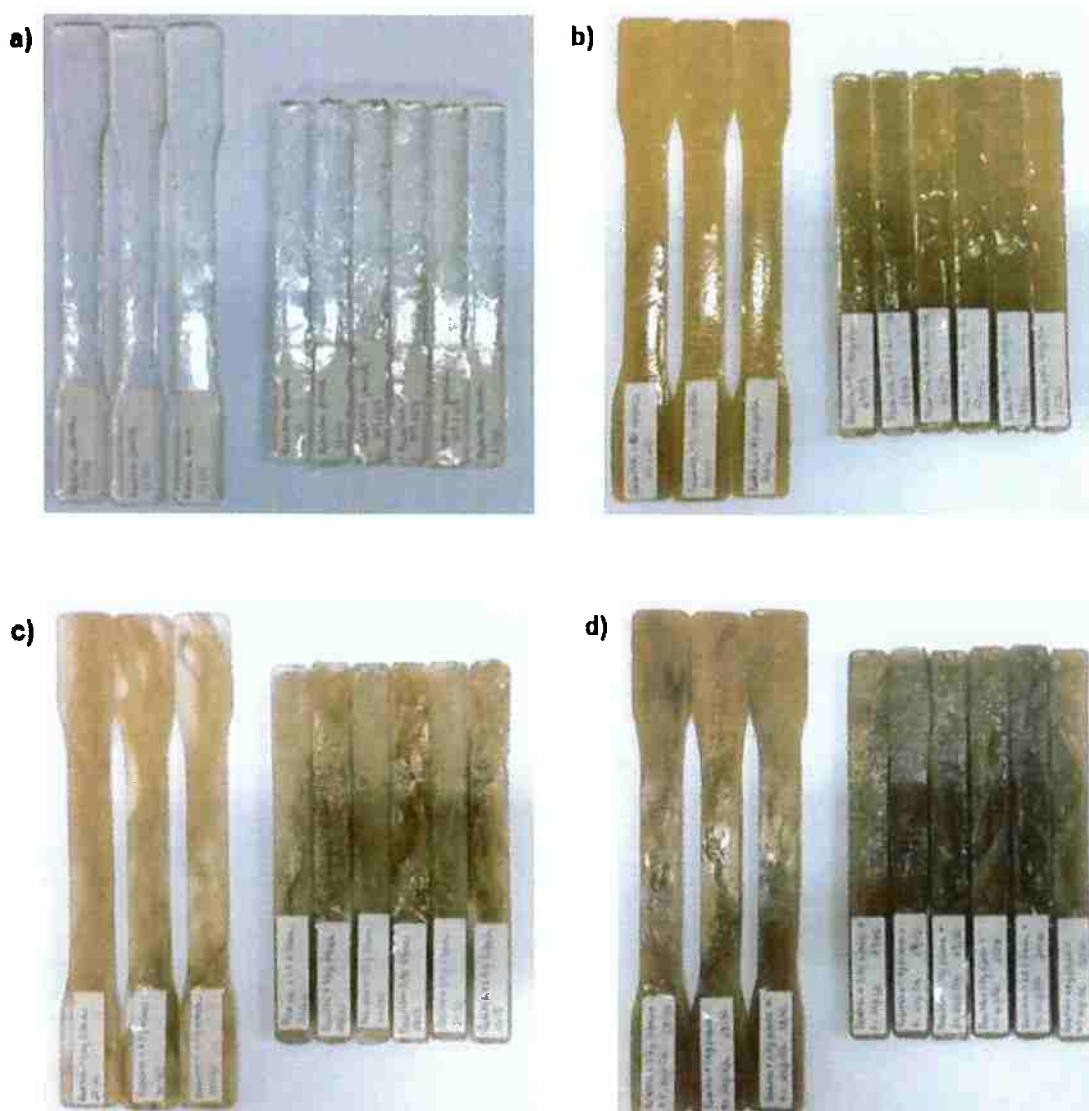


Figura 21 – Corpos de prova depois de prontos: **a)** resina pura (tipo A); **b)** resina com 4% em massa de argila organofílica (tipo B); **c)** resina com 20% em volume de fibra de carauá (tipo C); **d)** resina com 4% em massa de argila organofílica e 20% em volume de fibra de carauá (tipo D).
(Fonte: acervo pessoal)

3.2.5 Ensaio de flexão em três pontos

O ensaio de flexão em três pontos consiste em apoiar o corpo de prova sobre dois cutelos afastados por uma distância efetiva L pré-estabelecida. Exatamente na metade da distância entre estes dois pontos de apoio, é aplicada uma carga P crescente através de um terceiro cutelo, descendente, submetendo o corpo de prova a uma tensão de flexão. Durante todo o ensaio, o equipamento mede a deflexão do

corpo de prova por meio do deslocamento do cutelo móvel, até que o mesmo sofra ruptura, podendo ser esta uma trinca ou fratura total.

A ruptura do material ocorre devido ao tracionamento das fibras inferiores do corpo de prova (face apoiada sobre os cutelos), enquanto que as fibras da face superior se submetem a um esforço de compressão. O ensaio permite determinar o módulo de ruptura e o módulo de Young do material.

Os ensaios de flexão em três pontos foram realizados em todas as amostras das famílias A_F , B_F , C_F e D_F no Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, com uso de uma máquina de ensaio da marca Kratos, modelo KE com capacidade de 2000 kgf. A figura 22 mostra o equipamento em uso, durante o ensaio da amostra C_{F3} .



Figura 22 – Ensaio de flexão em três pontos realizado sobre o corpo de prova C_{F3} , composto de resina de poliéster e 20% em volume de fibras de carauá.
(Fonte: acervo pessoal)

Para os ensaios de flexão em três pontos realizados no presente estudo, foram empregados os seguintes parâmetros:

Temperatura ambiente: 25°C

Umidade relativa: 50%

Distância efetiva L : 70 mm

Pré-carga: 0,25 N

Velocidade de deslocamento: 3 mm/min

A partir dos dados obtidos ao longo dos ensaios, é possível extrair informações de Módulo de Ruptura, Módulo de elasticidade, máxima tensão sob flexão tensão de flexão na ruptura. As duas primeiras são calculadas são calculadas com as fórmulas a seguir, para um corpo de prova com seção transversal retangular [19]. As demais informações são obtidas graficamente no diagrama.

Módulo de ruptura, σ_{fu} :

$$\sigma_{fu} = \frac{3P_{máx}L}{2bd^2}$$

Módulo de elasticidade, E:

$$E_f = \frac{PL^3}{4bd^3y}$$

, onde P corresponde à carga aplicada em Newtons, L corresponde à distância entre os apoios, b corresponde à largura do corpo de prova em mm, d é a espessura do corpo de prova em mm e y é o deslocamento máximo do corpo de prova correspondente à carga P.

3.2.6 Ensaio de tração

O ensaio de tração consiste em aplicar uma carga uniaxial de tração variável a um corpo de prova, fixado ao equipamento por suas extremidades através de garras metálicas. A tensão de tração aplicada ao corpo de prova se deve ao afastamento vertical entre as garras que seguram o corpo de prova. O equipamento mede a variação de comprimento da peça conforme o aumento da carga aplicada, até que haja ruptura do material, que deve ocorrer na porção mais estreita do corpo de prova, denominada comprimento efetivo L da peça. O ensaio permite obter propriedades como módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência a tração e limite de ruptura.

Os ensaios de tração foram realizados em todas as amostras das famílias A_T, B_T, C_T e D_T no Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de

Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, com uso de uma máquina de ensaio da marca Kratos, modelo KE com capacidade de 2000 kgf. Apesar dos corpos de prova serem confeccionados em materiais de matriz polimérica, as garras utilizadas no equipamento eram específicas para ensaio de corpos de prova de aço, o que pode causar algumas distorções nos resultados. A figura 23 mostra o equipamento em operação durante o ensaio do corpo de prova A_{T2} .



Figura 23 – Ensaio de tração realizado sobre corpo de prova A_{T2} , composto de resina de poliéster pura.
(Fonte: acervo pessoal)

Para os ensaios de tração realizados no presente estudo, foram empregados os seguintes parâmetros:

Temperatura ambiente: 25°C

Umidade relativa: 50%

Distância efetiva L : 50 mm

Pré-carga: 1,40 N

Velocidade de deslocamento: 5 mm/min

O software acoplado à máquina de ensaio de tração gera dados de carga versus alongamento, a partir dos quais pode-se calcular os parâmetros de limite de ruptura (valor da tensão no momento da fratura) e módulo de elasticidade, dado por:

$$E_t = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \operatorname{tg} \alpha$$

, onde σ é a tensão em um ponto do regime elástico, ε é a deformação correspondente nesse ponto ($\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0}$) e α é o ângulo da reta que representa o regime elástico do material sob tração.

3.2.7 Ensaios de impacto Charpy

O ensaio de impacto Charpy consiste em atingir o corpo de prova, apoiado sobre um suporte na parte inferior do equipamento, com um pêndulo liberado de uma altura pré-estabelecida. A altura que o pêndulo atinge após acertar o corpo de prova em comparação com sua altura inicial oferece a energia absorvida pelo material durante o impacto. Trata-se de um ensaio bastante simples, rápido e barato.

O ensaio Charpy é utilizado para fins comparativos, uma vez que não são levadas em conta as dimensões dos corpos de prova. Portanto, é importante garantir que todos os corpos de prova a serem ensaiados tenham as mesmas medidas, sejam inseridos na máquina na mesma posição e estejam à mesma temperatura.

Os ensaios de impacto Charpy do presente estudo foram realizados sobre todos os corpos de prova das famílias A_I, B_I, C_I e D_I à temperatura ambiente de 25°C, no Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, em equipamento da marca Losenhausen. A figura 24 mostra o equipamento em funcionamento durante ensaio do corpo de prova D_{I1}.



Figura 24 - Ensaio de impacto realizado sobre corpo de prova D₁₁, composto de resina de poliéster, 4% em massa de argila organofílica e 20% em volume de fibras de carauá.
(Fonte: acervo pessoal)

3.2.8 Difractometria de raios X

A análise por difração de raios X permite identificar materiais sólidos através da caracterização de sua estrutura cristalina.

Os raios X são radiação eletromagnética com comprimento de onda λ entre 10^{-2} nm a 10 nm. O método de difratometria utiliza raios X com λ na faixa de 5×10^{-2} nm e 3×10^{-1} nm, pois são valores comparáveis com as distâncias interatômicas em sólidos. A análise se baseia no princípio de que quando um feixe de raios X incide sobre um átomo, o elétron mais externo oscila na mesma frequência dos elétrons do feixe incidente e, assim, transforma-se também em uma fonte de raios X. Assim, quando um feixe de raios X incide sobre um arranjo ordenado de átomos (plano atômico), os raios X difratados correspondem à soma de todas as ondas geradas por estas fontes atômicas (interferência construtiva).

Para que um feixe difratado por um plano atômico seja observado, é preciso que o ângulo θ entre o feixe incidente de raios X e o plano satisfaça a Lei de Bragg, garantindo que haja interferência construtiva. A lei de Bragg está descrita na equação a seguir, sendo n um número inteiro e d a distância perpendicular entre planos. [20]

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Assim, variando-se o ângulo de incidência do feixe de raios X sobre a amostra, cada vez que o mesmo encontrar um plano atômico, haverá difração.

A análise de difratometria de raio X utilizada no presente estudo consiste no chamado método do pó: a amostra é inserida no equipamento e atingida por um feixe de raios X proveniente do tubo gerador. O feixe difratado é detectado por um detector. A amostra e o detector se movimentam de forma sincronizada: quando a amostra rotaciona de um ângulo θ , o detector rotaciona de um ângulo 2θ .

A partir dos feixes detectados é gerado um gráfico de difratograma de raios X (intensidade em função do ângulo 2θ), que apresenta picos, os quais devem ser comparados com tabelas ou gráficos referentes a materiais já conhecidos. As posições dos picos indicam os planos cristalino, as intensidades indicam o tipo e posição dos átomos naquele plano e as larguras dos picos relacionam com o grau de cristalinidade do material.

No presente estudo foram realizadas análises por difratometria de raios X de quatro amostras, conforme descrição na tabela 4. Utilizou-se o difratômetro da marca Rigaku, modelo MiniFlex 300, pertencente ao Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa da Universidade de São Paulo (LAREX USP), apresentado na figura 25.

Tabela 4 – Amostras utilizadas nas análises de difratometria de raios X

Amostra	Composição	Forma da amostra	Varição de 2θ
1	Resina de poliéster	Fragmento do corpo de prova A _{T2}	3° a 90°
2	Argila organofílica	Argila organofílica em pó	3° a 90°
3	Fibra de carauá	Fibras de carauá (5%NaOH-4h), picadas com tesoura	3° a 50°
4	Resina de poliéster + argila organofílica + fibra de carauá	Fragmento do corpo de prova D _{T2}	3° a 90°



Figura 25 – Interior do difratômetro de raios X utilizado.
(Fonte: acervo pessoal)

3.2.9 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho tem como objetivo caracterizar materiais através da análise de ligações interatômicas existentes no material.

Os raios infravermelhos são definidos como a radiação eletromagnética com comprimento de onda no intervalo de $7,5 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ e $5 \times 10^1 \mu\text{m}$. As análises de espectroscopia normalmente utilizam números de onda variando entre 400 cm^{-1} e

4000 cm^{-1} . O método consiste em aplicar um feixe único de raios IV, de energia fixa e conhecida, diretamente sobre a amostra e medir a energia do feixe transmitido (transmitância) ou a diferença de energia entre os dois feixes (absorbância).

Em seu estado normal, as ligações interatômicas vibram de forma característica. Ao receberem energia através de um feixe de infravermelho, estas ligações podem absorver uma parcela de energia e alterar seu modo de vibração. Observando-se a ocorrência de absorção ou espalhamento da radiação, é possível identificar tipos de ligação e, conseqüentemente, grupos funcionais e até mesmo interações intermoleculares presentes na amostra. Cada tipo de ligação absorve radiação IV a diferentes comprimentos de onda, podendo um mesmo tipo de ligação absorver radiação de mais de um comprimento de onda diferente. [21]

O principal objetivo da espectroscopia no infravermelho neste estudo é avaliar as interações entre resina, argila e fibra no nanocompósito reforçado. Para isso, são analisados os espectrogramas dos materiais combinados e, em seguida, comparados com os espectrogramas das amostras puras. Alterações na largura, intensidade ou posição dos picos e bandas indicam interações entre as fases.

3.2.10 Estereomicroscópio

O estereomicroscópio ou lupa estereoscópica é um instrumento ótico, utilizado na análise de materiais com magnificações pequenas. É composto basicamente por duas lentes objetivas, um sistema de lentes pancráticas (de zoom) e um par de lentes oculares. Os raios de luz que atravessam cada uma das objetivas passam então pelas lentes pancráticas e chegam à lente ocular correspondente. As imagens observadas através das lentes oculares são levemente diferentes, devido à distância entre as lentes objetivas. O cérebro do observador, ao receber as duas imagens levemente distintas, é capaz de processá-las em uma única imagem, produzindo uma sensação de tridimensionalidade. No entanto, caso o estereomicroscópio esteja ligado a uma câmera fotográfica digital, apenas uma das imagens é transmitida, o que faz com que a micrografia perca o aspecto 3D. [22]

Neste estudo, utilizou-se um estereomicroscópio da marca Carl Zeiss, modelo STEMI-2000C, com poder de magnificação de 13 a 100x, presente no Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos (LMPSol), no Semi-Industrial da Universidade de São Paulo. O estereomicroscópio é acoplado a uma câmera digital da mesma marca, modelo AxioCam ERc5s. A figura 26 mostra os equipamentos acoplados



Figura 26 – Estereomicroscópio e câmera utilizados.
(Fonte: acervo pessoal)

Foram analisadas no estereomicroscópio as amostras B₁₂, B₁₃, C₁₂, C₁₃, D₁₂ e D₁₃. O principal objetivo das análises foi verificar a distribuição da argila organofílica e das fibras em meio à resina de poliéster. As estereomicrografias foram produzidas no computador com auxílio do software ZEN-2011.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de todos os ensaios e análises realizados no trabalho estão apresentados a seguir.

4.1 Ensaio de flexão em três pontos

Os ensaios de flexão em três pontos realizados com os corpos de prova da família A_F (resina pura) produziram as curvas de *carga x flecha* (deslocamento por flexão) apresentadas na figura 27. Nota-se que as amostras A_{F1} e A_{F3} apresentaram comportamento frágil, enquanto que a amostra A_{F2} apresentou certa ductilidade em seu comportamento.

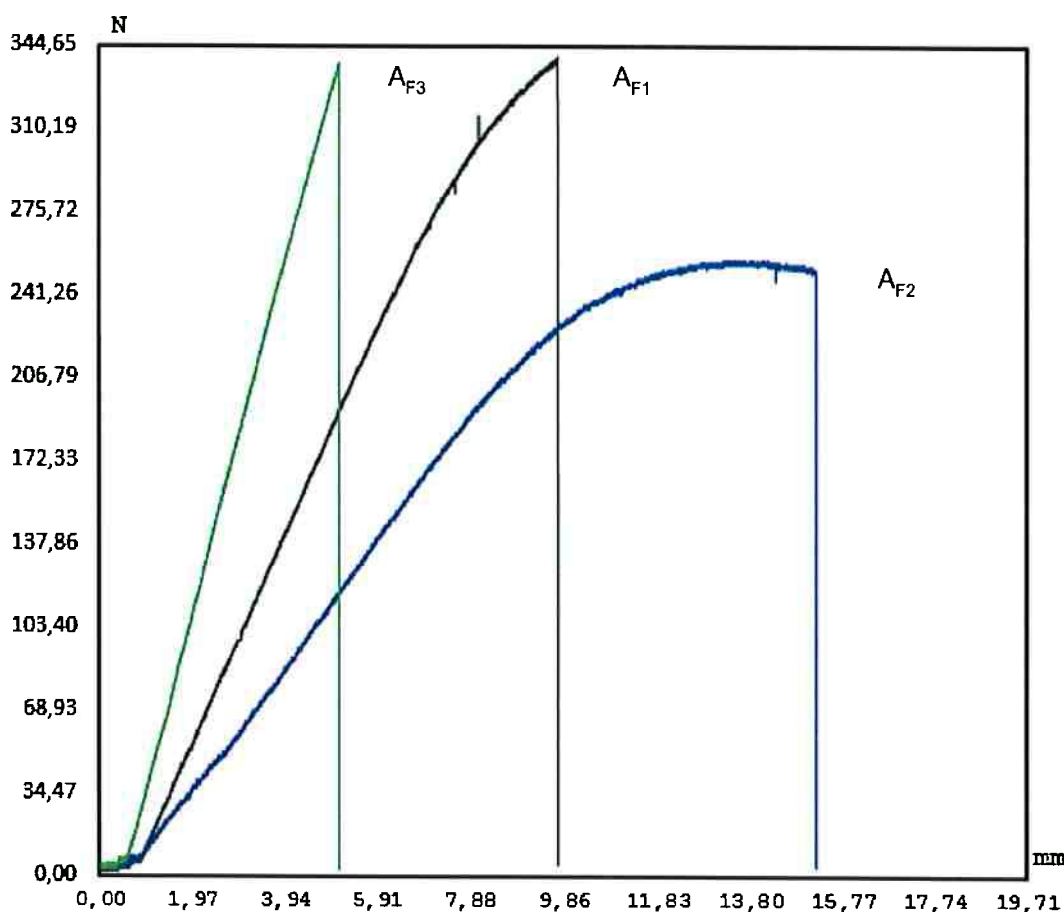


Figura 27- Curvas carga (N) x flecha (mm) obtidas em ensaio de flexão em três pontos para os corpos de prova A_{F1} , A_{F2} e A_{F3} , todos em resina pura.

Para cada uma das amostras calculou-se o Módulo de Ruptura e o Módulo de elasticidade utilizando as equações previamente descritas. Calculou-se também o limite de resistência e tensão de flexão na ruptura para cada corpo de prova. Os resultados encontram-se na tabela 5, junto com o valor médio de cada um destes parâmetros e seu desvio padrão.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos no ensaio de flexão em três pontos para amostras de resina de poliéster pura.

Amostra	Módulo de ruptura	Módulo de elasticidade	Limite de resistência à flexão	Tensão de flexão na ruptura
A _{F1}	1,3 MPa	20,3 MPa	4,9 MPa	4,8 MPa
A _{F2}	1,0 MPa	10,1 MPa	3,7 MPa	3,6 MPa
A _{F3}	1,3 MPa	38,5 MPa	4,8 MPa	4,8 MPa
Média	1,2 MPa	23,0 MPa	4,5 MPa	4,4 MPa
Desvio Padrão	0,2 MPa	14,4 MPa	0,7 MPa	0,7 MPa

Durante o ensaio, no momento da ruptura dos corpos de prova, os mesmos se fragmentaram em vários pedaços pequenos, conforme mostrado na figura 28.



Figura 28 – Corpos de prova A_{F1}, A_{F2} e A_{F3}, respectivamente, após ensaio de flexão em três pontos.

(Fonte: acervo pessoal)

Para os corpos de prova da família B_F (resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica) os ensaios de flexão em três pontos geraram as curvas representadas no gráfico da figura 29.

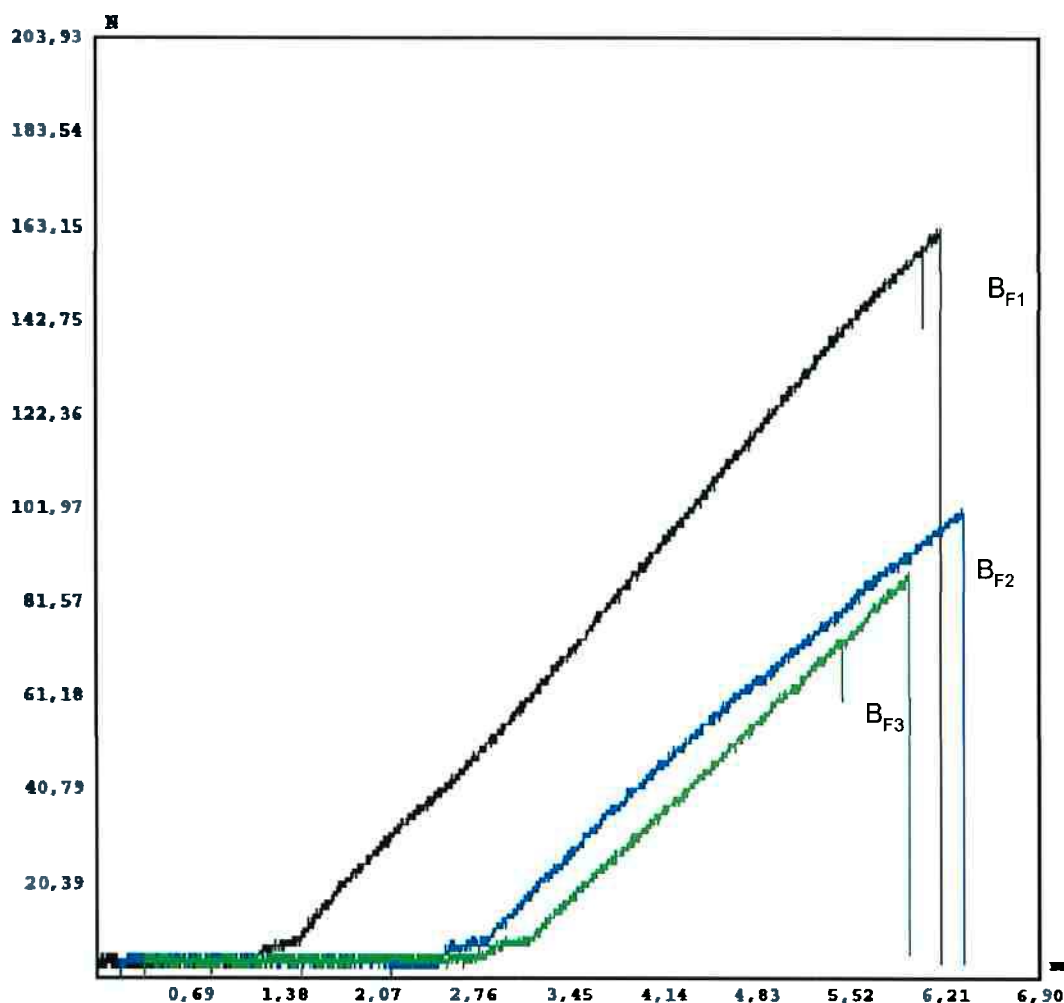


Figura 27- Curvas carga (N) x flecha (mm) obtidas em ensaio de flexão em três pontos para os corpos de prova B_{F1}, B_{F2} e B_{F3}, todos em resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica.

Uma primeira análise das curvas permite identificar que as amostras A_{F2} e A_{F3} tiveram comportamentos muito semelhantes, com valores próximos de módulo de elasticidade, apesar de apresentarem uma diferença perceptível quanto ao limite de resistência e máxima flecha. A amostra A_{F1} gerou uma curva também com formato triangular, semelhante às demais, porém com carga máxima muito maior que os demais corpos de prova. Os parâmetros obtidos através das curvas estão dispostos na tabela 6. Não houve deformação plástica em nenhum dos corpos de prova.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos no ensaio de flexão em três pontos para amostras de resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica.

Amostra	Módulo de Ruptura	Módulo de elasticidade	Limite de resistência à flexão	Tensão de flexão na ruptura
B _{F1}	0,6 MPa	15,3 MPa	2,3 MPa	2,3 MPa
B _{F2}	0,4 MPa	9,6 MPa	1,5 MPa	1,5 MPa
B _{F3}	0,2 MPa	9,1 MPa	1,3 MPa	1,3 MPa
Média	0,5 MPa	11,3 MPa	1,7 MPa	1,7 MPa
Desvio Padrão	0,2 MPa	3,4 MPa	0,6 MPa	0,6 MPa

A figura 28 mostra os corpos de prova B_F após a realização dos ensaios de flexão. É interessante notar que se formou um número consideravelmente menor de estilhaços e trincas em relação àqueles da família A_F.

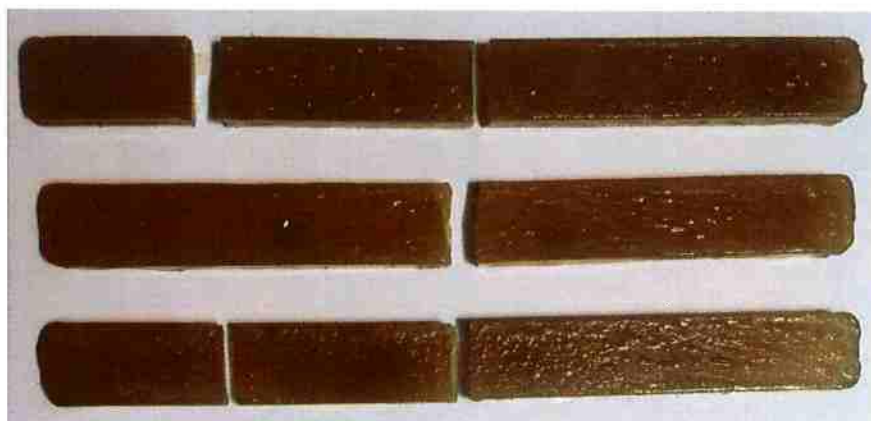


Figura 28 – Corpos de prova B_{F1}, B_{F2} e B_{F3}, respectivamente, após ensaio de flexão em três pontos.

(Fonte: acervo pessoal)

O ensaio de flexão em três pontos para os corpos de prova da família C_F (resina de poliéster + 20% em volume de fibras de carauá) produziu as curvas de carga x flecha presentes no gráfico da figura 29.

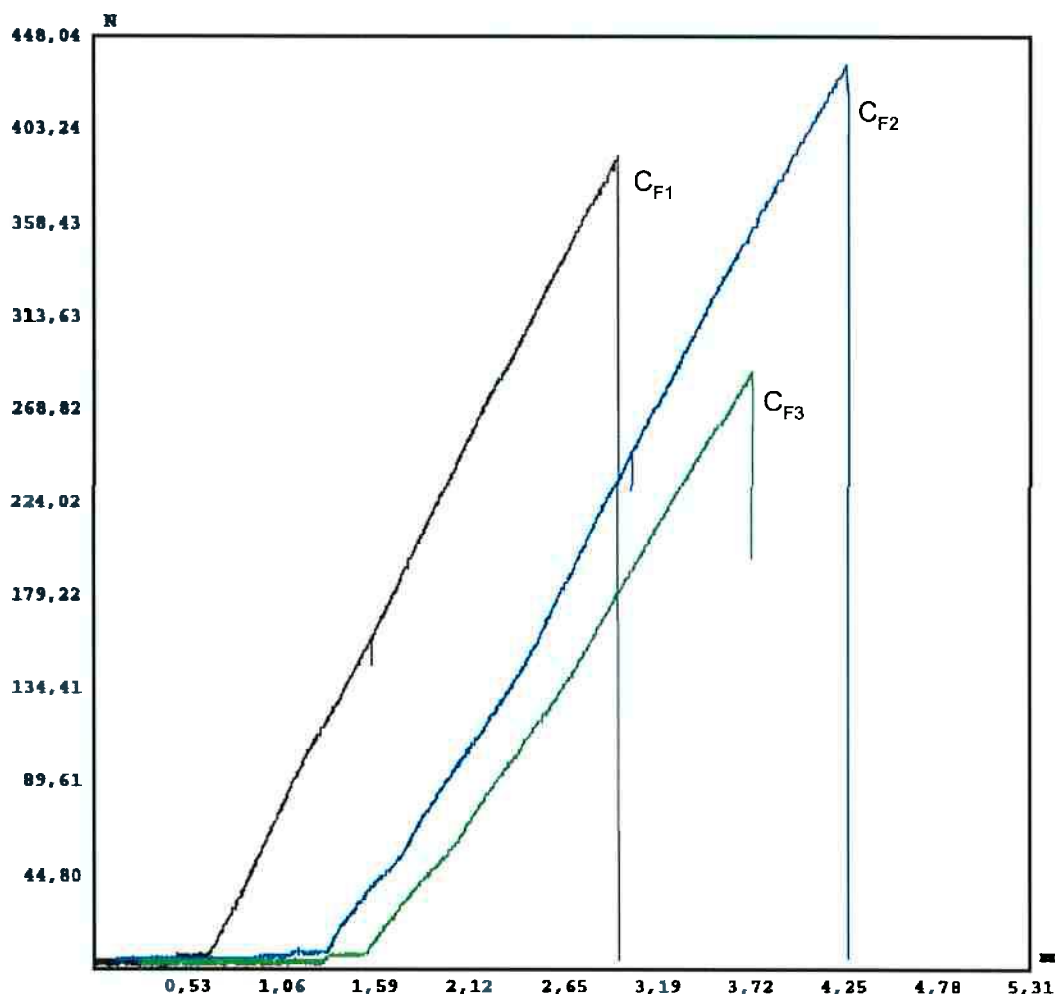


Figura 29- Curvas carga (N) x flecha (mm) obtidas em ensaio de flexão em três pontos para os corpos de prova C_{F1} , C_{F2} e C_{F3} , todos em resina de poliéster com 20% em volume de fibra de carauá.

Todos os corpos de prova ensaiados apresentaram comportamento frágil, fornecendo curvas no formato triangular. Os parâmetros calculados encontram-se na tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos no ensaio de flexão em três pontos para amostras de resina de poliéster com 20% em volume de fibras de carauá.

Amostra	Módulo de Ruptura	Módulo de elasticidade	Limite de resistência à flexão	Tensão de flexão na ruptura
C_{F1}	1,5 MPa	76,4 MPa	5,6 MPa	5,6 MPa
C_{F2}	1,7 MPa	61,0 MPa	6,2 MPa	6,0 MPa
C_{F3}	1,1 MPa	48,3 MPa	4,1 MPa	4,10 MPa
Média	1,5 MPa	61,9 MPa	5,3 MPa	5,2 MPa
Desvio Padrão	0,3 MPa	14,1 MPa	1,1 MPa	1,0 MPa

Os corpos de prova após os ensaios estão na figura 30. Os corpos C_{F1} e C_{F2} tiveram fratura total, separando-se em apenas duas partes. O corpo de prova C_{F3} , que

apresentou menores propriedades em relação aos outros da mesma família, não sofreu fratura completa: conforme indicado pelas setas pretas na figura 30, formou-se apenas uma trinca de uma extremidade a outra da peça, que se propagou até aproximadamente metade da espessura da mesma.



Figura 30 – Corpos de prova C_{F1} , C_{F2} e C_{F3} , respectivamente, após ensaio de flexão em três pontos.

(Fonte: acervo pessoal)

O ensaio de flexão em três pontos sobre os corpos de prova da família D_F (resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica e 20% em volume de fibras de carauá) forneceu as curvas de força x flecha apresentadas no gráfico da figura 31.

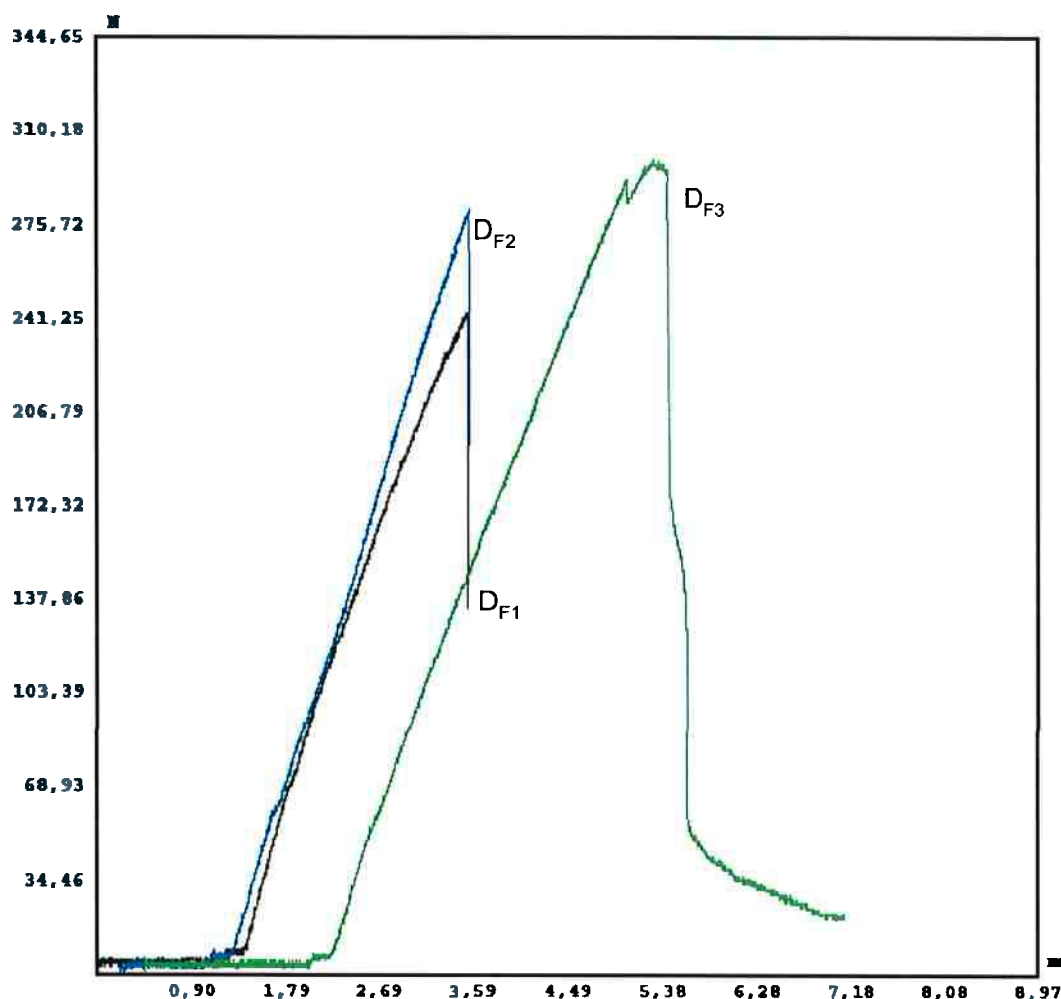


Figura 31- Curvas carga (N) x flecha (mm) obtidas em ensaio de flexão em três pontos para os corpos de prova D_{F1} , D_{F2} e D_{F3} , todos em resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica e 20% em volume de fibra de carauá.

As curvas D_{F1} e D_{F2} mostraram-se muito parecidas, apresentando valores próximos de flecha máxima, apesar de possuírem valores distintos de tensão na ruptura. A curva referente ao corpo de prova D_{F3} apresenta um formato diferente, com dois picos. Os parâmetros obtidos encontram-se na tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos no ensaio de flexão em três pontos para amostras de resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica e 20% em volume de fibras de carauá.

Amostra	Módulo de Ruptura	Módulo de elasticidade	Limite de resistência à flexão	Tensão de flexão na ruptura
D_{F1}	1,0 MPa	39,7 MPa	3,5 MPa	3,5 MPa
D_{F2}	1,1 MPa	45,5 MPa	4,0 MPa	4,0 MPa
D_{F3}	1,2 MPa	32,2 MPa	4,3 MPa	4,2 MPa
Média	1,1 MPa	39,1 MPa	3,9 MPa	3,9 MPa
Desvio Padrão	0,1 MPa	6,7 MPa	0,4 MPa	0,4 MPa

A figura 31 mostra os corpos de prova da família D_F após os ensaios de flexão. É possível observar que nenhum dos corpos sofreu fratura por completo. A amostra D_{F1} apresentou apenas uma trinca (indicada pelas setas pretas), de uma borda à outra de sua superfície, com propagação até cerca de 50% (2,7 mm) de sua espessura, mas sem qualquer separação entre as partes. A amostra D_{F2} apresentou uma trinca (indicada pelas setas azuis) em toda a espessura da peça, mas que se propagou até aproximadamente 86% de sua largura (11 mm). Também não se observou separação entre as partes.

O corpo de prova D_{F3} , por sua vez, apresentou uma trinca (indicada pelas setas vermelhas) de uma borda a outra da superfície, com propagação até cerca de 70% (10mm) de sua espessura. O último ensaio foi capaz de produzir uma pequena separação entre as partes do corpo de prova, apenas na região próxima à sua superfície. Essa observação, aliada à existência de dois picos na curva de carga x flecha da amostra, sugere a hipótese de que o ensaio possa ter causado a fratura da matriz nanocompósito de resina e argila, mas o reforço das fibras impediu que as partes se separassem por completo.

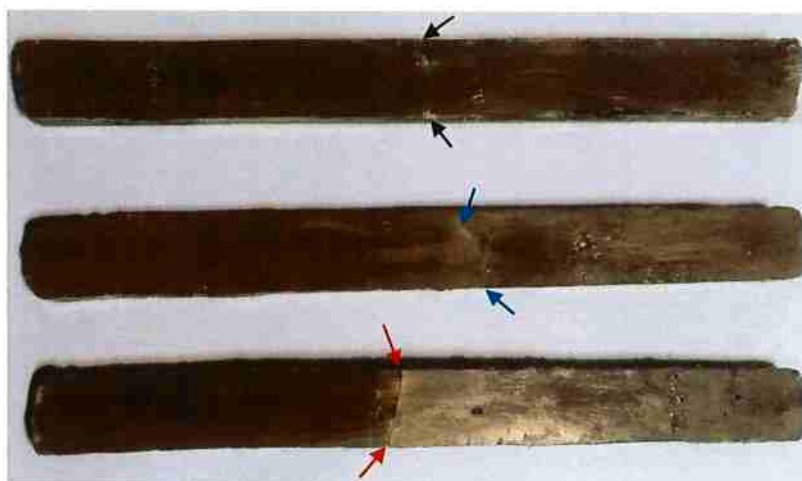


Figura 32 – Corpos de prova D_{F1} , D_{F2} e D_{F3} , respectivamente, após ensaio de flexão em três pontos.
(Fonte: acervo pessoal)

Os valores médios de módulo de ruptura, módulo de elasticidade, limite de resistência a flexão e tensão de flexão na ruptura estão reunidos na tabela 9, para comparação.

Tabela 9 – Valores médios dos parâmetros obtidos nos ensaios de flexão em três pontos dos corpos de prova das famílias A_F, B_F, C_F e D_F.

Família de amostra	Módulo de Ruptura	Módulo de elasticidade	Limite de resistência à flexão	Tensão de flexão na ruptura
A _F	1,2 MPa	23,0 MPa	4,5 MPa	4,4 MPa
B _F	0,5 MPa	11,3 MPa	1,7 MPa	1,7 MPa
C _F	1,5 MPa	61,9 MPa	5,3 MPa	5,2 MPa
D _F	1,1 MPa	39,1 MPa	3,9 MPa	3,9 MPa

Analizando e comparando os resultados na tabela 9, pode-se concluir que o uso das fibras longas de carauá levam a um aumento geral dos parâmetros mecânicos do material sob esforços de flexão. Os corpos de prova C_F (resina de poliéster e fibras de carauá) apresentaram um aumento de 18,9% no módulo de ruptura e de 169,4% no módulo de elasticidade em relação aos corpos de prova A_F (resina de poliéster pura). Isso significa que o uso das fibras confere maior resistência e rigidez ao material

Por outro lado, a adição de argila organofílica à resina de poliéster causa, de forma geral, um abaixamento dos parâmetros investigados: comparando-se os módulos de ruptura e elasticidade das famílias A_F e B_F (resina de poliéster e 4% em massa de argila organofílica), é possível notar uma redução de 62,3% no módulo de ruptura e de 50,6% no módulo de elasticidade, ou seja, o material torna-se mais flexível, porém menos resistente. Esse resultado é compatível com os ensaios realizados por Ollier ^[17], os quais também sugeriram uma redução da resistência do material perante a adição de argila organofílica na matriz de poliéster.

A adição das nanopartículas de argila organofílica e das fibras longas de carauá combinadas trouxe uma redução de 12,3% no módulo de ruptura (efeito predominante da argila) e um aumento de 70,3% do módulo de elasticidade (efeito predominante das fibras) em relação à resina de poliéster pura. Essa combinação, portanto, tornou o material menos resistente e mais rígido.

Sendo o foco deste estudo o nanocompósito de poliéster/argila organofílica reforçado com fibras de carauá, pode-se dizer que a argila agrega como principais vantagens a redução do custo do material e a diminuição do número de estilhaços quando o mesmo fratura sob esforço de flexão. Já as fibras de carauá, trazem como

principais vantagens o aumento de rigidez do material e, também, a redução do número de estilhaços quando o mesmo sofre fratura sob flexão.

4.2 Ensaio de tração

Os corpos de prova da família A_T , em resina de poliéster pura, produziram as curvas de carga x alongamento apresentadas na figura 33. Todas apresentaram formato triangular, indicando a ocorrência apenas de deformação elástica.

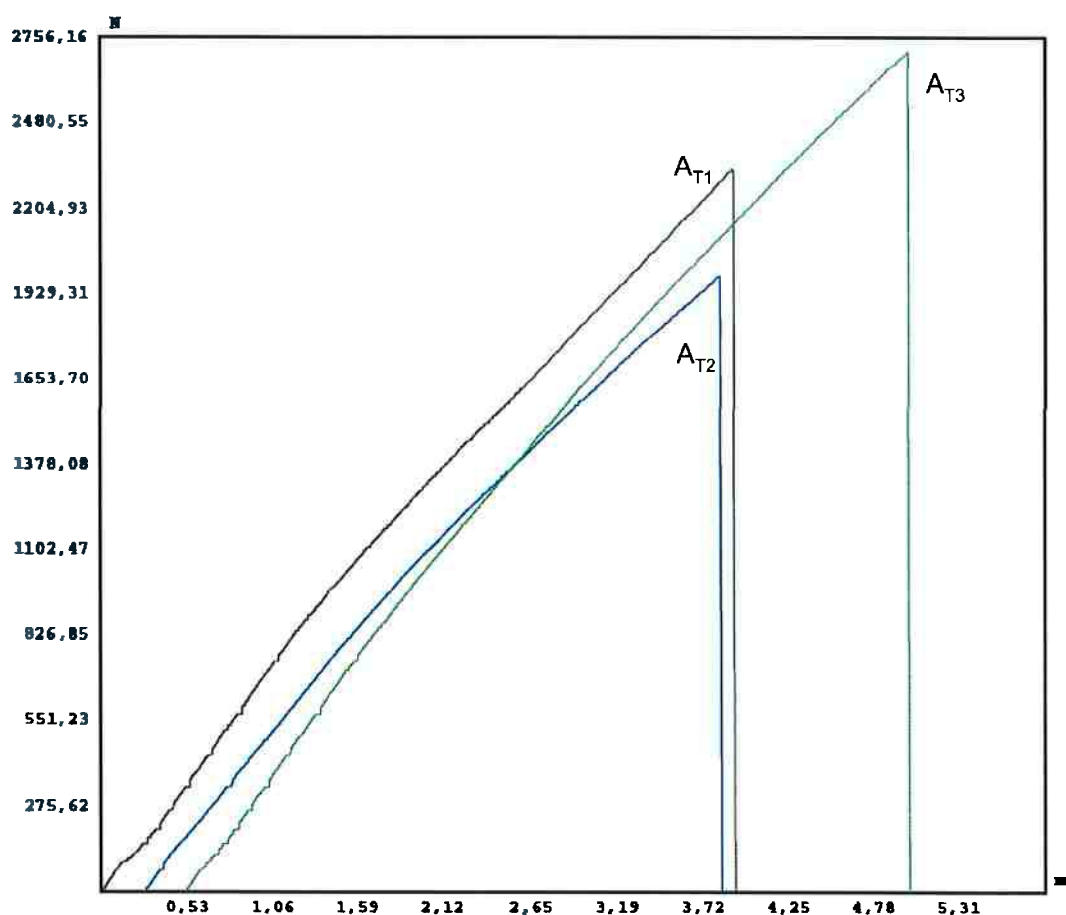


Figura 33- Curvas carga (N) x alongamento (mm) obtidas em ensaio de tração para os corpos de prova A_{T1} , A_{T2} e A_{T3} , todos em resina de poliéster pura.

Os valores de módulo de elasticidade e limite de ruptura calculados a partir do diagrama estão dispostos na tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos no ensaio de tração para amostras de resina de poliéster pura.

Amostra	Limite de ruptura	Módulo de elasticidade
A _{F1}	51,2 MPa	653,6 MPa
A _{F2}	43,7 MPa	611,3 MPa
A _{F3}	59,6 MPa	665,1 MPa
Média	51,5 MPa	643,3 MPa
Desvio Padrão	8,0 MPa	28,4 MPa

Os corpos de prova ensaiados estão apresentados na figura 34. Nota-se a ocorrência de fratura em mais de um ponto em todos os corpos de prova.

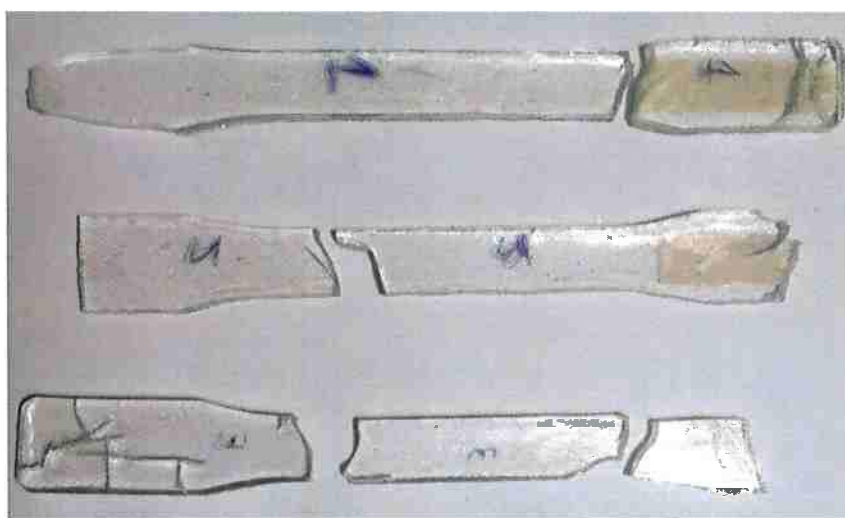


Figura 34 - Corpos de prova A_{T1}, A_{T2} e A_{T3}, respectivamente, após ensaio de tração.
(Fonte: acervo pessoal)

Os ensaios de tração das amostras da família B_T produziram apenas uma curva útil, conforme gráfico da figura 35: os corpos de prova B_{T1} e B_{T2} sofreram fratura na região das garras, portanto fora do comprimento útil. Por este motivo, esses dados foram descartados e considerou-se apenas a curva referente ao ensaio do corpo de prova B_{T3} para cálculo dos parâmetros dispostos na tabela 11.

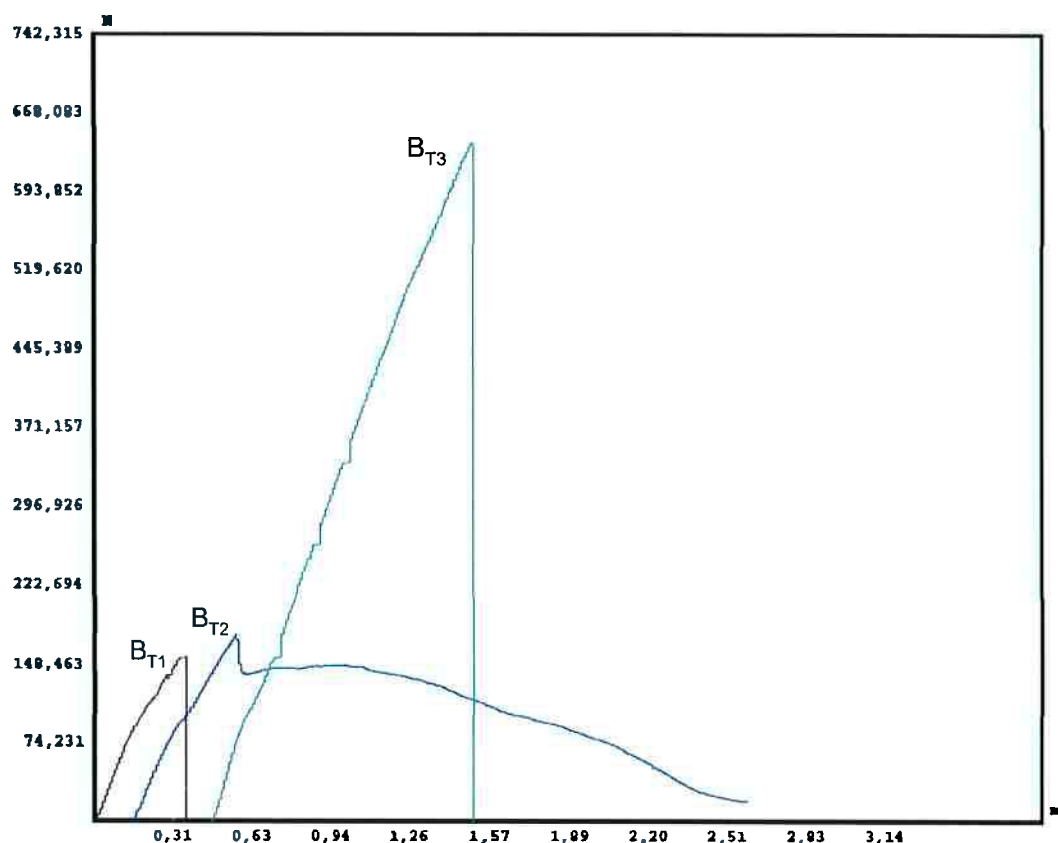


Figura 35- Curvas carga (N) x alongamento (mm) obtidas em ensaio de tração para os corpos de prova B_{T1}, B_{T2} e B_{T3}, todos em resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica.

Tabela 11 – Parâmetros obtidos no ensaio de tração para amostra de resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica.

Amostra	Limite de ruptura	Módulo de elasticidade
B _{T3}	16,4 MPa	787,6 MPa

Os corpos de prova após o ensaio aparecem na figura 36, sendo possível observar as fraturas dos corpos B_{T1} e B_{T2} na região das garras, o que justifica o descarte desses resultados.



Figura 36 - Corpos de prova B_{T1} , B_{T2} e B_{T3} , respectivamente, após ensaio de tração.
(Fonte: acervo pessoal)

Os ensaios das amostras da família C_T também produziram apenas uma curva útil de carga x alongamento, correspondente ao corpo de prova C_{T3} , conforme indicado na figura 37.

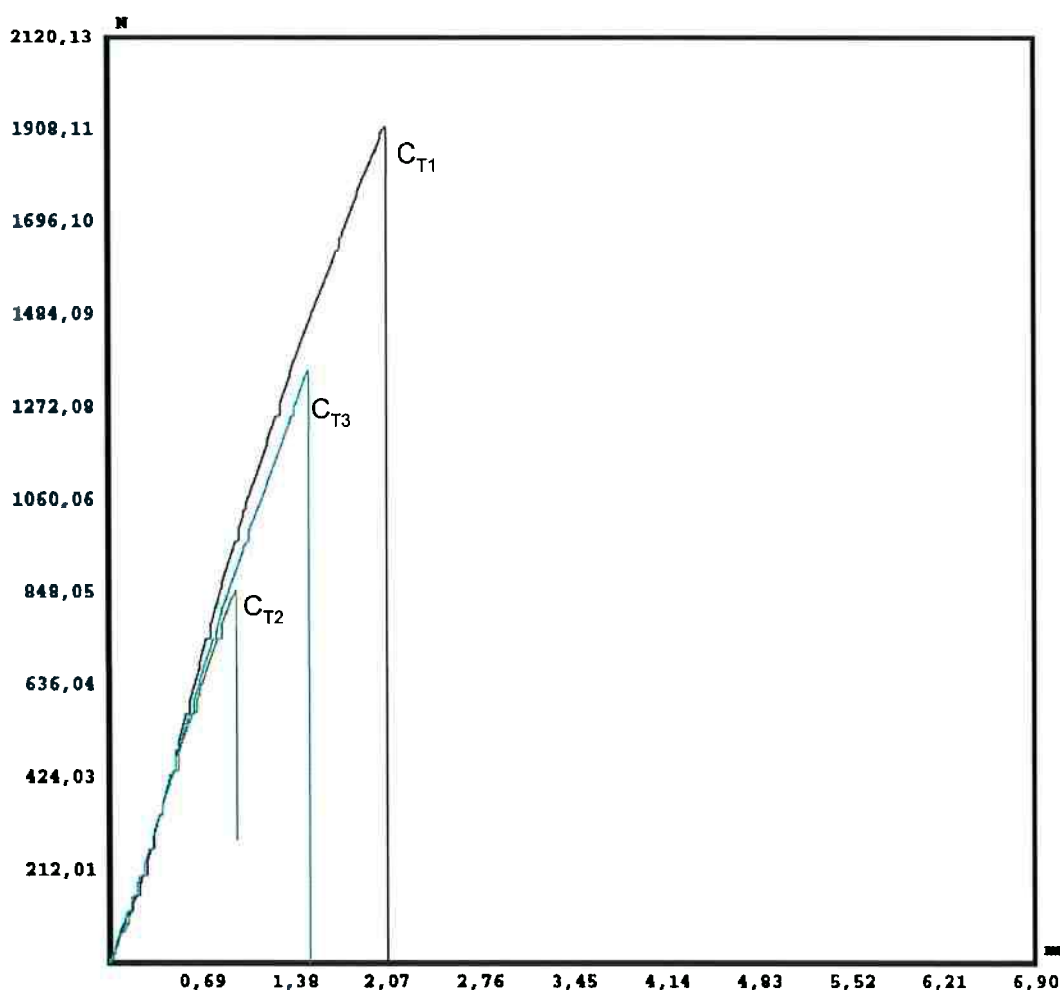


Figura 37- Curvas carga (N) x alongamento (mm) obtidas em ensaio de tração para os corpos de prova C_{T1} , C_{T2} e C_{T3} , todos em resina de poliéster com 20% em volume de fibras de carauá.

Os parâmetros calculados encontram-se na tabela 12. Os demais corpos de prova sofreram fratura na região das garras e, portanto, tiveram seus resultados descartados.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos no ensaio de tração para amostra de resina de poliéster com 20% em volume de fibras de carauá.

Amostra	Limite de ruptura	Módulo de elasticidade
C _{T3}	23,2 MPa	778,4 MPa



Figura 38 - Corpos de prova C_{T1}, C_{T2} e C_{T3}, respectivamente, após ensaio de tração.
(Fonte: acervo pessoal)

As amostras da família D_T produziram duas curvas úteis, uma vez que o corpo de prova D_{T2} sofreu fratura na região das garras e, portanto, foi desconsiderado na obtenção e análise de parâmetros. As curvas geradas encontram-se na figura 39.

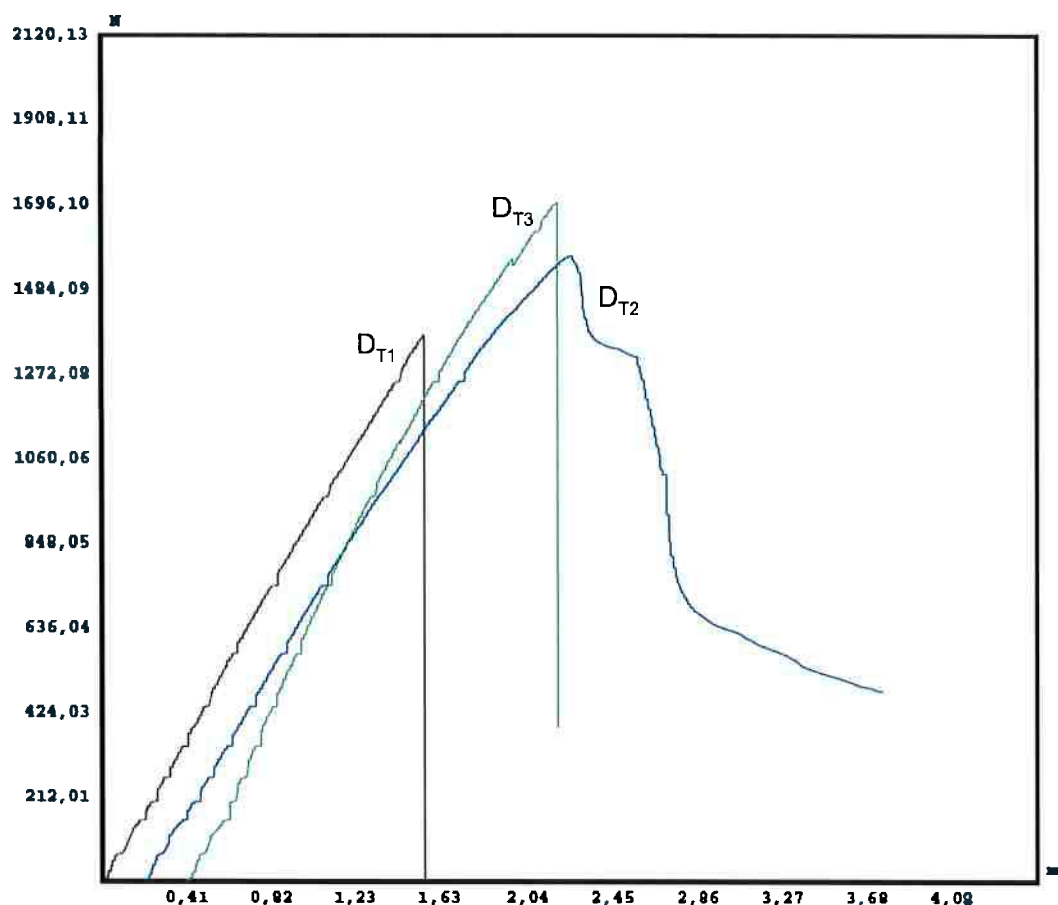


Figura 39- Curvas carga (N) x alongamento (mm) obtidas em ensaio de tração para os corpos de prova D_{T1} , D_{T2} e D_{T3} , todos em resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica e 20% em volume de fibras de carauá.

Os parâmetros calculados a partir das curvas úteis estão dispostos na tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros obtidos no ensaio de tração para amostra de resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica e 20% em volume de fibras de carauá.

Amostra	Limite de ruptura	Módulo de elasticidade
D_{T1}	23,4 MPa	745,4 MPa
D_{T3}	29,1 MPa	817,6 MPa
Média	26,3 MPa	781,5 MPa
Desvio Padrão	4,0 MPa	51,0 MPa

A figura 38 traz os corpos de prova da família D_T após os ensaios de tração, evidenciando que o corpo D_{T2} sofreu fratura fora de seu comprimento útil, causando o descarte da amostra.



Figura 40 - Corpos de prova DT₁, DT₂ e DT₃, respectivamente, após ensaio de tração.
(Fonte: acervo pessoal)

Os valores médios dos parâmetros calculados com base nos ensaios de tração estão apresentados na tabela 14, com finalidade comparativa.

Tabela 14 – Valores médios dos parâmetros obtidos nos ensaios de tração dos corpos de prova das famílias A_T, B_T, C_T e D_T.

Família de amostra	Limite de ruptura	Módulo de elasticidade
A _T	51,5 MPa	643,3 MPa
B _T	16,4 MPa	787,6 MPa
C _T	23,2 MPa	778,4 MPa
D _T	26,3 MPa	781,5 MPa

Para ensaios de tração, os parâmetros apresentados na tabela 14 sugerem que a utilização de fibras longas de carauá (família C_T) causam uma redução de aproximadamente 54,9% no limite de ruptura e um aumento de 22,4% no módulo de elasticidade. Os resultados da família de amostras B_T indicam que a adição de argila organofílica à resina de poliéster causa uma redução de 68,2% no limite de ruptura e um aumento de 21% no módulo de elasticidade. A combinação de argila organofílica e fibras de carauá nos corpos de prova da família D_T conferiram uma redução de 49% no limite de resistência e um aumento de 21,5% no módulo de elasticidade.

Os parâmetros obtidos sugerem que a adição de argila organofílica e de fibras de carauá longas (concomitantemente ou não) causam aumento do módulo de elasticidade e redução do limite de ruptura. Essas informações, no entanto, não condizem com aquelas apresentadas no artigo do Professor Gilberto del Pino.^[12] Este

último estudo sugere que o limite de ruptura do material submetido a esforços de tração aumente, tanto com o uso de fibras de carauá, quanto com argila organofílica.

Dada a divergência entre os resultados esperados e obtidos, a necessidade de descarte de 5 das 12 curvas geradas e a inadequação do equipamento para ensaio de materiais de matriz polimérica, optou-se por desconsiderar os parâmetros obtidos nos ensaios de tração.

4.3 Ensaios de impacto Charpy

Os ensaios de impacto Charpy realizados nos corpos de prova da família A_i produziram os resultados apresentados na tabela 15. Os fragmentos dos corpos de prova estão identificados na figura 41. Nota-se que as amostras sofreram fratura em mais de um ponto, gerando vários fragmentos.

Tabela 15 – Energias de impacto obtidas durante ensaio de impacto Charpy para corpos de prova de resina de poliéster pura.

Amostra	Energia de impacto
A _{i1}	1,2 ± 0,5 J
A _{i2}	1,2 ± 0,5 J
A _{i3}	1,1 ± 0,5 J
Média	1,2 ± 0,29 J



Figura 41 - Corpos de prova A_{i1}, A_{i2} e A_{i3}, respectivamente, após ensaio de impacto Charpy.
(Fonte: acervo pessoal)

Os dados referentes aos três ensaios de impacto Charpy nos corpos de prova da família B_i estão dispostos na tabela 16. A figura 42 mostra os fragmentos das amostras

após os ensaios. Assim como nas amostras da família A₁, houve fratura em diferentes pontos, gerando vários fragmentos.

Tabela 16 – Energias de impacto e obtidas durante ensaio de impacto Charpy para corpos de prova de resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica

Amostra	Energia de impacto
B ₁₁	1,1 ± 0,5 J
B ₁₂	1,1 ± 0,5 J
B ₁₃	1,0 ± 0,5 J
Média	1,1 ± 0,29 J



Figura 42 - Corpos de prova B₁₁, B₁₂ e B₁₃, respectivamente, após ensaio de impacto Charpy. (Fonte: acervo pessoal)

Os ensaios de impacto realizados nas amostras da família C₁ (resina de poliéster com 20% em volume de fibras de carauá) produziram os resultados apresentados na tabela 17. A figura 43 apresenta os corpos de prova após os ensaios. Observa-se que houve apenas um ponto de fratura em cada corpo, correspondente ao local em que os mesmos foram atingidos pelo pêndulo da máquina de ensaio.

Tabela 17 – Energias de impacto obtidas durante ensaio de impacto Charpy para corpos de prova de resina de poliéster com 20% em volume de fibras de carauá.

Amostra	Energia de impacto
C ₁₁	2,4 ± 0,5 J
C ₁₂	2,6 ± 0,5 J
C ₁₃	2,7 ± 0,5 J
Média	2,6 ± 0,29 J



Figura 43 - Corpos de prova C₁₁, C₁₂ e C₁₃, respectivamente, após ensaio de impacto Charpy.
(Fonte: acervo pessoal)

As amostras da família D_i produziram os resultados de impacto dispostos na tabela 18. Os fragmentos gerados pelo ensaio estão dispostos na figura 44. Assim como os corpos de prova da família C_i, houve apenas um ponto de fratura em cada, separando-os em apenas dois fragmentos.

Tabela 18 – Energias de impacto obtidas durante ensaio de impacto Charpy para corpos de prova de resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica e 20% em volume de fibras de carauá.

Amostra	Energia de impacto
D ₁₁	2,2 ± 0,5 J
D ₁₂	2,2 ± 0,5 J
D ₁₃	2,1 ± 0,5 J
Média	2,2 ± 0,29 J



Figura 44 - Corpos de prova D₁₁, D₁₂ e D₁₃, respectivamente, após ensaio de impacto Charpy.
(Fonte: acervo pessoal)

Os valores médios de energia de impacto para os corpos de prova de cada família são apresentados na tabela 19, para fins comparativos.

Tabela 19 – Valores médios de energia de impacto para todas as famílias de amostra

Amostra	Energia de impacto
A _I	1,2 ± 0,29 J
B _I	1,1 ± 0,29 J
C _I	2,6 ± 0,29 J
D _I	2,2 ± 0,29 J

Os valores médios obtidos para as diferentes composições ensaiadas sugerem que, em relação à resina de poliéster pura, a adição de argila organofílica torna o material menos resistente ao impacto, visto que causa uma redução de cerca de 8,3% na energia absorvida. Por outro lado, o uso de fibras de carauá promoveu uma elevação da resistência ao impacto, indicado por um aumento de 116,6% no valor da energia absorvida durante o ensaio. O uso de argila organofílica e fibras de carauá combinadas traz um aumento de 83,3%.

Os resultados obtidos nesses ensaios são compatíveis com aqueles obtidos nos ensaios de flexão. Eles também sugerem que o uso de argila organofílica traz como principal vantagem a redução do custo do material, uma vez que a argila é mais barata que a resina, apesar tornar o material menos resistente. O uso das fibras de carauá traz como principais vantagens um aumento significativo da resistência do material ao impacto e a redução da quantidade de fragmentos gerados após impacto: o material não estilhaça, sofre fratura em um único ponto.

4.4 Difratometria de raios X

As análises de difratometria de raios X realizadas geraram curvas de raios X apresentados nas figuras 45 a 48. Neste trabalho, as análises de DRX têm função comparativa, visando verificar a esfoliação dos componentes no material compósito. O gráfico da figura 45, que corresponde à resina de poliéster, apresenta dois picos nítidos, em $2\theta = 20^\circ$ e $2\theta = 43^\circ$.

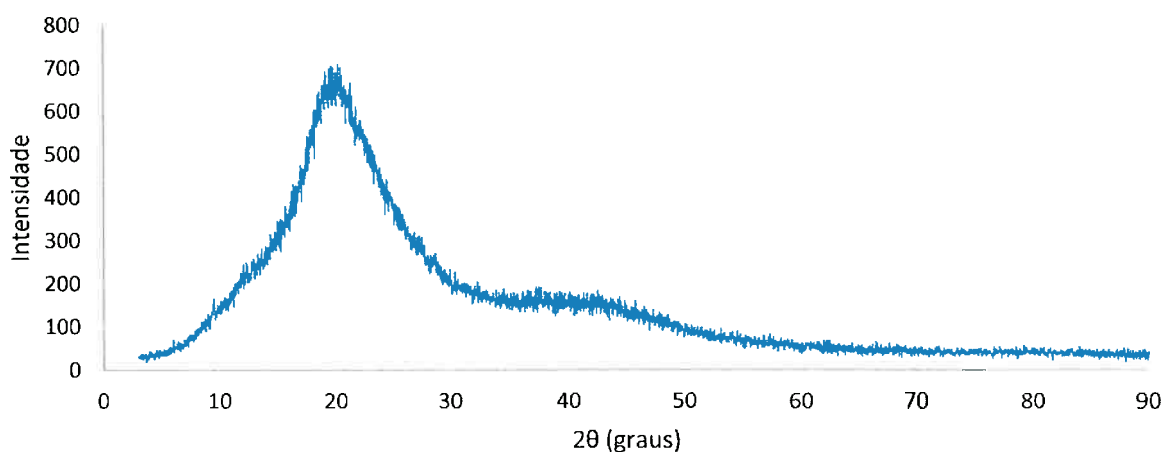


Figura 45 – Difratometria de raios X da amostra 1: resina de poliéster.

O gráfico da figura 46 corresponde à análise da argila organofílica. Existem sete picos distintos: $2\theta = 4^\circ$; $2\theta = 12,7^\circ$; $2\theta = 20^\circ$; $2\theta = 35,7^\circ$; $2\theta = 55^\circ$; $2\theta = 62^\circ$ e $2\theta = 73,5^\circ$.

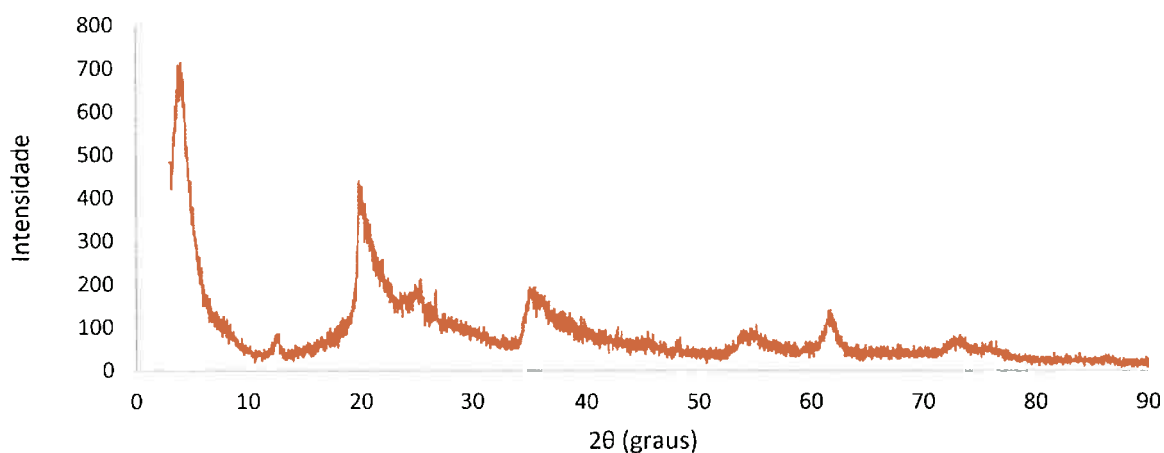


Figura 46 – Difratometria de raios X da amostra 2: argila organofílica.

O gráfico da figura 47 representa os resultados da análise das fibras de carauá picadas. Observa-se três picos distintos definidos: $2\theta = 16^\circ$; $2\theta = 22,7^\circ$ e $2\theta = 34,7^\circ$.

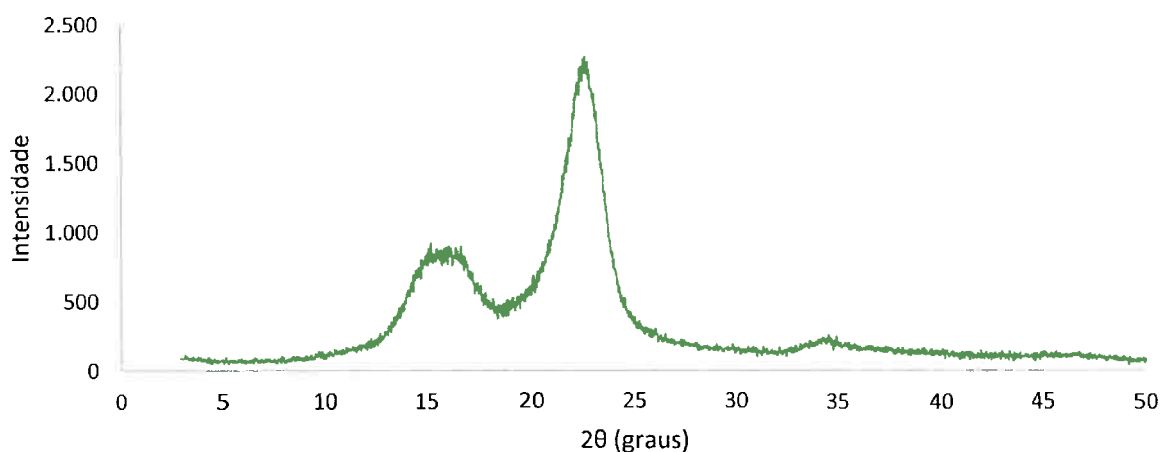


Figura 47 – Difratometria de raios X da amostra 3: fibras de carauá picadas

O difratograma da figura 48 traz os resultados de análise do nanocompósito de resina de poliéster/argila organofílica reforçado com fibras longas de carauá. Observa-se a existência de dois picos: $2\theta = 22^\circ$ e $2\theta = 43^\circ$.

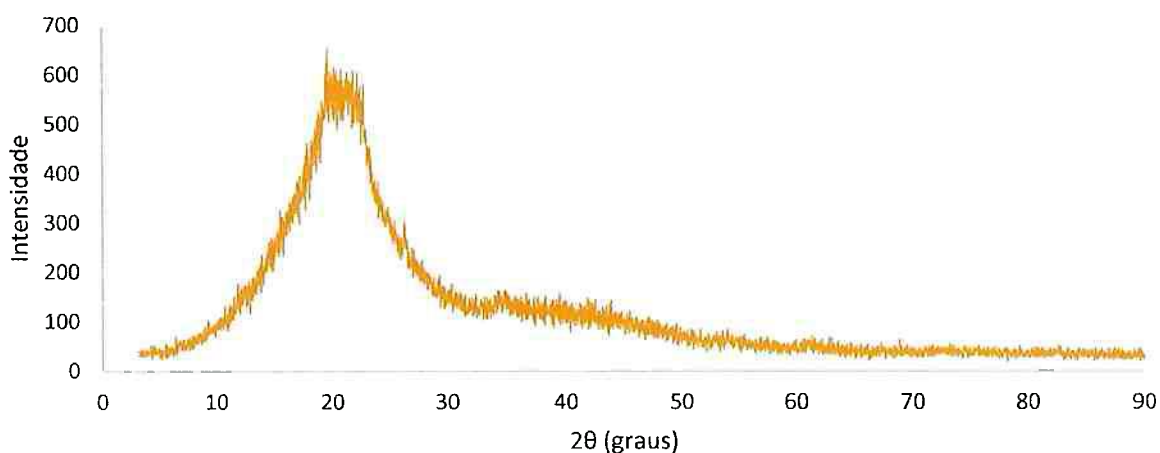


Figura 48 – Difratometria de raios X da amostra 4: resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica e 20% em volume de fibras de carauá.

Ao comparar os difratogramas das amostras 1 e 4, nota-se que as curvas têm formatos muito parecidos: ambas apresentam apenas dois picos, nas regiões de $2\theta = 22^\circ$ e $2\theta = 43^\circ$. As intensidades dos picos também são próximas entre as amostras. Apesar da amostra 4 conter argila organofílica e fibras de carauá, não é possível distinguir os picos relacionados a estes materiais individualmente, como apresentado nas figuras 46 e 47. Tal fenômeno é interpretado como esfoliação da argila e da fibra,

ou seja, houve separação das camadas (lamelas) dessas fases secundárias e preenchimento do espaço com matriz polimérica.

4.5 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de absorção de infravermelho obtidos na análise das amostras estão representados na figura 49. Os resultados obtidos na análise FTIR complementam os resultados obtidos através da análise de DRX.

A argila apresenta um pico em 3690 cm^{-1} (indicado pela linha tracejada verde), que é tipicamente associado ao estiramento da ligação Si-O. Esse pico é característico de argilas esmectíticas. No espectro referente ao compósito, esse pico não pode ser observado. Isso indica que houve intercalação da argila com a resina, sugerindo a esfoliação da mesma.

A fibra de carauá apresenta um pico em 3350 cm^{-1} (indicado pela linha tracejada amarela), tipicamente associado aos grupos hidroxila presentes na celulose, hemicelulose e lignina (pico normalmente encontrado em 3300 cm^{-1}). Nota-se que no espectro referente ao compósito, ocorre alargamento e deslocamento desse pico, que indica uma interação de natureza química entre as fibras e a matriz polimérica. Não foram encontrados dados suficientes para determinar exatamente o tipo de interação entre os dois materiais.

A resina de poliéster apresenta um pico em 1036 cm^{-1} , que sofre um aumento no compósito. Essa alteração é tipicamente observada em nanocompósitos de argila em matriz polimérica (pico normalmente encontrado em 1040 cm^{-1}) e associa-se a interações entre a camada de Si-O da argila e o polímero.

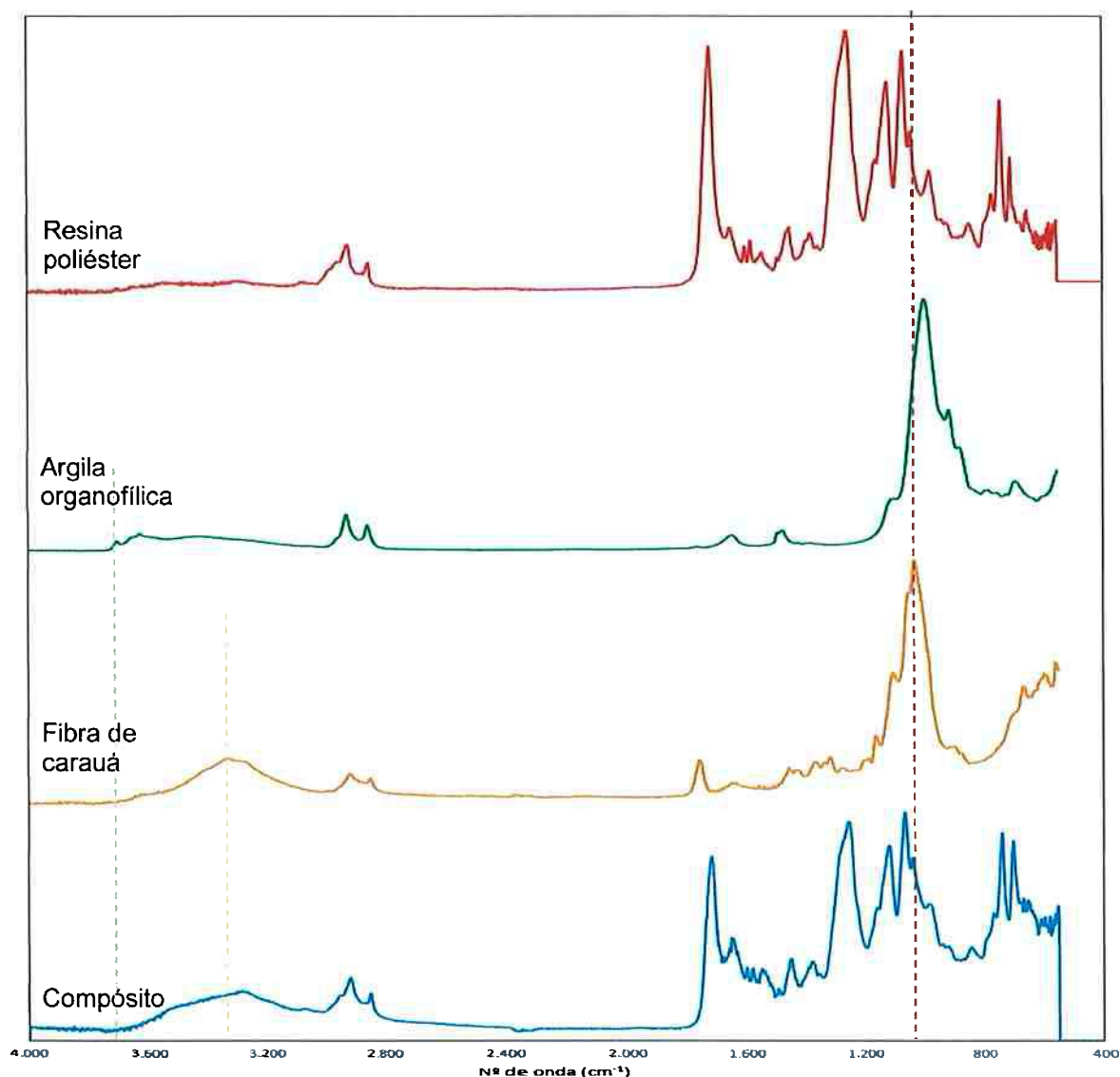


Figura 49 – Espectros de infravermelho obtidos para amostras de resina de poliéster pura, argila organofílica em pó, fibras de carauá picadas e nanocompósito de resina de poliéster/argila organofílica com fibras longas de carauá.

4.6 Estereomicroscópio

As análises em estereomicroscópio geraram as imagens apresentadas a seguir.

A figura 50 mostra a superfície de um corpo de prova da família B₁, ou seja, composto de resina de poliéster com 4% em massa de argila organofílica. No canto superior esquerdo da imagem, nota-se uma pequena bolha. As pequenas manchas escuras aparecem apenas na face superior do corpo de prova, levando a crer que são pequenas impurezas que aderiram à superfície da resina no período em que a mesma

sofria cura, dado que para este material, o molde não foi coberto. No mais, a amostra apresenta uma coloração uniforme, sugerindo que uma distribuição homogênea da argila na matriz polimérica.



Figura 50 – Corpo de prova da família B₁ sob magnificação de 100x.

A figura 51 mostra um corpo de prova da família C₁, ou seja, composto de resina de poliéster e fibras de carauá sob magnificação de 50x. Observa-se que as fibras estão majoritariamente alinhadas em uma única direção, mas não apresentam distribuição homogênea (a porção inferior direita da imagem apresenta certa escassez de fibras em comparação com a porção oposta). As manchas escuras evidenciam a presença de algumas pequenas impurezas aderidas à superfície das fibras. Nota-se também pequenas bolhas de ar entre as fibras, decorrentes da imersão das mesmas na resina durante a confecção do corpo de prova.



Figura 51 – Corpo de prova da família C₁ sob magnificação de 50x.

A figura 52 mostra a superfície de uma amostra da família D₁, portanto, composta de resina, argila e fibras de carauá. A imagem, assim como a figura 51, revela um alinhamento das fibras, também com a presença de pequenas bolhas entre elas. A coloração amarelada uniforme sugere, tal qual a figura 50, um espalhamento uniforme da argila organofílica na matriz polimérica.



Figura 52 – Corpo de prova da família D₁ sob magnificação de 20x.

5 CONCLUSÃO

O estudo trouxe informações relevantes acerca do nanocompósito de resina de poliéster/argila organofílica reforçado com fibras longas de carauá e da contribuição de cada um desses materiais para as propriedades do material compósito final.

Primeiramente, a quantidade ideal de argila organofílica a ser utilizada no nanocompósito é de 4% em massa. Tal fato foi constatado na elaboração das amostras preliminares e reforçado pelas análises de difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho e pelas imagens obtidas em estereomicroscópio. Nessa proporção, a argila teve um espalhamento homogêneo na matriz polimérica e, assim com as fibras de carauá, mostrou-se esfoliada.

Os ensaios de flexão trouxeram valores consistentes de módulo de ruptura e módulo de elasticidade, que foram avaliados para a adição de fibras e argila individualmente e em conjunto à resina de poliéster. Concluiu-se que as fibras causam aumento da resistência e da rigidez do material, enquanto que a argila possui o efeito contrário. A combinação dos dois em matriz polimérica resulta em um material de resistência um pouco menor, porém consideravelmente mais flexível que a resina pura. Além disso, para o nanocompósito reforçado com as fibras, a fratura sob tensão de flexão acontece em um único ponto, sem gerar estilhaços.

Os ensaios de impacto Charpy trouxeram resultados úteis quanto à energia absorvida durante o impacto por cada material, que se relacionam diretamente com a resistência do material a esse tipo de solicitação. Em comparação com a resina de poliéster pura, a adição de argila diminui a energia absorvida, o que corresponde a uma menor resistência do material ao impacto. Por outro lado, o uso de fibras aumenta consideravelmente a energia absorvida. A combinação de ambos causa aumento na energia absorvida no impacto (e, portanto, da resistência), ainda que de forma um pouco mais discreta. Como na fratura por flexão, para o nanocompósito reforçado com as fibras, a fratura causada por impacto acontece em um único ponto, sem gerar estilhaços.

Por fim, pode-se concluir que o nanocompósito resina de poliéster/argila organofílica reforçado com fibras de carauá apresenta como vantagens, em relação à resina de poliéster pura, aumento da resistência ao impacto, maior flexibilidade e redução de fragmentos e estilhaços decorrentes de fratura. Como desvantagem tem-se diminuição da resistência a flexão do material.

6 REFERÊNCIAS

- [1] BOURNE L. B., MILNER F. J. M.; **Polyester Resin Hazards**; British Journal of Industrial Medicine, 1963, p. 100-110.
- [2] CASTRO A. J.; **Resina poliéster: caracterização e estudo das condições de cura e propriedades mecânicas**; Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.
- [3] Resina Poliéster; Embrapol. Disponível em: <<http://www.embrapol.com.br/resina.htm>>. Acesso em: 8/07/2017.
- [4] CRIPPS, D.; Polyester Resins; Netcomposites. Disponível em: <<http://netcomposites.com/guide-tools/guide/resin-systems/polyester-resins/>>. Acesso em: 10/07/2017.
- [5] GONZAGA, R. A.; **Poliésteres**; Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Paraná, 2004.
- [6] MARINELLI A. L., MONTEIRO M. R., AMBRÓSIO J. D.; **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica**; Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.
- [7] SILVA H. S. P.; **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras de Curauá e Híbridos com Fibras de Vidro**; Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2010.
- [8] SILVA R., HARAGUCHI S. K., MUNIZ E. C., RUBIRA A. F.; **Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos**; Química Nova, Vol. 32, nº 3, p. 661-671, 2009.

- [9] MONTEIRO S. N., AQUINO R. C. M. P., LOPES F. P. D., CARVALHO E. A., d'ALMEIDA J. R. M.; **Comportamento Mecânico e Características Estruturais de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Contínuas e Alinhadas de Curauá**; *Revista Matéria*, Vol 11, nº 3, p. 197-203, 2006.
- [10] SILVA R. V., AQUINO E. M. F.; **Caraua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites**; *Sage Journals*, Vol 27, nº 1, p. 103–112, 2008.
- [11] PIRES J. S. C. P.; **Fibras Naturais: Características Químicas e Potenciais Aplicações**; Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”; 2009.
- [12] DEL PINO, G. G., BEAZI, A., KIELING A. C., VALENZUELA M. G. S., RIVERA J. L. V., DÍAZ F. R. V.; **Influência do tratamento alcalino das fibras de curaua e do conteúdo de argila organofílica do esforço de tração de compósitos de matriz de resina epóxi**; 2017.
- [13] PAIVA L. B., MORALES A. R., DÍAZ F. R. V.; **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**; *Revista Cerâmica*, Vol 54, p. 213-226, 2008.
- [14] ARAÚJO E. M., MELO T. J. A., OLIVEIRA A. D., ARAÚJO H. L. D., ARAÚJO K. D., BARBOSA R.; **Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico**; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 16, nº 1, p. 38-45, 2006.
- [15] NÓBREGA K. C., WANDERLEY A. S. D., LEITE A. M. D., ARAÚJO E. M., MELO T. J. A.; **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando a aplicação em nanocompósitos poliméricos**; *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Vol 6, nº 2, p. 84-90, 2011.

- [16] BRAGANÇA F. C.; **Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto-adesão**; Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas; 2008.
- [17] OLLIER R., RODRIGUEZ E., ALVAREZ V.; **Unsaturated polyester/bentonite nanocomposites: Influence of clay modification on final performance**; Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 48, p. 137-143, Elsevier, 2008.
- [18] JASTRZEBSKA M., JANIK H., PAUKSZTA D.; **The investigation of polyester composites filled by modified bentonite**, Polimery, Vol 59, nº 9, 2014.
- [19] RUCHERT C. O. F. T.; **Ensaio Mecânicos de Materiais – Flexão, Fluência e Fadiga**; Disciplina SMM0342 – Introdução aos Ensaio Mecânicos dos Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [20] OPPENHEIM I. F. C.; **Difração de Raios-X: Partes 1 e 2**; Disciplina PMT2301 – Fundamentos de Cristalografia e Difração, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1º semestre de 2015.
- [21] FERNANDES E. G.; **Espectroscopia na Região do Infravermelho**; Disciplina PMT2424 – Laboratório de Caracterização Microestrutural de Polímeros, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2016.
- [22] CARL ZEISS MIKROSKOPIE; **Stemi 1000/2000/2000-C Stereo Microscopes: Operating Manual**; B 40-002 e. Fischer Bioblock Scientific, dezembro 1998.