



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE DOUTORADO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS

***Propriedades de Compósitos Poliéster/Juta.
Influência da Adição de Carga Mineral
Nanoparticulada e Sistema Antichama***

Edilâne Laranjeira

Campina Grande – PB
Setembro – 2004

***Propriedades de Compósitos Poliéster/Juta.
Influência da Adição de Carga Mineral Nanoparticulada e
Sistema Antichama***

Edilâne Laranjeira

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Doutora em Engenharia de Processos.

Área de Concentração: ***Materiais***

Orientadora: ***Profª. Drª. Laura Hecker de Carvalho***

Co-Orientadora: ***Profª. Drª. Suédina Maria de Lima Silva***

Campina Grande – PB

Setembro – 2004



L318p Laranjeira, Edilane
Propriedades de compositos poliester/juta. Influencia da adicao de carga mineral nanoparticulada e sistema antichama / Edilane Laranjeira. - Campina Grande, 2004.
159 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Nanocompositos 2. Poliester 3. Bentonita 4. Juta 5. Sistema Antichama 6. Tese I. Carvalho, Laura Hecker de II. Silva, Suedina Maria de Lima III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

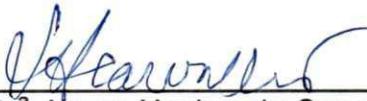
CDU 678.7(043)

Propriedades de Compósitos Poliéster/Juta. Influência da Adição de
Carga Mineral Nanoparticulada e Sistema Antichama

Edilâne Laranjeira

Tese defendida e aprovada, em 03 / 09 / 2004, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores:

BANCA EXAMINADORA



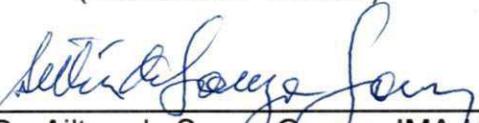
Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho, UFCG
(Orientadora)



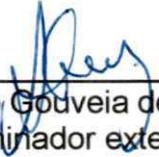
Prof^a. Dr^a. Suédina Maria de Lima Silva, UFCG
(Orientadora)



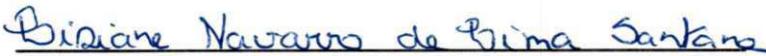
Prof. Dr. José Roberto Moraes d'Almeida, PUC-RJ
(examinador externo)



Prof. Dr. Ailton de Souza Gomes, IMA-UFRJ
(examinador externo)



Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza, UFPB
(examinador externo)



Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, UFCG
(examinador interno)

Campina Grande – PB
Setembro – 2004

Dedicatória

**A meus pais, Noé e Maria
A meu esposo, Aroldo Pimentel
A meu filho, Rodrigo
A meus irmãos**

Agradecimento Especial

A DEUS, o Mestre dos mestres, por me conceder sabedoria, força e fé e por caminhar comigo em todos os momentos de minha vida.

Agradecimentos

A Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho, pela orientação e conhecimentos transmitidos, pelo apoio e amizade.

A Prof^a. Dr^a. Suédina Maria de Lima Silva, pela confiança, dedicação, orientação e, sobretudo pelo apoio e amizade.

Aos meus pais, Noé e Maria, que sempre estiveram ao meu lado, incentivando-me e acreditando nos meus ideais.

Aos meus irmãos, Delson, Célia, Edilene, e Esio, pelo apoio e palavras de incentivo.

A meu esposo, Aroldo Pimentel, pela participação nessa conquista, por compreender os momentos de ausência, dando o apoio necessário e compartilhando bons e maus momentos.

Ao meu filho, Rodrigo, pela compreensão pelos instantes que não estive presente.

A todos os meus familiares pelo incentivo e apoio.

As Prof^{as}. Dr^{as}. Lisiane Navarro e Crislene Rodrigues pela atenção e esclarecimento de dúvidas.

A Coordenação do curso de Doutorado em Engenharia de Processos, na pessoa da Prof^a. Dr^a. Odelsia L. Sanchez de Alsina pela cooperação para realização deste trabalho.

A secretária do curso de Doutorado em Engenharia de Processos, Maria de Fátima, pela amizade.

A Universidade Estadual da Paraíba, representada pelo Reitor Prof. Sebastião Guimarães Vieira e seu Vice, Prof. Dr. Flávio Romero Guimarães, pelo incentivo para conclusão deste Doutorado.

A Direção do CCT/UEPB, na pessoa do Pof. Roberto Aroldo Pimentel, pelo grande incentivo.

Àqueles colegas Prof^{es}. do DQ/UEPB, que me apoiaram.

Aos meus amigos, funcionários da UEPB, Nelma, Alzemira, Daniel, Cleonora, Corina e Mitiê pelas palavras de força e de fé.

Aos amigos, Roberta de Oliveira, Wilma Sales, Florêncio e Wilma Sudério, pelo incentivo durante essa jornada que juntos percorremos.

A Dr^a. Viviane Fonseca pela cooperação na realização dos ensaios de inflamabilidade e TG.

A Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos do DQ/CCEN/UFPB, pela sua disponibilidade para realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima da UFPB pela concessão do laboratório para realização dos ensaios micrográficos.

Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza do DQ/CCEN/UFPB pelo apoio nos ensaios micrográficos.

Ao graduando Maury Machado A. Júnior por colaborar no tratamento das argilas.

Aos professores do curso, pelos ensinamentos transmitidos.

A Bentonit União Nordeste (BUN), pela concessão da argila.

A Renami (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces) pelas condições oferecidas para andamento das pesquisas.

Aos funcionários do Laboratório de Engenharia de Materiais, Srs. Marcos e Ananias pela cooperação e a todos que, de certa forma contribuíram na realização desta pesquisa.

*Tua luta é teu propósito,
tua determinação é tua
principal arma;
a seleção por ti imposta
é a presença constante
de tua manifestação
a favor de ti mesmo;
não percas tua linha,
tua presença em teu próprio ser,
não percas DEUS em teu coração.*

(Autor desconhecido)

RESUMO

O presente trabalho trata das propriedades dos compósitos poliéster/juta, dos sistemas poliéster/bentonita e dos híbridos poliéster/juta/bentonita. A performance mecânica (propriedades tênses e de impacto) desses compósitos foram investigadas em função do teor e orientação da fibra; teor e modificação química da argila e composição do sistema. Também foi avaliada a influência da adição de um sistema retardante de chama nas propriedades mecânicas e de inflamabilidade de compósitos selecionados. As propriedades de sorção de água de alguns desses sistemas, também foram determinadas. A argila foi tratada com ácido clorídrico (0,3 N) e com dois sais quaternários de amônio (Dodigen e Cetremide). As argilas natural e modificada foram caracterizadas por análise química, espectroscopia de infravermelho, difração de raios X e termogravimetria indicando que ativação ácida provocou esfoliação, enquanto as modificações com os sais quaternários de amônio promoveram organofilização. Os resultados mostraram que as propriedades dos compósitos são fortemente dependentes da orientação da fibra, sendo as maiores propriedades para os compósitos testados na direção do eixo das fibras. Propriedades mecânicas superiores às da matriz foram obtidas mesmo a baixo teores (10% em peso) de fibra. A modificação da argila afetou as propriedades dos compósitos, especialmente o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto. Os maiores valores de tenacidade foram apresentados pelos sistemas poliéster/bentonita e poliéster/juta/bentonita contendo a argila tratada com HCl e com Dodigen no teor de 2% em peso. Dados de difração de raios X mostraram que, a incorporação da bentonita tratada com Cetremide ao poliéster favoreceu a formação de um nanocompósito o que resultou no aumento da retardância de chama do sistema. Apenas a matriz e o compósito poliéster/5%bentonita tratada com Cetremide, contendo 5, 6, 7,5% e 5% em peso de bromo no sistema retardante de chama, respectivamente, conseguiram classificação V-0 no ensaio de inflamabilidade UL 94-V. O sistema poliéster/5%bentonita natural com 5% em peso de bromo no sistema retardante de chama foi classificado como V-1. Os demais sistemas não apresentaram classificação. A sorção de água aumentou com adição da fibra de juta e da argila na matriz.

ABSTRACT

The present work deals with the properties of polyester/jute composites; of the systems polyester/bentonite and polyester/jute/bentonite. The mechanical performance (tensile and impact properties) of these composites was investigated as a function of fiber content and orientation; clay content and chemical modification and system composition. The influence of a flame retarding system addition on the mechanical, thermal and burning characteristics of selected composites was also analyzed. The water sorption characteristics of some of these systems were determined. The clay was modified with hydrochloric acid (0.3N) and with two different quaternary ammonium salts (Dodigen and Cetremide). Both natural and modified clays were characterized by chemical analysis, FTIR spectroscopy, X ray diffraction and thermogravimetry which indicated that acid activation promoted exfoliation while quaternary ammonium salt modifications promoted organophilization. The results show composite properties to be strongly dependent on fiber orientation, being much higher in composites tested along the jute fiber axis direction. Mechanical properties higher than those of the matrix were achieved at fiber contents as low as 10% in weight. It was shown that composite properties, mainly those of elongation at break and impact strength, were dependent on clay modification. Better toughness was displayed by polyester/bentonite and polyester/jute/bentonite systems with HCl and Dodigen modified clays at 2% w/w clay contents. X ray diffraction data showed that a polyester/bentonite nanocomposite was obtained with the cetremide modified clay incorporation which led to an increase in flame resistance of the system. Only the matrix and the composite Polyester/bentonite 5% w/w with the Cetremide modified clay having 5, 6, 7,5% and 5% w/w bromine in the flame retardant system, respectively, achieved V-0 classification on the UI-94V test. The system polyester/5%bentonite natural and 5% w/w bromine in the flame retardant system achieved V-1 classification. The remainder did not achieve classification. Water sorption increased with jute fiber and with clay addition in the matrix.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Ilustração de um processo hand lay-up	07
Figura 2.2	Ilustração esquemática do processo de moldagem por spray-up	08
Figura 2.3	Esquema do processo filament winding	09
Figura 2.4	Ilustração do processo de pultrusão	10
Figura 2.5	Sequência de operações na moldagem por compressão em prensa semi-automática	11
Figura 2.6	Representação esquemática das possíveis estruturas obtidas após a síntese de nanocompósitos	15
Figura 2.7	Esquema da síntese de nanocompósitos por polimerização <i>in situ</i>	16
Figura 2.8	Ilustração da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução	17
Figura 2.9	Ilustração da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão	18
Figura 2.10	Esquema da parede celular	23
Figura 2.11	Diagrama da estrutura em camadas da parede celular de uma fibra vegetal	24
Figura 2.12	Estrutura da celulose	26
Figura 2.13	Representação esquemática de: (a) folha de silicato tetraédrica e (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita	28
Figura 2.14	Representação esquemática da estrutura cristalina do argilomineral montmorilonita	28
Figura 2.15	Ilustração da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica	30
Figura 2.16	Ilustração do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da bentonita	31
Figura 2.17	Estrutura química do ácido ortoftálico	34
Figura 2.18	Estrutura química da resina poliéster ortoftálico	35
Figura 2.19	Curva da temperatura versus o tempo para um processo de cura exotérmico	36

Figura 2.20	Esquema da formação da camada carbonácea na superfície do polímero sob ação do calor	41
Figura 4.1	Estruturas moleculares e fórmulas químicas dos sais quaternários de amônio: (a) cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611) e (b) brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide)	66
Figura 4.2	Estrutura molecular do óxido decabromo difenila	66
Figura 4.3	Fluxograma do tratamento superficial da bentonita com ácido clorídrico	69
Figura 4.4	Fluxograma de preparação de argila organofílica utilizando o cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen)	70
Figura 4.5	Fluxograma de preparação de argila organofílica utilizando o brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide)	71
Figura 4.6	Fluxograma de confecção dos compósitos poliéster/juta	72
Figura 4.7	Fluxograma de confecção dos sistemas poliéster/bentonita	73
Figura 4.8	Fluxograma de confecção dos híbridos poliéster/juta-bentonita	74
Figura 4.9	Fotografia de um corpo de prova de um compósito poliéster/juta longitudinal para ensaio em tração	77
Figura 4.10	Fotografia de um corpo de prova de um compósito poliéster/juta aleatória para ensaio em tração	77
Figura 5.1	Espectros infravermelhos das bentonitas: (a) natural e tratada com os sais Dodigen e Cetremide e (b) tratada com HCl 0,3N.	85
Figura 5.2	Difratogramas da bentonita natural e tratada com HCl 0,3N, Dodigen e Cetremide	87
Figura 5.3	Curvas de TG/DTG da bentonita Brasgel: (a) natural e ativada com ácido clorídrico 0,3 N; (b) natural e tratada com Dodigen; (c) natural e tratada com Cetremide	88
Figura 5.4	Difratogramas dos sistemas UP/bentonita Brasgel natural, ativada com HCl 0,3N e tratada com Dodigen e Cetremide	92
Figura 5.5	Difratogramas dos híbridos UP/juta-bentonita Brasgel natural, ativada com HCl 0,3N e tratada com Dodigen	93
Figura 5.6	Efeito do teor e da orientação das fibras na resistência à tração de compósitos poliéster/fibras de juta	95

Figura 5.7	Efeito do teor e da orientação das fibras no módulo de elasticidade dos compósitos poliéster/fibras de juta	96
Figura 5.8	Efeito do teor e da orientação das fibras no alongamento na ruptura de compósitos poliéster/fibras de juta	97
Figura 5.9	Efeito do teor e da orientação das fibras na resistência ao impacto de compósitos poliéster/fibras de juta	98
Figura 5.10	Corpos de prova para resistência ao impacto: (a) compósitos poliéster/juta com fibras alinhadas ortogonalmente ao ponto de impacto e (b) compósitos com fibras alinhadas na direção do impacto	99
Figura 5.11	Efeito da secagem da bentonita natural na resistência à tração da resina poliéster	100
Figura 5.12	Efeito da secagem da bentonita natural no módulo de elasticidade da resina poliéster.	101
Figura 5.13	Efeito da secagem da bentonita natural no alongamento da resina poliéster	101
Figura 5.14	Efeito da secagem da bentonita natural na resistência ao impacto da resina poliéster	102
Figura 5.15	Efeito da incorporação e do tratamento superficial da bentonita na resistência à tração da resina poliéster	103
Figura 5.16	Efeito da incorporação e do tratamento superficial da bentonita no módulo de elasticidade da resina poliéster	104
Figura 5.17	Efeito da incorporação e do tratamento superficial da bentonita no alongamento da resina poliéster	105
Figura 5.18	Efeito da incorporação e do tratamento superficial da bentonita na resistência ao impacto da resina poliéster	105
Figura 5.19	Micrografias das superfícies de fraturas (em tração) das amostras: (a-b)UP/bentonita natural (500 e 1500X); (c-d) UP/bentonita tratada com HCl (500 e 1500X); (e-f) UP/bentonita tratada com Dodigen (500 e 5000X) e (g-h)UP/bentonita tratada com Cetremide (500 e 1500X)	107
Figura 5.20	Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência à tração do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido	

	longitudinal	109
Figura 5.21	Efeito da adição e do tratamento da bentonita no módulo do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido longitudinal	110
Figura 5.22	Efeito da adição e do tratamento da bentonita no alongamento do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido longitudinal	110
Figura 5.23	Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência ao impacto do híbrido poliéster/juta-bentonita, na direção longitudinal nos ensaios de tração (fibras alinhadas ortogonalmente ao ponto de impacto do martelo)	111
Figura 5.24	Micrografia da superfície de fratura (em tração) do híbrido poliéster/juta-bentonita tratada com Dodigen (1000X)	111
Figura 5.25	Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência à tração do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido transversal	112
Figura 5.26	Efeito da adição e do tratamento da bentonita no módulo do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido transversal	113
Figura 5.27	Efeito da adição e do tratamento da bentonita no alongamento do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido transversal	114
Figura 5.28	Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência ao impacto do híbrido poliéster/juta-bentonita, na direção transversal nos ensaios de tração (fibras alinhadas na direção do impacto – Figura 5.10a)	115
Figura 5.29	Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência à tração do híbrido poliéster/juta aleatória-bentonita	116
Figura 5.30	Efeito da adição e do tratamento da bentonita no módulo do híbrido poliéster/juta aleatória-bentonita	116
Figura 5.31	Efeito da adição e do tratamento da bentonita no alongamento do híbrido poliéster/juta aleatória-bentonita	117
Figura 5.32	Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência ao impacto do híbrido poliéster/juta aleatória-bentonita	117
Figura 5.33	Micrografia da superfície de fratura (em tração) da amostra poliéster/retardante de chama (5000X)	118
Figura 5.34	Ensaio de inflamabilidade: (a)matriz poliéster; (b)UP/5%retardante de chama; (c)UP/5%bentonita tratada com	

	Dodigen	120
Figura 5.35	Ensaio de inflamabilidade: (a) UP/5%bentonita tratada com Cetremide; (b)UP/5%retardante de chama/5% bentonita tratada com Cetremide; (c)UP/5%retardante de chama/5%bentonita natural	121
Figura 5.36	Efeito da incorporação da bentonita natural e tratada na sorção de água do sistema poliéster/bentonita	123
Figura 5.37	Sorção de água dos compósitos poliéster/juta e dos híbridos poliéster/juta-bentonita	124
Figura 5.38	Efeito da modificação da bentonita na sorção de água dos híbridos poliéster/juta-bentonita	125
Figura 5.39	Curvas de cinética de sorção com ajuste do modelo difusional Fickiano para sistemas poliéster/bentonita em função do efeito do tratamento da bentonita	126
Figura 5.40	Curvas de cinética de sorção com ajuste do modelo difusional Fickiano para a resina poliéster, para os compósitos poliéster/juta e para os híbridos poliéster/juta-bentonita	126
Figura 5.41	Efeito da modificação da argila no coeficiente de fusão de água na matriz poliéster e nos sistemas poliéster/bentonita	128
Figura 5.42	Coeficiente de fusão de água na matriz poliéster e no compósito poliéster/juta	129
Figura 5.43	Efeito do tratamento da bentonita no coeficiente de difusão de água na matriz poliéster e nos híbridos poliéster/juta-bentonita	130

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Geral	3
1.2 Objetivos Específicos	3

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL	5
2.1 Introdução	5
2.2 Compósitos	6
2.2.1 Processamento de Compósitos	7
2.2.1.1 Moldagem Manual (Hand Lay-Up)	7
2.2.1.2 Moldagem à Pistola (Spray –Up)	8
2.2.1.3 Moldagem à Vácuo	8
2.2.1.4 Moldagem sob Pressão (Pessure-bag)	9
2.2.1.5 Bobinagem (Filament) Winding)	9
2.2.1.6.Pultrusão	10
2.2.1.7 Moldagem por Compressão	10
2.3 Nanocompósitos	12
2.3.1 Estrutura dos Nanocompósitos	14
2.3.2 Métodos de Preparação de Nanocompósitos	16
2.4 Tipos de Reforços	18
2.4.1 Fibras Naturais	20
2.4.2 Fibras Vegetais	20
2.4.2.1 Microestrutura e Composição Química das Fibras Vegetais	21
2.4.3 Juta	24
2.4.4 Bentonita	27
2.5 Matriz Polimérica	32
2.6 Resina Poliéster	33

2.6.1 Estrutura do Poliéster Insaturado	34
2.6.2 Poliéster Ortoftálico	34
2.6.3 Estrutura Química da Resina Poliéster Ortoftálico	35
2.6.4 Processo de Cura da Resina Poliéster	35
2.7 Interface Matriz–Fibra	37
2.8 Retardante de Chama	40
2.8.1 Retardantes de Chama Halogenados	43
2.8.2 Efeito Sinérgico	45
2.8.3 Outros Tipos de Retardantes de Chama	46
CAPÍTULO 3	
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA	49
CAPÍTULO 4	
4. MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1 Materiais	64
4.1.1 Poliéster Insaturado	64
4.1.2 Catalisador	65
4.1.3 Fibra de Juta	65
4.1.4 Bentonita Sódica	65
4.1.5 Sais Quaternários de Amônio	66
4.1.6 Retardante de Chama	66
4.2 Métodos	67
4.2.1 Tratamentos Realizados na Bentonita	67
4.2.1.1 Tratamento Superficial com Ácido Clorídrico	67
4.2.1.2 Tratamento com Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio (Dodigen)	67
4.2.1.3 Tratamento com Brometo de Cetil Trimetil Amônio (Cetremide)	68
4.2.2 Confeção dos Compósitos	72
4.2.3 Confeção dos Sistemas UP/Bentonita e dos Híbridos	73
4.2.3.1 Confeção dos Compósitos, dos Sistemas e dos Híbridos Contendo Retardante de Chama	74

4.3 Caracterização	75
4.3.1 Análise Química	75
4.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho	75
4.3.3 Difração de Raios X	76
4.3.4 Termogravimetria	76
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	77
4.3.6 Propriedades Mecânicas	77
4.3.6.1 Ensaio em Tração	77
4.3.6.2 Ensaio de Resistência ao Impacto IZOD	78
4.3.7 Teste de Inflamabilidade UL 94-V	78
4.3.8 Sorção de Água	79
CAPÍTULO 5	
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.1 Análise Química	83
5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho das Bentonitas	85
5.3 Difração de Raios X das Bentonitas	86
5.4 Curvas Termogravimétricas das Bentonitas	88
5.5 Difração de Raios X dos Sistemas UP/Bentonita	90
5.6 Difração de Raios X dos Híbridos UP/Juta-Bentonita	93
5.7 Propriedades Mecânicas dos Compósitos Poliéster/Fibras de Juta	94
5.8 Propriedades Mecânicas dos Sistemas Poliéster/Bentonita	99
5.8.1 Efeito da Temperatura de Secagem da Bentonita	100
5.8.2 Efeito do Tratamento da Bentonita	102
5.8.2.1 Micrografias dos Sistemas UP/Bentonita Natural e Tratada	106
5.9 Propriedades Mecânicas dos Híbridos Poliéster/Fibras de Juta/Bentonita	108
5.9.1 Efeito do Teor e do Tratamento da Carga Mineral nas Propriedades dos Híbridos Poliéster/Juta/Bentonita	109
5.9.1.1 Compósitos Poliéster/Juta Longitudinal/Bentonita	109
5.9.1.2 Compósitos Poliéster/Juta Transversal/Bentonita	112
5.9.1.3 Compósitos Poliéster/Juta Aleatória/Bentonita	115
5.10 Efeito da Adição de um Retardante de Chama no Sistema	

Poliéster/Bentonita e no Híbrido Poliéster/Juta/Bentonita	117
5.10.1 Propriedades Mecânicas dos Sistemas Poliéster/Retardante de Chama e Poliéster/Retardante de Chama//Bentonita	118
5.10.2 Avaliação da Inflamabilidade	119
5.11 Sorção dos Sistemas Investigados	122
5.11.1 Sorção de Água dos Sistemas Poliéster/Bentonita Natural e Tratada	122
5.11.2 Efeito da Modificação Química da Bentonita na Sorção de Água dos Híbridos Poliéster/Juta-Bentonita	125
5.11.3 Modelagem da Cinética de Sorção de Água	125
CAPÍTULO 6	
6. CONCLUSÕES	131
CAPÍTULO 7	
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	133
CAPITULO 8	
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
ANEXO I	
Propriedades Mecânicas	149
ANEXO II	
Sorção de Água	155

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A busca de novos materiais que sejam provenientes de fontes renováveis tem motivado o desenvolvimento de pesquisas, em todo o mundo, que tratam do uso de fibras naturais na manufatura de compósitos.

O uso das fibras naturais na produção de compósitos visa a substituição, ao menos parcial, das fibras sintéticas convencionais como vidro, carbono, boro e kevlar que, além de constituírem recursos não renováveis, são bastante dispendiosas e, algumas, apresentam problemas quanto ao aspecto saúde, durante a manipulação.

Fibras vegetais como as de juta, sisal, rami, algodão, coco e bananeira, dentre outras, têm sido bastante empregadas como reforços em matrizes termoplásticas, termorrígidas e borrachosas. Há vários estudos que demonstram a viabilidade e o interesse em se utilizar a juta como reforço em matrizes poliméricas, especialmente com resinas poliéster, epóxi e fenólicas (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

As matrizes termorrígidas são as mais comumente empregadas na produção de compósitos reforçados com fibras já que permitem fácil preparação e manufatura de compósitos de fibras longas, pois, essas resinas, em geral, são disponibilizadas como líquidos ou em pó. O poliéster é uma das matrizes termorrígidas mais frequentemente utilizada na produção de compósitos reforçados com fibras, devido aos seguintes fatores: é preparada como um líquido, é facilmente processada e curada, é de baixo custo, facilmente disponível e apresentar boas propriedades mecânicas quando reforçada, sendo portanto adequada para uma variedade de aplicações e adaptável para a fabricação de grandes estruturas (CARVALHO, 1974).

Uma outra linha de pesquisa que vem despertando grande interesse é a dos nanocompósitos.

O desenvolvimento de novas cargas à base de nanomateriais produzidos a partir de filossilicatos organofílicos oferece oportunidades atrativas para as indústrias de polímeros no sentido de melhorar e diversificar as resinas já existentes (ZIG, C. et al., 2000).

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma nova classe de materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas dentro de uma matriz polimérica (WANG et al., 2001). Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituído de silicatos em camadas (TIDJANI & WILKIE, 2001). Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos normais, pois eles usam cargas para obter propriedades não disponíveis em polímeros não carregados. Entretanto, os nanocompósitos, comparados aos compósitos convencionais, mostram melhoramento de propriedades (mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional) a baixos níveis de carga (1-5% em peso). Isto é possível uma vez que as cargas nos nanocompósitos não estão apenas em dimensões nanométricas, mas dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica (NOVAK, 1993; VAIA & GIANNELIS, 1997; KAEMPFER et al., 2002; SUH, D. J. et al., 2000).

Dentre os silicatos em camadas a montmorilonita tem sido a mais empregada na preparação de nanocompósitos poliméricos. Isto porque além de ser ambientalmente correta, naturalmente abundante e de baixo custo, ela pode ser expandida e mesmo intercalada/delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas (ANDRADE, 2003; WANG & WILKIE, 2003).

Cargas minerais, nanoparticuladas ou não, apresentam um elevado teor de hidroxilas e sorção de água podendo, facilmente atuarem como agentes antichama.

Ultimamente, o aumento do consumo de materiais poliméricos fez com que várias pesquisas sobre a flamabilidade desses materiais fossem desenvolvidas. Os retardantes de chama de maior eficiência e os mais utilizados na indústria de plástico são os compostos halogenados à base de bromo ou cloro. Sistemas retardantes de chama baseados em óxido decabromo difenila ou seus substitutos

são freqüentemente considerados seguros por oferecer um alto nível de retardância de chama. (ALAE & WENNING, 2002).

As propriedades de um compósito dependem de vários fatores, entre os quais destacam-se a composição do sistema e a afinidade entre os componentes individuais.

As condições de uso podem provocar alterações significativas nas propriedades de qualquer material, principalmente dos compósitos, já que nestes sistemas, materiais com características muito distintas são combinadas para formar uma única estrutura. Portanto, avaliar o efeito de fatores como temperatura e umidade no comportamento destes materiais é importante para que seu uso em produto possa ser sugerido com maior segurança.

1.1. Objetivo Geral

Neste trabalho avaliou-se o efeito da adição de fibra de juta na resina poliéster insaturada, bem como da incorporação de uma carga nanoparticulada (bentonita) nas propriedades dos compósitos poliéster/juta (UP/juta). O efeito do teor e do tratamento da bentonita bem como da incorporação de um retardante de chama também foram investigados.

Em estudo preliminar, investigou-se o efeito de composição do sistema na cinética de sorção de água.

1.2. Objetivos Específicos

- Explorar recursos naturais das regiões Norte e Nordeste para desenvolvimento de produtos com maior valor agregado.
- Estudar o efeito do teor e orientação das fibras nas propriedades mecânicas dos compósitos.

-
- Analisar o efeito do teor de bentonita e dos tratamentos realizados com ácido clorídrico e com dois sais quaternários de amônio (Dodigen e Cetremide) nas propriedades dos compósitos UP/juta.
 - Avaliar o efeito da incorporação do sistema antichama (óxido de decabromo difenila) na retardância de chama do compósito UP/juta, do sistema UP/bentonita e do híbrido UP/juta-bentonita.
 - Avaliar a influência do antichama nas propriedades mecânicas do compósito UP/juta, do sistema UP/bentonita e do híbrido UP/juta-bentonita.
 - Estudar a sorção de água do compósito UP/juta; do sistema UP/bentonita e do híbrido UP/juta-bentonita.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1. Introdução

Este capítulo visa fornecer embasamento teórico sobre os temas investigados neste trabalho, a saber, compósitos, fibras naturais como reforço em polímeros, nanocompósitos à base de cargas minerais e produtos antichama.

O desenvolvimento dos compósitos poliméricos foi motivado pela tentativa de substituir materiais de engenharia tradicionais como a madeira, o vidro e os materiais metálicos, por produtos sintéticos com propriedades específicas para uma determinada aplicação. A crescente evolução tecnológica de processos tem permitido o emprego de plásticos reforçados em substituição aos materiais convencionais com vantagens econômicas e de produtividade.

Vários são os materiais que podem ser usados como reforços em matriz polimérica. As fibras de vidro foram as precursoras das aplicações, inovações e melhorias tecnológicas no desenvolvimento de compósitos poliméricos. Com o tempo, foram surgindo outras fibras sintéticas com perspectivas de substituir com vantagens às fibras de vidro, destacando-se as fibras de carbono, kevlar e boro (BLASS, 1988). Estas fibras, por terem preços bem mais elevados do que a de vidro, têm sua utilização restrita praticamente a aplicações aeroespaciais e desportivas onde seu alto custo é justificado pelo elevado desempenho.

Uma outra classe de reforços que tem despertado grande interesse é a de fibras naturais, já que as mesmas, além de exibirem boas propriedades mecânicas possuem preços atrativos, são leves, abundantes, não tóxicas, pouco abrasivas aos equipamentos de processamento e provêm de fontes renováveis (BLEDZKI & GASSAN, 1999).

O surgimento de novas cargas à base de nanomateriais obtidos a partir de filossilicatos organofílicos, também tem sido motivo de grande interesse por

apresentar combinações muito favoráveis de resistência mecânica e tenacidade, enquanto o uso de cargas convencionais geralmente eleva a rigidez às custas da resistência ao impacto.

2.2. Compósitos

Um compósito pode ser definido como sendo uma combinação de dois ou mais materiais, onde estão presentes uma fase contínua, constituída pela matriz, e a fase descontínua, o reforço, sob forma de fibras, partículas esféricas ou plaquetas, embebidas na matriz, sendo que cada qual permanece com suas características individuais (FLINN, 1981; LARANJEIRA, 1992).

As propriedades dos compósitos são controladas, principalmente, pelas propriedades de seus materiais constituintes, teor, grau de dispersão, geometria do reforço, razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro) e orientação das fibras. Estas propriedades controlam a homogeneidade do produto. As características de anisotropia de um compósito são influenciadas enormemente pela orientação do reforço. Compósitos longitudinalmente orientados são anisotrópicos por natureza e o máximo na resistência é obtido quando o material é testado na direção do alinhamento das fibras. Na direção transversal ao alinhamento das fibras o reforço é virtualmente inexistente e, portanto, o material falha a tensões muito baixas (HULL & CLYNE, 1996; JOSEPH et al, 1999).

As propriedades finais dos compósitos dependem fundamentalmente da forma como os componentes individuais interagem entre si, ou seja, dependem da interface entre as fases descontínua e contínua (HULL & CLYNE, 1996).

A combinação de propriedades físicas, mecânicas e químicas dos componentes de um compósito para proporcionar as características desejadas ao produto final deve ser realizada conhecendo-se as propriedades de cada componente. Uma propriedade física dos materiais que afeta diretamente a estrutura dos compósitos é o coeficiente de expansão térmica. Uma discrepância muito acentuada entre os componentes do compósito dificulta a adesão entre os componentes, pois a dilatação ou a contração diferencial favorece a separação das fases na região interfacial. Quanto mais fraca for a interação atômica ou

molecular na estrutura do material maior será o coeficiente de expansão térmica (HAGE, 1989).

Quando se utilizam cargas fibrosas, as tensões aplicadas ao sistema são transferidas pelo polímero à fibra por um mecanismo de transferência de tensão por cisalhamento (BRYDSON, 1992). Para que haja transferência efetiva de tensões é necessário que a interface seja forte, isto é, que haja boa adesão entre os componentes.

2.2.1. Processamento de Compósitos

Existem várias formas de processamento para compósitos reforçados por fibras a base de resinas termofixas, as quais variam desde métodos exclusivamente manuais até métodos mais sofisticados e automatizados como a injeção a vácuo, possibilitando, assim, a obtenção de produtos com propriedades mecânicas distintas e que podem ser utilizados em diversos campos de aplicações. As técnicas de processamento de compósitos mais utilizadas estão descritas, sucintamente, de acordo com HANCOX & MAYER, 1989 e BLASS, 1988.

2.2.1.1. Moldagem Manual (Hand Lay-Up)

Este método consiste em aplicar camadas alternadas de fibras, na forma de tecido ou manta, e resina ao molde. A resina contendo o agente de cura é depositada sobre as fibras com auxílio de um rolo ou pincel que também tem a finalidade de eliminar as bolhas existentes no compósito. A cura do sistema pode ocorrer tanto à temperatura ambiente como sob aquecimento. A Figura 2.1 ilustra o um processo hand lay-up.

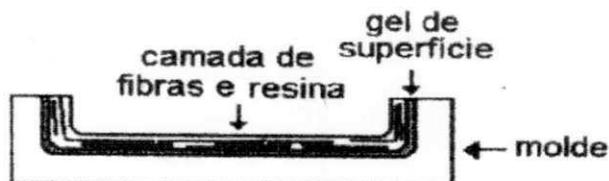


Figura 2.1 – Ilustração de um processo hand lay-up.

2.2.1.2. Moldagem à Pistola (Spray -Up)

Neste processo as fibras picotadas e a resina são depositadas simultaneamente no molde, através de uma pistola. É usado para obtenção de peças com geometria complexas ou muito grandes. Essa técnica é muito mais rápida do que a “hand lay-up” e utiliza o mesmo tipo de molde. No entanto, os custos são mais elevados ao se comparar com a moldagem manual e, as propriedades mecânicas apresentam uma tendência de maior variabilidade. A Figura 2.2 mostra um esquema da moldagem por spray-up.

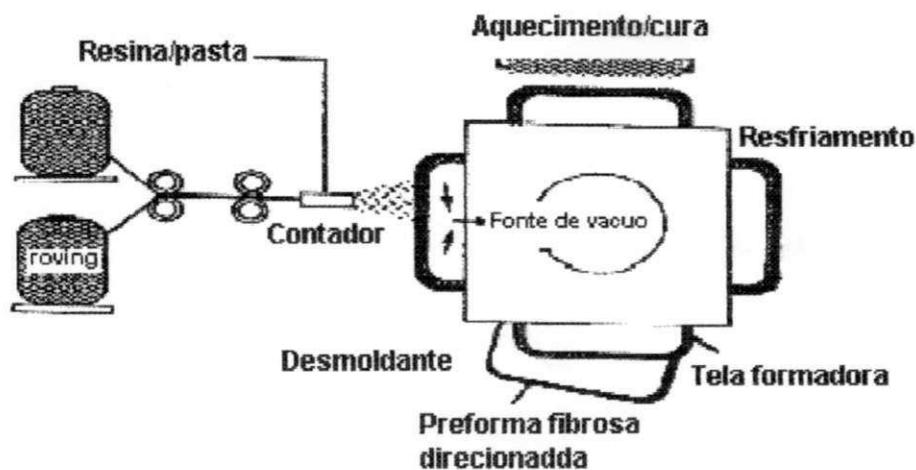


Figura 2.2 – Ilustração esquemática do processo de moldagem por spray-up

2.2.1.3. Moldagem à Vácuo

Este método é um aprimoramento dos processos manual e à pistola, pois, permite a obtenção de laminados de elevada resistência mecânica como também, a produção de peças com acabamentos lisos em todos os lados. Após a aplicação normal das fibras e da resina no molde, coloca-se um filme flexível sobre o moldado, antes da cura, de modo que se cubra totalmente o contorno do molde. O vácuo é aplicado entre o molde e o filme retirando as bolhas, o excesso de resina e eliminando as falhas de impregnação.

2.2.1.4. Moldagem sob Pressão (Pressure-bag)

Este método consiste em uma variação da moldagem a vácuo, sendo que nesse processo, após a laminação normal, é aplicada uma pressão na forma de ar comprimido ou vapor sobre o filme flexível que cobre o laminado, obtendo-se assim, um produto mais compacto e com superfícies mais lisas.

2.2.1.5. Bobinagem (Filament Winding)

Este processo é empregado na fabricação de componentes ocos que possuem eixo de simetria e requerem um volume alto de fibras com um controle cuidadoso da orientação da fibra. A fibra contínua passa por um banho de resina e em seguida é bobinada em mandril giratório. Uma colocação precisa da fibra é conseguida controlando-se a velocidade do bobinamento e suas operações intermediárias. A Figura 2.3 mostra um esquema dessa técnica.

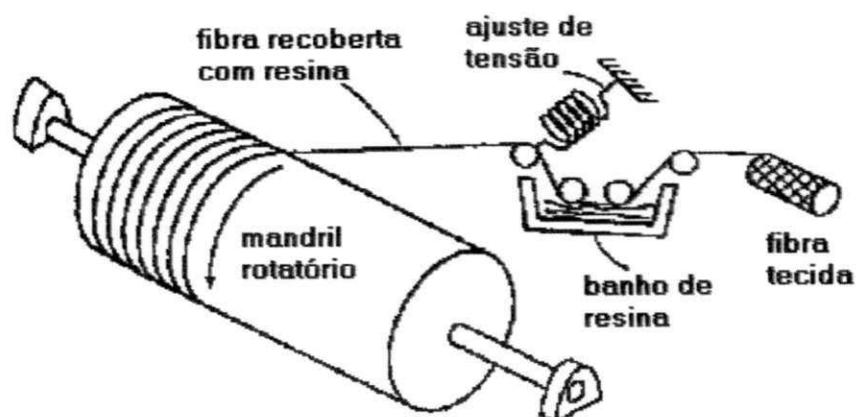


Figura 2.3 – Esquema do processo filament winding.

2.2.1.6. Pultrusão

Esta técnica consiste em passar as fibras impregnadas por uma estampa para produzir um perfil acabado com etapas posteriores de cura e aparagem. Para assegurar uma cura perfeita e aumentar a velocidade do processo, estufas são normalmente utilizadas. Esse é um processo contínuo e facilmente automatizado, com alta produção. Além disso, é possível obter-se uma grande variedade de formas. A Figura 2.4 mostra o esquema do processo de pultrusão.

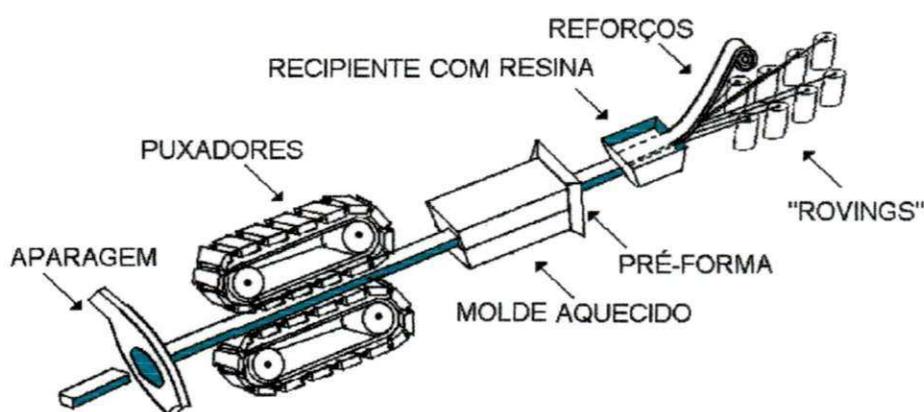


Figura 2.4 – Ilustração do processo de pultrusão.

2.2.1.7. Moldagem por Compressão

A moldagem por compressão é o método de conformação de plásticos mais antigo. Nesse processo, o molde, em duas partes é montado em uma prensa, geralmente hidráulica. Estando a prensa aberta, deposita-se o material de moldagem (na forma de pó, esferas, tabletes ou pré-formas) sobre a cavidade do molde inferior. A prensa é, então, acionada de modo que os moldes incidam suavemente um contra o outro, aumentando progressivamente a pressão exercida sobre o material a moldar.

Na moldagem de peças de grande porte, normalmente, faz-se uma pré-prensagem para eliminação de gases que por ventura tenham ficado presos no material, reduzindo assim, a tendência à formação de bolhas e, o tempo de cura no caso dos polímeros termorrígidos.

A seguir, a prensa é acionada, abrindo o molde e a peça é extraída, na operação conhecida como desmoldagem.

Esta sequência de operação pode ser realizada de forma manual, automática ou semi-automática e encontra-se ilustrada na Figura 2.5(a-d).

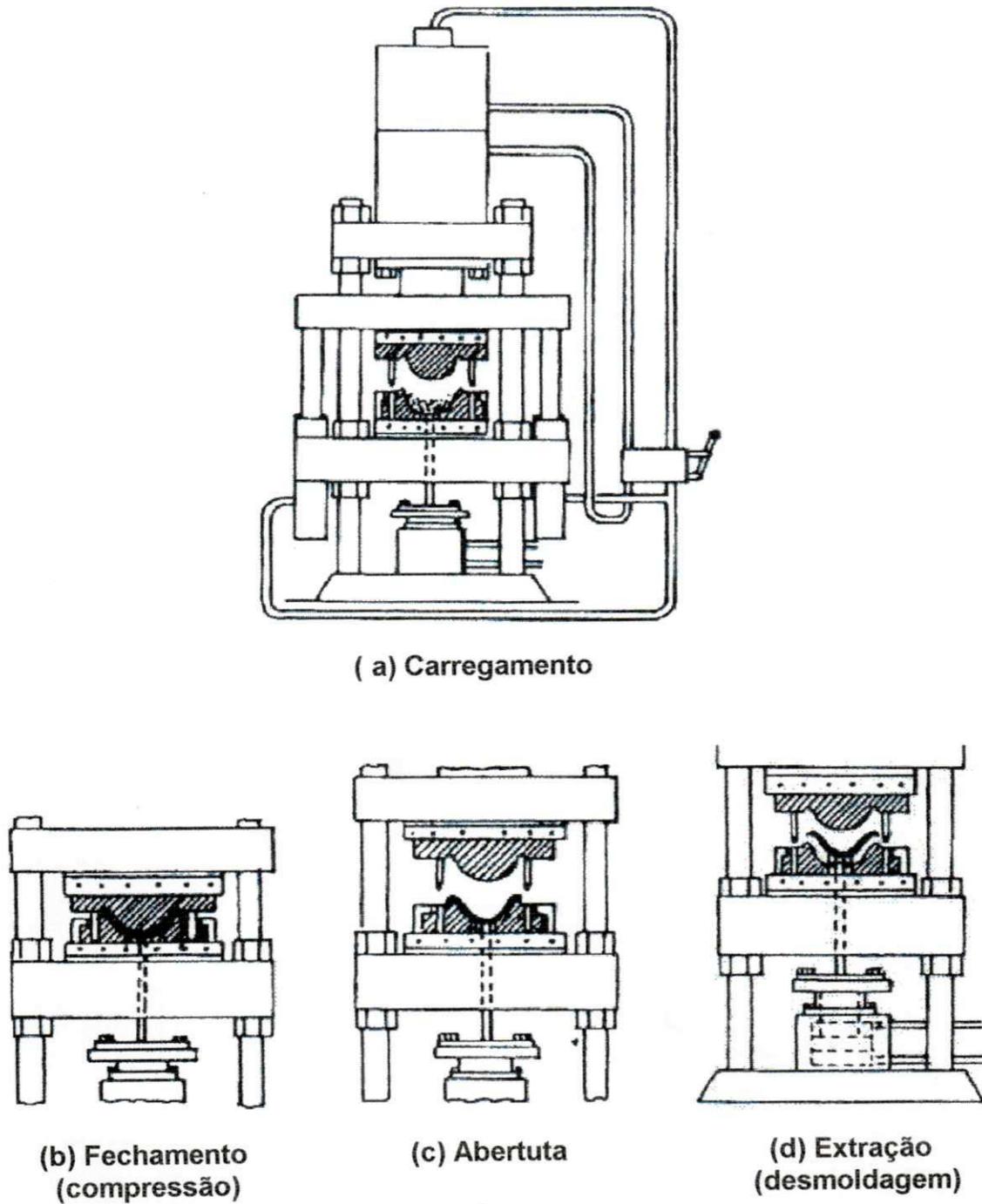


Figura 2.5 – Sequência de operações na moldagem por compressão em prensa semi-automática.

2.3. Nanocompósitos

Os nanocompósitos são uma nova classe de compósitos onde as partículas de reforço possuem dimensões mínimas, isto é, estão dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica. Dentre todos os possíveis precursores dos nanocompósitos, os baseados em argilas e silicatos em camadas foram os mais investigados. Isto porque os materiais argilosos são facilmente caracterizados e porque suas intercalações químicas são conhecidas há um longo tempo (MORGAN & HARRIS, 2003; ALEXANDRE & DUBOIS, 2000). Os filossilicatos a serem usados na obtenção de nanocompósitos devem ser submetidos a um tratamento químico onde ocorre a troca iônica dos cátions entre as camadas por cátions orgânicos, particularmente íons alquilamônio, permitindo a modificação das superfícies e aumentando o espaçamento entre as camadas para intercalação do polímero. Essa troca iônica é de fundamental importância, pois, a bentonita, que é um dos argilominerais mais usados em nanocompósitos é hidrofílica em seu estado natural e só se dispersa satisfatoriamente em polímeros fortemente polares ou em água. No caso de polímeros hidrofóbicos, apolares, o tratamento orgânico faz com que a bentonita modificada (argila organofílica) torne-se hidrofóbica, e capaz de ser bem dispersa no polímero.

O uso de argilas orgânicas (*organoclay*) como precursoras para formação de nanocompósitos tem sido estendido para vários sistemas poliméricos incluindo epóxis, poliuretanos, poliimidas, borracha nitrila, poliésteres, polipropileno, entre outros. (LeBARON et al., 1999).

Os nanocompósitos, quando comparados ao polímero puro ou a compósitos convencionais exibem acentuados aumentos nas propriedades mecânicas, físicas e químicas. O mecanismo de reforço provocado por argilas organofílicas explica-se em função das propriedades interfaciais, da mobilidade restrita das cadeias poliméricas em contato com as lamelas bem como das dimensões nanométricas do reforço que reduzem a distância interparticular.

Propriedades térmicas, óticas e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila. Nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica, menor coeficiente de expansão térmica e menor

flamabilidade que a matriz que os constituem e podem apresentar também caráter autoextinguível. Além disso, ao contrário dos compósitos convencionais, apresentam boa transparência devido às dimensões nanométricas das lamelas de argila fato que evita o espalhamento da luz (KORNMAN, 1999).

Segundo BEALL (1999) a permeabilidade dos nanocompósitos também sofre reduções substanciais em relação à matriz pura, devido a dois fatores: o elevado fator de forma das camadas da argila, aumentando a tortuosidade do caminho percorrido pelo penetrante no material, e a restrição imposta à mobilidade das cadeias poliméricas pelas lamelas.

A permeabilidade de moléculas de baixa massa molar em um material polimérico é governada por diversos fatores entre os quais se incluem: rigidez da cadeia, empacotamento molecular, forças moleculares, mobilidade molecular e grau de polaridade (CRANK & PARK, 1968). A cristalinidade exerce forte influência nas propriedades de transporte uma vez que os cristalitos comparados com a fase amorfa são impermeáveis e, conseqüentemente, reduzem o volume da fase permeável (amorfa) e aumentam a tortuosidade do caminho a ser percorrido pelo penetrante. As cargas com elevada razão de aspecto, como em nanocompósitos, exercem efeito similar ao da cristalinidade, pois também são impermeáveis e o penetrante precisará desviar do obstáculo, tornando a difusão um processo mais lento.

Devido às inúmeras propriedades que podem ser apresentadas pelos nanocompósitos, essa classe de material está sendo projetada para as mais diversas finalidades, como a produção de plásticos que retardam a chama, que não riscam facilmente (para uso em óculos) e que sejam mais resistentes e leves. Nanocápsulas que aprisionam fármacos e biomoléculas já estão sendo introduzidas no mercado na área de medicamento e cosméticos. Dentre outras aplicações, cita-se o caso de visores luminescentes que também são produtos de nanotecnologia, pois trabalham com filmes extremamente finos, de dimensões moleculares (ANON, 2003).

Segundo ZILG et al. (2000) de um modo geral, os nanocompósitos polímero/argila podem apresentar:

- elevação da rigidez sem perda da tenacidade;
- elevação da temperatura de distorção térmica;
- elevação da resistência ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia;
- aumento da resistência ao rasgamento de elastômeros;
- melhor brilho superficial;
- aumento da rigidez sem desgaste nos equipamentos de transformação, uma vez que os filossilicatos, ao contrário das fibras curtas de vidro, são relativamente flexíveis e macios;
- melhoria das propriedades de barreira contra a permeação de gases e líquidos como, por exemplo, em embalagens, particularmente em termos de restrição de oxigênio e vapor;
- redução da flamabilidade, atuando como um aditivo antichama não halogenado.

2.3.1. Estrutura dos Nanocompósitos

Dependendo da natureza dos componentes usados (silicatos em camadas, cátion orgânico e matriz polimérica) e o método de preparação, três tipos de compósitos podem ser obtidos quando a argila é associada com um polímero.

Se o polímero não intercalar entre as camadas de argila, uma fase separada do compósito é obtida, isto é, a estrutura formada será semelhante à de um microcompósito e a argila terá o comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora de propriedades. Neste caso, não ocorre a formação de um nanocompósito verdadeiro. Se poucas ou apenas uma cadeia polimérica intercalar entre as lamelas de argila organofílica aumentando a

separação basal das mesmas sem destruir o empilhamento natural da argila, a estrutura formada será uma estrutura multicamadas, na qual as camadas alternadas de polímero e argila possuem distância repetitiva de nanômetros. Esse sistema é conhecido como nanocompósito intercalado. No entanto, quando a quantidade de cadeias intercaladas nas galerias é suficiente para aumentar a distância interplanar, a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as camadas, o nanocompósito é denominado esfoliado ou delaminado. Nessa situação as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica, orientadas aleatoriamente e podendo estar separadas por dezenas de nanômetros. O sistema não apresenta mais nenhum ordenamento e, por isso, é chamado de nanocompósito delaminado ou esfoliado (ANDRADE, 2003; KORNMANN, 1999). A Figura 2.6 mostra uma representação esquemática das possíveis estruturas obtidas após a síntese de nanocompósitos.

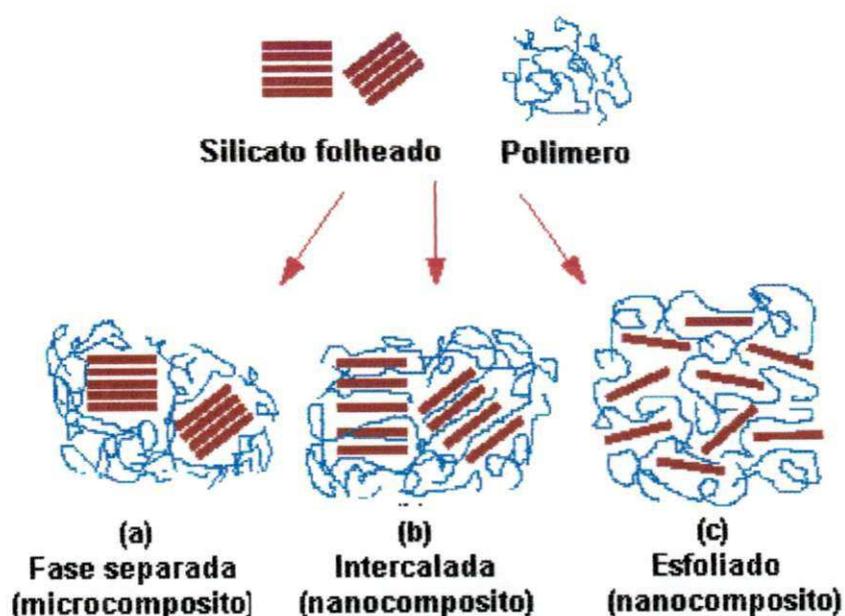


Figura 2.6. Representação esquemática das possíveis estruturas obtidas após a síntese de nanocompósitos (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

Em resumo, intercalação ocorre quando uma pequena quantidade de polímero penetra nos espaços das galerias entre as lamelas de argila, gerando separações que variam de 20–30 Å; já a esfoliação ou delaminação ocorre quando o polímero promove a separação das lamelas de 80–100 Å ou mais, (DENNIS et al., 2001).

2.3.2. Métodos de Preparação de Nanocompósitos

Os métodos de obtenção dos nanocompósitos são: polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão.

- Polimerização *In Situ*

Este método baseia-se no uso de um ou mais monômeros que podem ser polimerizados linearmente *in situ* ou reticulados e, foi o primeiro método usado para sintetizar nanocompósitos polímero-silicato em camadas, sendo, atualmente o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matriz termofixa. Neste método, a argila organofílica é dispersa e expandida no monômero para, a seguir, a reação de polimerização ser iniciada com a adição de um agente de cura ou reticular (MESSERSMITH & GIANNELIS, 1995).

A Figura 2.7 ilustra o esquema da síntese de nanocompósitos através da polimerização *in situ*.

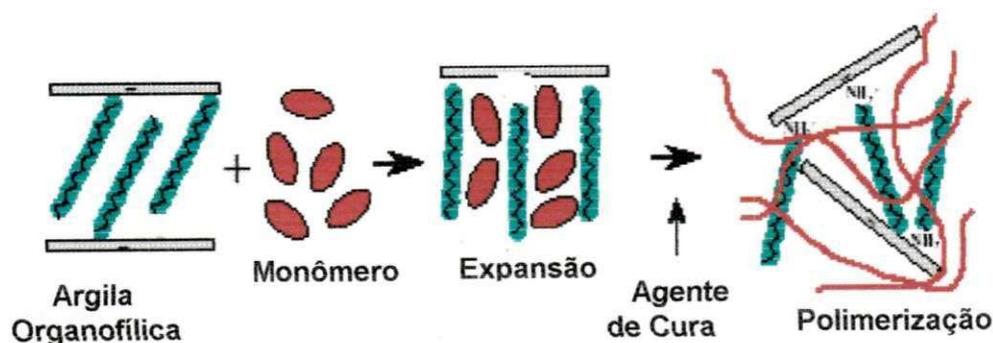


Figura 2.7 – Esquema da síntese de nanocompósitos por polimerização *in situ* (KORNMANN, 1999).

- Intercalação por Solução

A intercalação por solução emprega um sistema de solvente no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas em um solvente polar, tal como: água, tolueno ou clorofórmio. Inicialmente, a argila organofílica é dispersa e expandida no solvente; a seguir uma solução do polímero nesse solvente é adicionada à dispersão permitindo, assim, a intercalação do polímero nas lamelas. Posteriormente, o solvente é retirado por evaporação sob vácuo.

Polímeros hidrossolúveis em água, tais como poli(álcool vinílico), poli(vinil pirrolidona), poli(óxido de etileno) têm sido intercalados dentro dos espaços entre as camadas de argila através deste método.

O uso de grandes quantidades de solventes orgânicos é o que torna este método pouco viável, tanto do ponto de vista econômico como ambiental (SHEN et al., 2002). No entanto, este tipo de síntese permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade (KORNMANN, 1999).

A Figura 2.8 mostra o esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.

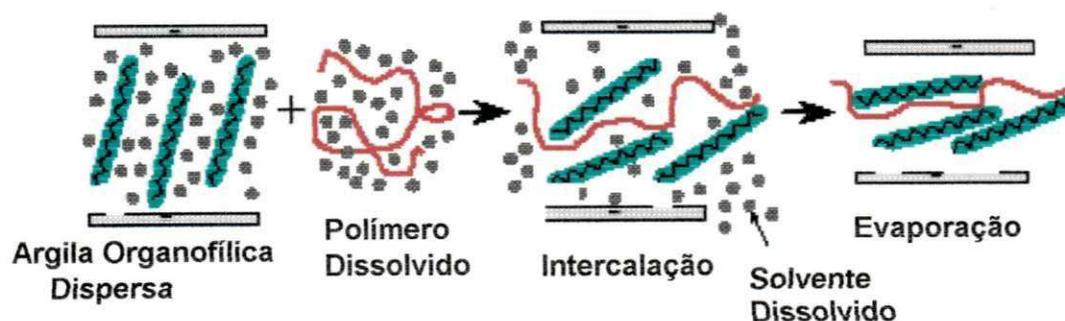


Figura 2.8 – Ilustração da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução (KORNMANN, 1999).

- Intercalação por Fusão

Este método tem se tornado o mais atrativo para a obtenção de nanocompósitos com matriz termoplásticas, desde que foi introduzido em 1990 por Giannelis. Neste método de intercalação, o polímero é misturado com a argila

organofílica e a seguir processado acima da temperatura de fusão do material e permitir a intercalação das moléculas entre as lamelas. Polímeros tais como poli(óxido de etileno), poliestireno e uma série de polímeros derivados de estireno, copolímeros (estireno-butadieno), poliamida 6 e copolímero dibloco de polietileno-poli(etileno glicol) têm sido intercalados por fusão no interior de argilas, predominantemente dentro daquelas compostas por silicato em camadas modificadas organicamente. O método de intercalação por fusão tem grande vantagem tanto sobre a intercalação por polimerização quanto sobre a intercalação por solução. Este método tanto é favorável do ponto de vista ambiental devido à ausência de solventes orgânicos, quanto é compatível com técnicas industriais de mistura e processamento correntes, o que permite o desenvolvimento de nanocompósitos através da utilização de equipamentos comuns de transformação como extrusoras, injetoras e misturadores (SHEN et al., 2002).

A Figura 2.9 mostra esquematicamente, o processo de intercalação por fusão.

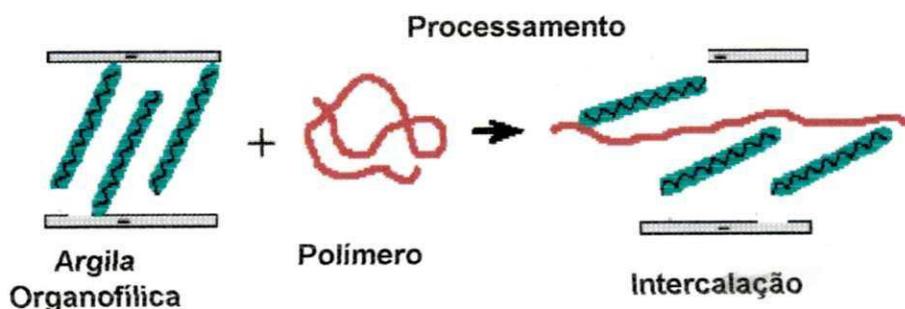


Figura 2.9 - Ilustração da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão (KORNMANN, 1999).

2.4. Tipos de Reforços

A incorporação de cargas em polímeros tem como objetivo melhorar as propriedades físicas, térmicas e mecânicas da matriz, além de modificar a aparência superficial, as características de processamento e reduzir custos

(LINARES et al., 1982). Desta forma é possível obter-se materiais com propriedades adequadas para fins específicos (CARRIÈRE, 1991).

As principais características das cargas que influenciam as propriedades do compósito são o tamanho e a geometria, pois estas podem alterar a morfologia da matriz (McGENIT, et al.,1991). A orientação das cargas também exerce forte influência nas propriedades dos compósitos.

As cargas de reforço podem ser de material orgânico ou inorgânico (metálico ou cerâmico), de forma regular ou irregular, fibroso (tecido ou não) ou pulverulento (amorfo ou cristalino), com fragmentos globulares, lamelares (como flocos) ou como fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares, de material monocristalino (wiskers) (MANO, 1991).

As cargas minerais proporcionam aumentos na rigidez, dureza e, algumas vezes, na resistência e temperatura de distorção térmica dos compósitos de matriz polimérica. Os elastômeros proporcionam aumento na resistência ao impacto de matrizes poliméricas frágeis. As fibras, pelas suas características unidirecionais, incrementam acentuadamente a maior parte das propriedades mecânicas na direção longitudinal ao reforço. Tecidos, tramados ou não, são utilizados na fabricação de laminados com propriedades mais isotrópicas.

Dentre os principais requisitos que uma carga deve possuir podem ser citados: boas propriedades físicas, baixa absorção de umidade, baixo custo e disponibilidade, boa molhabilidade e ausência de odor (RICHARDSON, 1989; LARANJEIRA, 1992).

Teores elevados de carga tendem a reduzir a eficiência de reforço como consequência da difícil dispersão das cargas, do intenso cisalhamento provocado pelo processamento, da aglomeração e quebra das cargas (AHMED & JONES, 1990).

Nos últimos anos, tem-se verificado cada vez mais, estudos sobre o emprego de fibras vegetais e de cargas minerais nanoparticuladas em matrizes poliméricas (CARVALHO, 1997; ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

2.4.1. Fibras Naturais

As fibras naturais podem ser subdivididas em:

- a) **Fibras de origem mineral** - ex: asbesto e fibra de vidro.
- b) **Fibras de origem animal** – ex: lã e seda.
- c) **Fibras Vegetais** – podem ser do talo, das folhas, do fruto ou de gramíneas, sendo que as fibras de folhas são as mais utilizadas como reforço por serem mais grossas em relação às demais.

As fibras de talo (ex: juta, linho, cânhamo, rami e piaçava) são originárias de plantas dicotiledôneas, ocorrendo na entre-casca do talo.

As fibras das folhas (ex: sisal, palma, caroá e fibra de banana) são originárias das plantas monocotiledôneas, ocorrendo em feixes com extremidades sobrepostas produzindo filamentos contínuos.

As fibras de gramíneas são obtidas do bambu e da cana-de-açúcar.

Por fim, as fibras do fruto (ex: algodão e coco) ocorrendo na superfície das sementes e dos próprios frutos.

2.4.2. Fibras Vegetais

As fibras vegetais, por serem compostas principalmente de celulose, são também chamadas de fibras celulósicas ou lignocelulósicas.

As propriedades apresentadas pelas fibras vegetais são dependentes da idade da planta, tipo de solo, condições climáticas, do local e das condições de processamento, bem como de sua estrutura e composição química (CARVALHO, 1997; GOWDA, et al., 1999).

Em relação às fibras sintéticas, as fibras vegetais apresentam como vantagens o baixo custo, baixa densidade, são recursos renováveis e biodegradáveis, possuem baixa abrasividade e apresentam boa resistência à quebra durante o processamento. Além disso, possuem módulo e resistência que as tornam viáveis para reforço em matrizes poliméricas. As desvantagens observadas no uso das fibras vegetais dizem respeito à sua incompatibilidade com

muitas matrizes poliméricas, elevada susceptibilidade ao ataque por fungos, baixa resistência em meios alcalinos e ácidos e à alta absorção de água. A absorção de umidade pode resultar em inchamento das fibras e o interesse na estabilidade dimensional dos reforços em compósitos não pode ser ignorado. No compósito, a absorção de umidade é minimizada devido ao recobrimento da fibra pelo polímero. A absorção de umidade das fibras pode ser reduzida através de modificações químicas, mas, isto implica em acréscimo no custo do produto. Uma boa adesão fibra/matriz também pode diminuir a razão e quantidade de água absorvida pelo compósito. Outro obstáculo no uso de fibras vegetais em compósitos poliméricos está associado à baixa temperatura de processamento permitida devido à degradação da fibra lignocelulósica e/ou à possibilidade de emissões de voláteis que poderiam afetar as propriedades dos compósitos. A temperatura de processamento é, portanto, limitada a aproximadamente 200 °C, embora seja possível usar altas temperaturas por períodos curtos. Isto limita o tipo de termoplástico que pode ser usado como matrizes em compósitos reforçados por fibras vegetais, de modo que, para estes compósitos, as matrizes termoplásticas mais utilizadas são: Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Poli(Cloreto de Vinila) (PVC) e Poliestireno (PS) (ROWELL et al, 1996).

2.4.2.1. Microestrutura e Composição Química das Fibras Vegetais

As fibras naturais de origem vegetal podem diferir significativamente na sua aparência física, mas possuem, similaridades que as identificam como uma família. As características das fibras dependem das propriedades dos seus constituintes individuais, da estrutura fibrilar e da matriz lamelar. O composto predominante na parede da célula vegetal é a celulose, formada por cadeias de moléculas de glicose, $C_6H_{10}O_5$, unidas entre si por átomos de oxigênio. Estas cadeias são agrupadas em feixes, formando as micelas. As micelas são agregadas em unidades maiores, as microfibrilas, que possuem uma largura de 250 Å e reúnem cerca de 2000 moléculas de celulose na seção transversal. As microfibrilas agregam-se em fibrilas mais grossas, ditas macrofibrilas, com largura

de $0,4 \mu\text{m}$ e 5×10^5 moléculas de celulose na seção transversal. A Figura 2.10 mostra a estrutura da parede celular.

Após a divisão celular, as células ou fibro-células, como também são chamadas, permanecem unidas por uma substância intercelular, denominada lamela média (LM), constituída principalmente por lignina. Cada fibro-célula é constituída por parede primária (PP), parede secundária (PS) e o lúmen. Nas paredes primárias, as fibrilas apresentam uma estrutura reticulada. De acordo com a orientação das microfibrilas, a parede secundária pode ser dividida em três camadas: S_1 , S_2 e S_3 . Na camada mais próxima da parede primária que é denominada S_1 , as microfibrilas são arranjadas em espirais formando ângulos com o eixo longitudinal da fibra e possui espessura aproximada de $2 \mu\text{m}$. A camada seguinte, a S_2 , é bem mais espessa e as microfibrilas são arranjadas na forma de uma espiral mais íngrene. A camada S_3 é semelhante à camada S_1 e suas microfibrilas estão dispostas, aproximadamente, na direção perpendicular ao eixo da fibra e, às vezes apresenta-se revestida por uma outra, a camada verrugosa. O lúmen é o canal central existente na parte interna da fibra que contém resíduos do protoplasma da célula (D'ALMEIDA, 1981). A Figura 2.11 mostra um esquema da organização da parede celular de uma fibra vegetal.

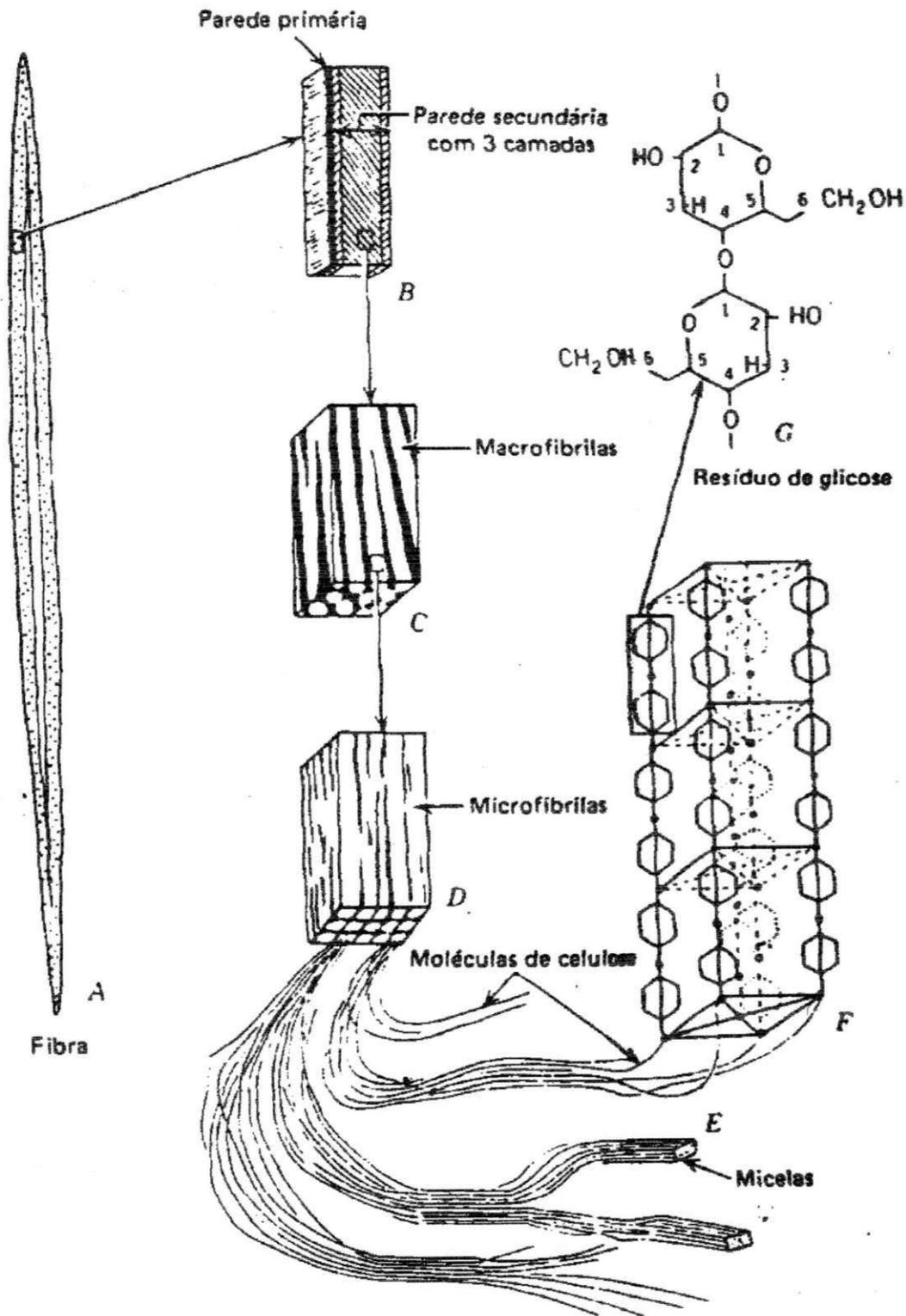


Figura 2.10 - Esquema da parede celular (D'ALMEIDA, 1981).

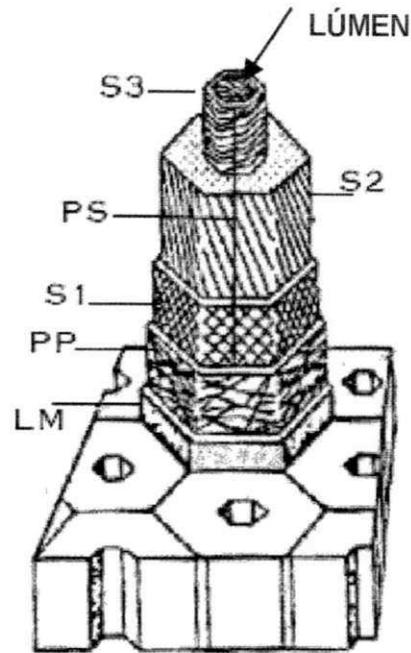


Figura 2.11 - Diagrama da estrutura em camadas da parede celular de uma fibra vegetal (PITA, 1996).

2.4.3. Juta

A juta é a segunda fibra vegetal mais usada no mundo, sendo tradicionalmente empregada na fabricação de cordas, sacarias, esteiras e produtos afins. As fibras de juta são extraídas das hastes da planta. O tipo *Corchorus capsularis* é cultivada em zonas de inundação e o *Corchorus olitorius* em zonas mais altas. É uma planta das regiões tropicais, onde a média climática anualmente mantém a umidade relativa alta com temperaturas constantes entre 20 °C e 25 °C (ERHARDT et al., 1975). No Brasil, os grandes cultivos de juta estão localizados na Região Norte. O comprimento destas fibras varia entre 250 a 1500 mm, e apresentam uma razão de aspecto (L/D), isto é, comprimento/diâmetro, de 125 (D'ALMEIDA, 1987; MORASSI, 1994).

A juta é, dentre as fibras naturais lignocelulósicas, uma das que apresenta maior rigidez, o que é atribuído ao seu elevado teor de celulose. Esta característica é importante em compósitos reforçados por este tipo de fibras, pois um dos critérios fundamentais ao se projetar estruturas é que estas apresentem deflexão mínima sob carga.

A juta é uma fibra natural renovável, degrada biologicamente sem trazer nenhum resíduo prejudicial ou tóxico, é reutilizável e descartável, de fácil secagem e baixo custo. Suas maiores desvantagens são a aspereza do tecido de juta, baixa resistência à umidade, moderado encolhimento quando molhada, pobre resistência à abrasão e susceptibilidade a ataques de fungos. A Tabela 2.1 apresenta as características e propriedades da juta e na Tabela 2.2 estão apresentadas algumas propriedades mecânicas dessa fibra.

Tabela 2.1- Características e propriedades da fibra de juta

CARACTERÍSTICAS	PROPRIEDADES
Comprimento da fibra	Fibra Técnica 1,2 a 3,0 m
Diâmetro da fibra	Aproximadamente 25 μm
Densidade	1,5 Kg/m^3
Higroscopicidade	Muito alta até 35% do peso seco. Em clima normal, a fibra absorve 12,5 a 14 % de umidade. Tolerância combinada de umidade 17 %.
Comportamento com ácido	Muito sensível a ácidos. Lixívias não prejudicam.
Cor	Em geral cinza para marron
Superfície da fibra	Lisa
Teste de combustão	Queima como outras fibras vegetais

Fonte (COSTA 1997)

Tabela 2.2- Propriedades mecânicas da fibra de juta

Resistência à tração	250-780 MPa
Módulo de elasticidade	21-49 GPa
Alongamento na ruptura	1,2-6,0 %

Fonte (COSTA 1994)

Quimicamente as fibras vegetais são constituídas, basicamente, de celulose, hemiceluloses, lignina, ceras e substâncias minerais. A Tabela 2.3 contém a composição química das fibras de juta.

Tabela 2.3- Composição química das fibras de juta.

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Ceras (%)	Substâncias Minerais (%)
Juta	82-85	21-24	12-14	0,4-0,8	0,8-1,5

Fonte (CARVALHO, 1997).

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar (1,4- β -D-glucopyranose). As propriedades mecânicas das fibras naturais dependem do tipo de celulose, pois, cada tipo de celulose tem sua geometria celular particular e as condições geométricas é que determinam as propriedades mecânicas. A Figura 2.12 mostra a estrutura da celulose.

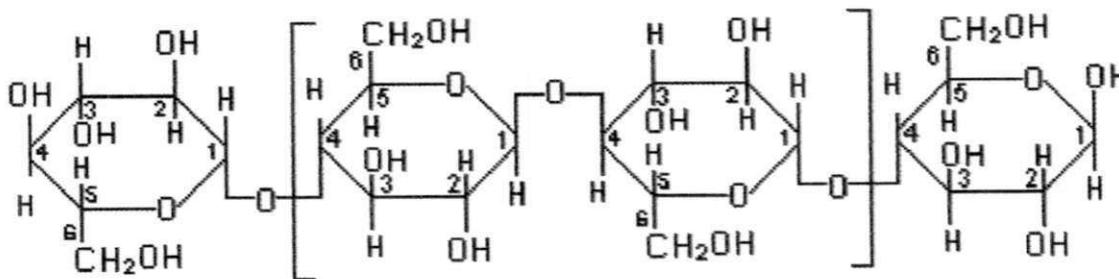


Figura. 2.12 – Estrutura da celulose (BLEDZKI & GASSAN, 1999).

As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem constituídos de vários tipos de unidades de açúcares, além de serem polímeros ramificados e de cadeias mais curtas.

A lignina é um polímero amorfo, de composição química complexa e de estrutura ainda não totalmente caracterizada; confere firmeza e solidez ao conjunto de fibras de celulose; difere dos polissacarídeos pela sua resistência à hidrólise ácida e pela sua alta reatividade com agentes oxidantes.

Os materiais estranhos incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, compostos inorgânicos, em menor quantidade. Estes, solúveis em solventes orgânicos, em água, ou ainda em ambos, são normalmente denominados extrativos (BLEDZKI & GASSAN, 1999; D'ALMEIDA, 1987).

2.4.4. Bentonita

Como já foi dito anteriormente, a bentonita é a carga mineral mais utilizada para a obtenção de nanocompósitos.

Segundo GRIM & NUVEM (1978) bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral.

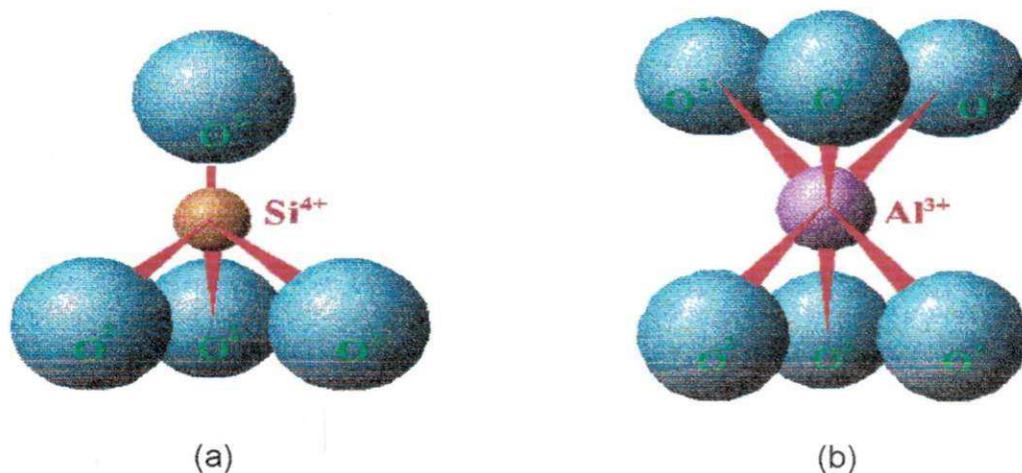
DARLEY & GRAY (1988) relataram que bentonita também tem sido definida como uma argila de granulometria fina que contém um mínimo de 85% de montmorilonita.

No Brasil, são utilizados os termos bentonita e bentonítico para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer conhecimento quanto à origem geológica ou à composição mineralógica (SOUZA SANTOS, 1992).

As bentonitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente, cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única bentonita brasileira contendo parte apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista no Estado da Paraíba (ZANDONADI, 1982; SOUZA SANTOS, 1992).

A estrutura dos argilominerais é basicamente composta de camadas compreendidas por folhas tetraédricas e octaédricas unidas e empilhadas uma sobre as outras (LUCHMAN & ROSSI, 1999).

A montmorilonita, que é o componente principal da bentonita, é constituída por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As Figuras 2.13 e 2.14 mostram a estrutura da montmorilonita



Figuras 2.13 – Representação esquemática de: (a) folha de silicato tetraédrica e (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita (VALENZUELA DÍAZ, 1999).

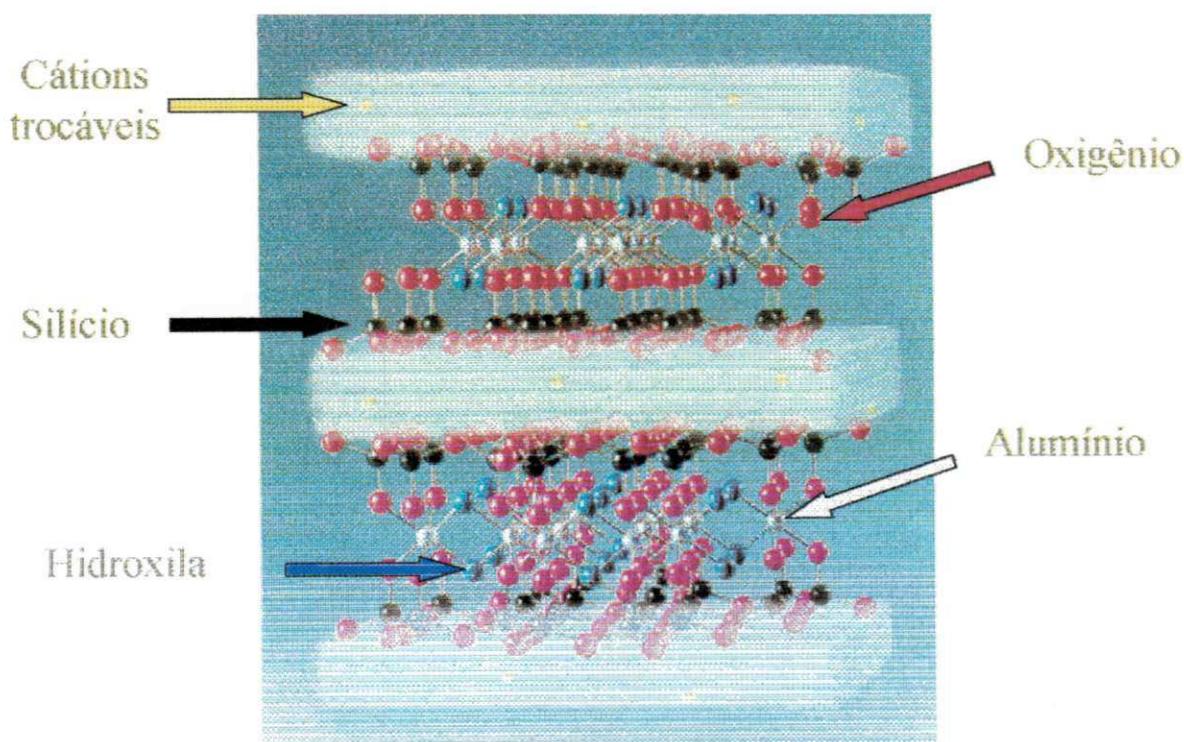


Figura 2.14 – Representação esquemática da estrutura cristalina do argilomineral montmorilonita (VALENZUELA DÍAZ, 1999).

Segundo VAN OLPHEN (1977) e AMORIM (2001) o Si^{4+} da folha tetraédrica pode ser substituída por cátions trivalentes, tais como o Al^{3+} ou o Fe^{3+} , ou cátions divalentes, Mg^{2+} ou Fe^{2+} , podem substituir o Al^{3+} na folha octaédrica. Neste caso, tem-se uma deficiência de cargas, sendo criado na superfície da argila um potencial negativo, que por sua vez é compensado pela adsorção de cátions. Cátions e ânions são também mantidos nas arestas do cristal. Em suspensão aquosa, estes íons podem permutar com íons da solução e são então chamados de cátions trocáveis. A quantidade de cátions adsorvidos pela argila expressa em miliequivalentes por cem gramas de argila seca é denominada de capacidade de troca de cátions (CTC).

De acordo com SOUSA SANTOS (1989) e Amorim, (2001) a carga negativa é balanceada por cátions intercalados entre as unidades estruturais e esses cátions podem ser íons alcalino terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) ou o metal alcalino Na^+ . Quando este cátion é o Na^+ , a argila é conhecida como bentonita sódica. De forma análoga, quando cátions Ca^{2+} são adsorvidos à superfície da argila, esta é conhecida como bentonita cálcica.

Para uso industrial existem dois tipos de argilas bentoníticas: as que não expandem e que são geralmente policatiônicas ou preponderantemente cálcicas e as que expandem em presença de solventes, onde o sódio é o cátion interlamelar preponderante (VALENZUELA DÍAZ et al., 1992).

Segundo LUMUS & AZAR (1986) quando o cátion associado à estrutura da argila é o sódio, a expansão pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido. Quando o cátion é o cálcio, a expansão interlamelar varia de 11,8 Å quando em estado seco, a um máximo de 18 Å, (Figura 2.15). A diferença na expansão das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se à força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas e seja adsorvida.

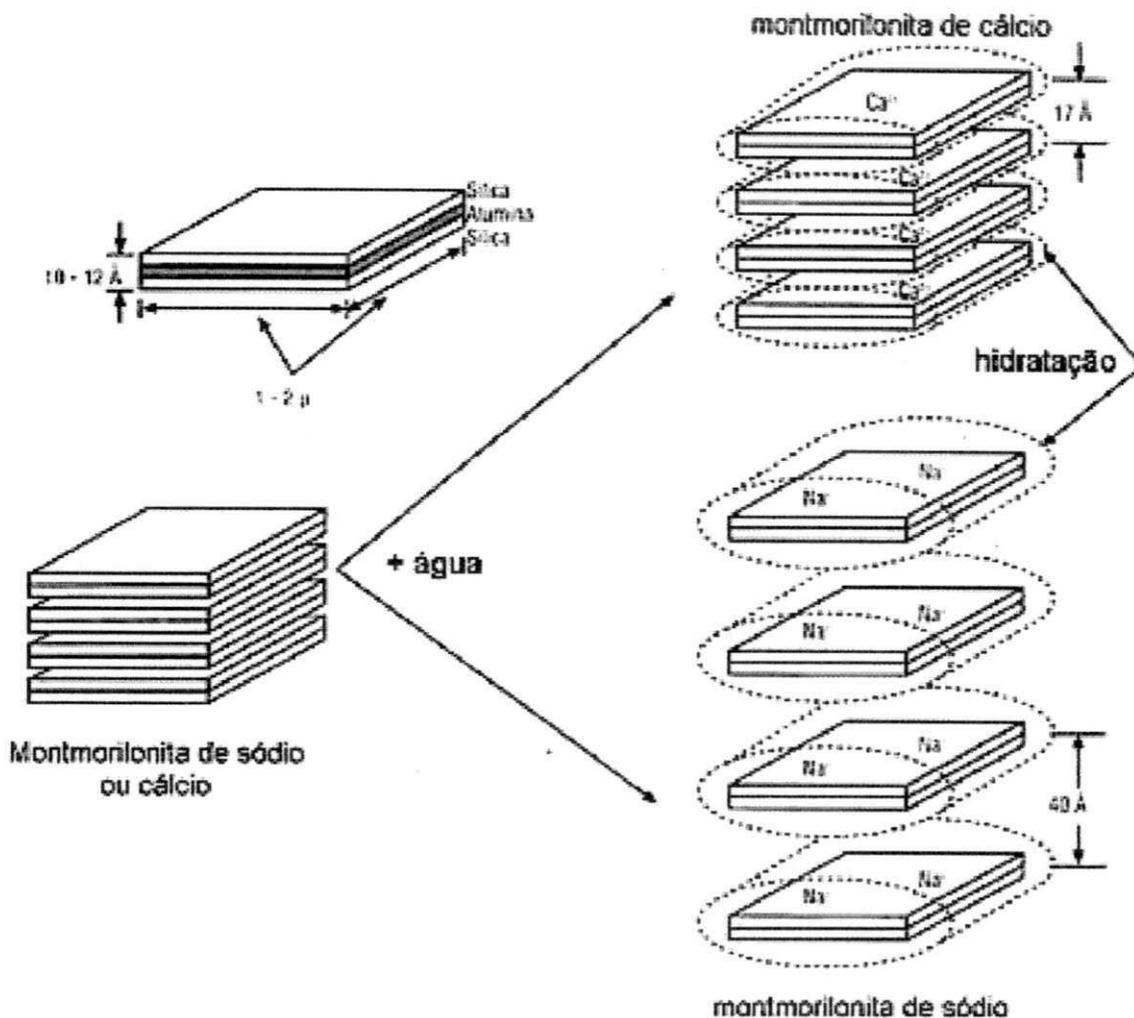


Figura 2.15 – Ilustração da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica (LUMUS & AZAR, 1986,).

Um aspecto decisivo para o emprego de filossilicatos como cargas para nanocompósitos é o seu grau de hidrofobia e o aumento da distância entre as camadas. Isto é obtido através da troca de íons na camada intermediária. Nas bentonitas expansíveis ao contato com água o íon Na^{2+} deve ser substituído por cátions orgânicos como, por exemplo, íons de alquil amônio. Após este tratamento a argila passará de hidrofílica para organofílica.

De acordo com BOYD et al., (1988) e JOSÉ, (2001), as bentonitas organofílicas podem ser sintetizadas a partir de sais quaternários de amônio, primários, secundários, terciários ou quaternários, com 12 ou mais átomos de carbono de fórmula geral: $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ ou $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}']^+$, onde R é a cadeia longa

de hidrocarboneto alquila. O sal é adicionado a uma dispersão aquosa de bentonita altamente delaminada, ou seja, cujas camadas encontram-se totalmente separadas facilitando a introdução de compostos orgânicos. Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de solventes e facilidade de troca de cátions, sendo as sódicas as bentonitas mais indicadas para as reações de troca com os sais de amônio (VALENZUELA DÍAZ, 1999). Segundo LABA (1993) e JORDAN (1949), nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilominerais, passando de hidrofílica para hidrofóbica.

VALENZUELA DÍAZ et al. (1999) estudaram os métodos de obtenção e as propriedades reológicas de argilas organofílicas utilizando esmectitas sódicas naturais e sais de amônio comercial com diferentes comprimentos de cadeia orgânica. Eles verificaram que os sais com cadeias longas cerca de 18 carbonos apresentaram melhores resultados tanto de distância interplanar quanto de inchamento. A Figura 2.16 ilustra a representação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da bentonita.

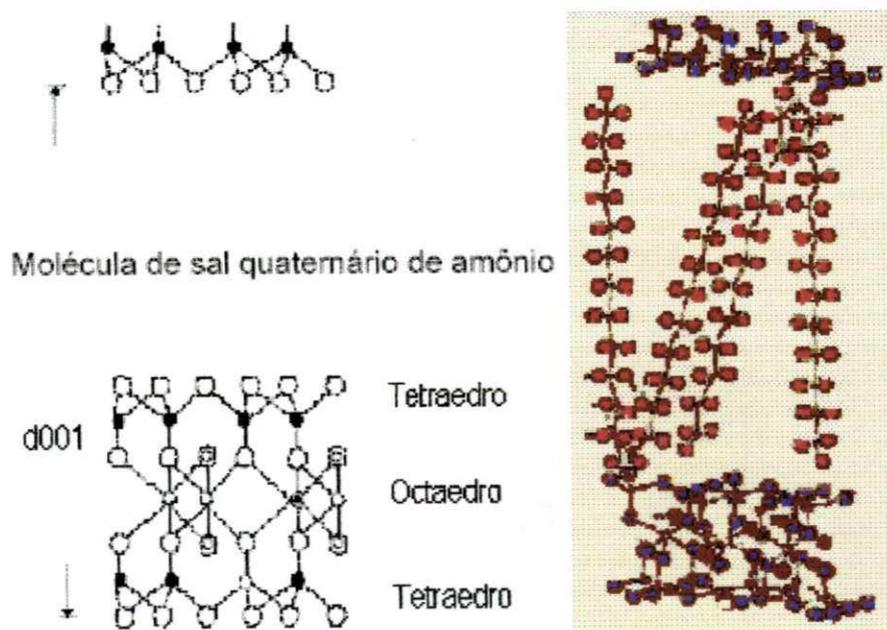


Figura 2.16 - Ilustração do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da

2.5. Matriz Polimérica

A matriz, além de ser responsável pelo aspecto externo do compósito e de proteger o reforço contra ataques químicos e físicos, tem como principal função dispersar ou aglomerar o reforço, e, quando submetida a uma tensão deve ser capaz de distribuir e transferir as tensões para o componente do reforço. A escolha de uma matriz para uma aplicação estrutural deve ser limitada, inicialmente, ao nível de deformação que ela sofre, quando submetida a uma solicitação. A deformação da matriz deve ser compatível com a deformação máxima do reforço.

Como matrizes poliméricas podem ser utilizados termorrígidos, termoplásticos e elastômeros. Para os compósitos avançados, a maior parte das matrizes poliméricas é à base de resinas termorrígidas, destacando-se as resinas epóxi, fenólica e poliéster (HULL & CLYNE, 1996).

As resinas epóxi embora apresentem excelentes propriedades mecânicas, baixa absorção de umidade, elevada resistência química e fácil processamento, são penalizadas por custos elevados e baixa resistência a intempéries. O processo de cura destas resinas é bem mais complexo do que o da resina poliéster. No caso das resinas fenólicas, sua principal desvantagem em comparação as resinas poliéster e epóxi é que durante a sua cura ocorre a evolução de água como subproduto. Portanto, sua aplicação em compósitos é mais complexa, pois a retirada da umidade passa a ser um importante fator durante o processo de fabricação.

As resinas poliéster são usadas em compósitos de uso geral, de baixo custo e não tão sofisticados. O processo de cura é exotérmico e exige um sistema à base de peróxidos orgânicos como catalisadores. Após a cura, apresentam boas propriedades elétricas e oferecem boa resistência à corrosão e a ataques químicos. A resina pura, no entanto, é relativamente fraca e quebradiça.

As matrizes termoplásticas, embora reduzam enormemente o custo de fabricação dos compósitos, não tem sido empregadas em compósitos avançados, pois têm, como limite, a temperatura de uso (HULL & CLYNE, 1996; CAVALCANTI, 2000).

2.6. Resina Poliéster

Os poliésteres são resinas que possuem grupos éster como elementos fundamentais em suas cadeias moleculares. Resultam da reação de condensação de um diol com um diácido, e dependendo do tipo de ácido empregado, o poliéster pode ser saturado (termoplástico) ou insaturado (termorrígido).

O poliéster saturado é obtido pela reação entre um diol e um diácido saturados resultando num produto termoplástico, cuja cadeia molecular é composta apenas por ligações simples entre átomos de carbono. Apresentam moléculas longas lineares e não são sujeitos a reações de reticulação, podendo ser encontrados em forma de fibras ou filme. As resinas são obtidas a partir do ácido ortoftálico, podendo apresentar-se como termoplásticos ou termorrígidos.

Os poliésteres insaturados são obtidos a partir de diácidos insaturados, um diácido saturado e um diol, resultando num produto termorrígido, cuja cadeia molecular é composta por ligações simples e duplas entre os átomos de carbono. É diluído num monômero vinílico, inibido, para facilitar sua estocagem e posterior utilização. Inicialmente encontra-se no estado líquido e após a adição de um agente de cura, solidifica formando uma estrutura termorrígida irreversível.

As propriedades mais importantes dos poliésteres insaturados incluem facilidade de manipulação, cura rápida sem liberação de substâncias voláteis e tóxicas, cores claras, estabilidade dimensional e, geralmente, boas propriedades físicas e químicas. As principais aplicações de resinas poliéster reforçadas por fibras são: estruturas de barcos, remos e objetos recreativos; meios de transportes (carcaças, partes para transporte de passageiros, cabinas de caminhões); bens de consumo (diversos artigos de bagagens, vara de pesca, cadeiras, carcaças de eletrodomésticos) e materiais de construção como tubos, calhas entre outros (BILLMEYER, Jr., 1984; CARVALHO, 1998; CAVALCANTI, 2000).

2.6.1. Estrutura do Poliéster Insaturado

A estrutura de um poliéster insaturado é composta, geralmente, de três componentes básicos: ácidos saturados, ácidos insaturados e glicóis. No caso de um poliéster de uso geral, estes componentes consistem de ácido ou anidrido ftálico, ácido fumárico ou anidrido maléico, propileno glicol e um monômero vinílico (normalmente o estireno), respectivamente. Cada um desses componentes tem uma função básica na obtenção da resina poliéster. O ácido insaturado fornece os pontos reativos para as ligações cruzadas, o ácido saturado determina o grau de espaçamento ou concentração das moléculas do ácido insaturado ao longo da cadeia do poliéster e o glicol, naturalmente, proporciona os meios para a esterificação e a ponte entre os ácidos para formar o polímero. O monômero vinílico dissolve o polímero formado durante a reação de esterificação e serve de ponte de ligação entre os pontos de insaturação presentes na cadeia do poliéster.

2.6.2. Poliéster Ortoftálico

Os poliésteres denominados ortoftálicos são considerados, do ponto de vista de aplicação, como de uso geral e são assim chamados, por terem como ácido o ortoftálico. A Figura 2.17 mostra a estrutura do ácido ortoftálico.

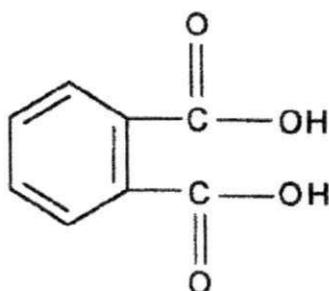


Figura 2.17 – Estrutura química do ácido ortofitalíco.

2.6.3. Estrutura Química da Resina Poliéster Ortoftálico

A resistência química de um poliéster está ligada principalmente ao índice de acidez, quantidade de grupos ésteres formados e densidades das ligações cruzadas.

Quando se produz uma resina poliéster insaturada partindo-se do ácido ortoftálico os dois radicais ácidos interferem entre si na cadeia do polímero em formação, fazendo com que essa cadeia seja mais curta. Essa interferência ocorre com o ácido em razão de proximidade desses radicais ácidos na molécula do material. Além disso, dificilmente este tipo de resina pode ser produzida com baixo índice de acidez, sem que o artifício de se adicionar um excesso de glicol seja utilizado no momento da reação. Esta adição excessiva de glicol prejudica a resistência química do polímero final em razão da afinidade que tem pela água (CARVALHO et al., 1998). A Figura 2.18 mostra a estrutura química da resina poliéster ortoftálica.

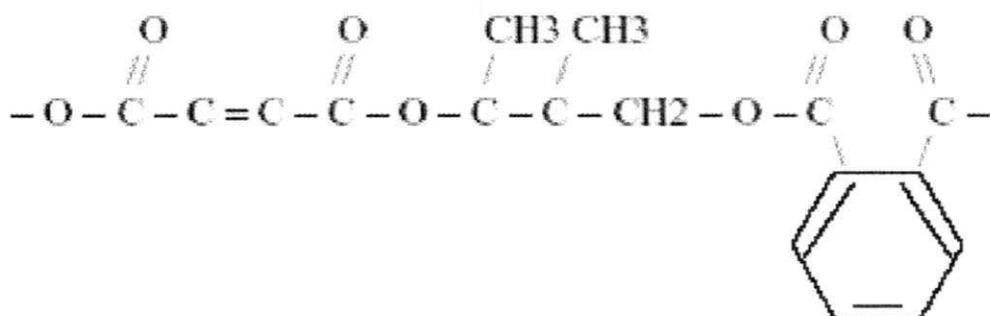


Figura 2.18 – Estrutura química da resina poliéster ortoftálico.

2.6.4. Processo de Cura da Resina Poliéster

A cura é a transformação de uma estrutura linear ou ramificada em uma estrutura tridimensional.

O processo de cura por meio de sistema de iniciador/acelerador ocorre pela geração de radicais livres que atacam as insaturações. Os radicais livres atacam as duplas ligações das macromoléculas e dos monômeros dando início a uma reação em cadeia que produz a total reticulação da resina.

As resinas poliéster podem ser curadas a frio ou à quente. Certos peróxidos são utilizados à temperatura ambiente como os dissociados através do uso de promotores ou acelerados. As quantidades dos promotores usados nas resinas são muito pequenas e, além do cobalto outros sais metálicos podem ser empregados em conjunto, como os sais de cobre, potássio, vanádio e manganês, dentre outros. Essa complexidade de promotores em combinações variadas altera as propriedades de cura da resina, tais como o controle exotérmico, tempo de gel, tempo de cura e outros. O tempo de gel é o tempo necessário para que a resina poliéster passe a exibir uma consistência gelatinosa após a mistura do catalisador (com ou sem acelerador) à mesma; já o tempo de cura é o tempo transcorrido para que a resina fique completamente polimerizada (endurecida) após a adição do catalisador.

A escolha de um sistema de cura é dependente de uma série de fatores a serem considerados, ou seja: tempo de gel, processo, tipo de atividade da resina, espessura da peça, temperatura da área de processo, tipo e quantidade da carga e do aditivo (CARVALHO et al., 1998; ECOPER, 2002).

A reação de cura da resina poliéster é exotérmica e, para uma resina pura, sem cargas ou aditivos, temperaturas superiores a 150 °C são atingidas durante a cura. A Figura 2.19 ilustra a curva da temperatura versus o tempo para um processo de cura.

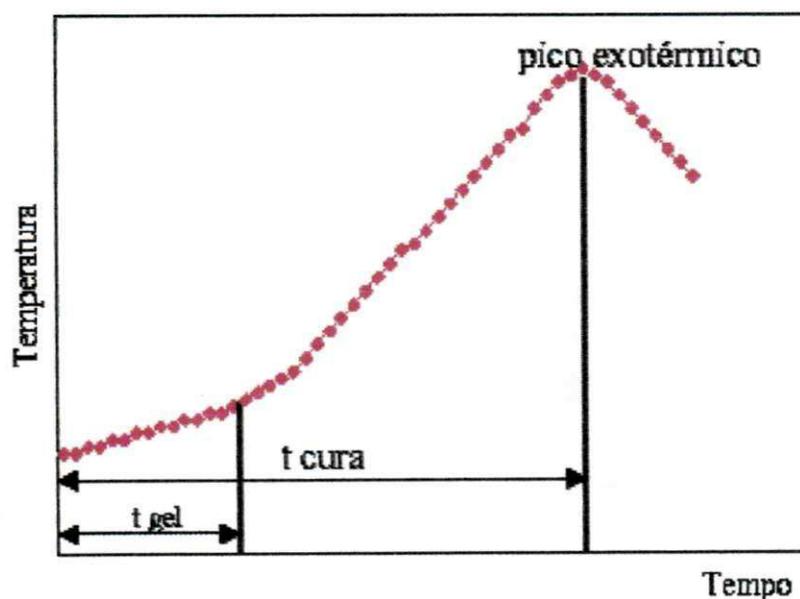


Figura 2.19 – Curva da temperatura versus o tempo para um processo de cura exotérmico (ECOPER, 2002).

2.7. Interface Matriz-Fibra

Em geral, as propriedades dos compósitos dependem da capacidade da resina transferir tensões para a fibra através da interface, como resultado da deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz (MORLEY & MILLAN, 1974). A existência de um valor máximo da tensão de cisalhamento que pode ser transferido ao reforço, a qual depende de efeitos de fricção, é defendido pelos referidos autores. Portanto, a área de contato entre o polímero e a carga, denominada de interface, assume papel decisivo no que diz respeito às propriedades mecânicas do produto final. Materiais que apresentam uma boa adesão interfacial possuem, por consequência, boas propriedades mecânicas (ACOSTA et al., 1986a).

Segundo ACOSTA et al., (1984) a existência de uma interface, comumente chamada mesofase, em diversas ocasiões pode ser observada em fotomicrografias. A morfologia da interface em torno da superfície da carga pode afetar o comportamento mecânico do material. Atualmente, é comprovado que a atividade da carga induz o arranjo da cadeia polimérica, próxima da superfície da partícula variando a natureza da mesofase e, portanto, todas as propriedades do sistema (ACOSTA et al., 1986c). A mesofase consiste de áreas de adesão imperfeita, gradientes de tensão e impurezas, dentre outras singularidades que podem iniciar a falha do material (XAVIER et al., 1990). Quanto maior for a afinidade matriz/carga, menor será a possibilidade de umidade, gases ou outras substâncias químicas penetrarem no compósito (ENGLISH, 1987). O grau de adesão entre as fases diminui com a espessura da mesofase, ou seja, quanto mais espessa a mesofase, menor a adesão, e pode ser avaliado quantitativamente por medidas de resistência à tração do compósito.

A espessura da mesofase depende da energia coesiva do polímero, energia superficial livre da carga e da flexibilidade da cadeia polimérica da matriz (THEOCARIS, 1987).

A estrutura supermolecular do polímero é profundamente afetada pelo uso de cargas, uma vez que podem agir tanto como agentes nucleantes ou como inibidores de cristalização. A observação de crescimento esferulítico colunar

(transcristalinidade) em torno das cargas, é comumente observado (FOLKES, 1985). Este fenômeno depende das características da superfície da carga (polaridade, defeitos, topografia) e da matriz (polaridade, compatibilidade, radicais livres) e causa uma maior adesão (CARVALHO & BRETAS, 1988).

As interações polímero-carga podem ser aumentadas pelo tratamento superficial da carga. Existem basicamente dois tipos de tratamentos superficiais: a alteração da característica superficial da carga e o recobrimento da mesma com uma substância de característica bifuncional denominada agente de acoplamento. A primeira alternativa consiste em modificar o tamanho das partículas (área superficial) através da alteração da sua estrutura. Em se tratando de cargas minerais, uma das formas de se alterar a área superficial das mesmas é através da ativação ácida.

O processo de ativação ácida é um tratamento químico que consiste no aumento da área específica de um sólido pela diminuição do tamanho de suas partículas transformando-as em partículas de tamanhos coloidais. A formação dessa área específica consome energia que fica armazenada na forma de energia livre superficial, que confere uma “atividade” ou reatividade à superfície do sólido particulado que determina as propriedades cinéticas das reações sólido-sólido e fluido-sólido (SOUZA SANTOS, 1992; MORAIS, 1995).

Além do aumento na área específica, a ativação ácida de argilas tem sido utilizada com o objetivo de eliminar cátions como ferro, alumínio e magnésio das suas estruturas, já que, quando essas cargas são incorporadas ao polímero, a presença de cátions metálicos contribui para acelerar a degradação do compósito polimérico (JIANGQING et al., 1991).

Segundo regra geral, o ácido atua extraindo progressivamente os cátions Al^{+3} , Fe^{+3} e Mg^{+2} , principais componentes da camada octaédrica das argilas, uma vez que substitui os cátions trocáveis por hidrogênio. Por outro lado, a intensidade do ataque do ácido aumenta o conteúdo de sílica amorfa devido a uma alteração sofrida pela camada tetraédrica com a conseqüente peptização da sílica resultante (ALVAREZ & CHESA, 1962).

As variações ocorridas na composição química da argila são acompanhadas de mudanças estruturais constatadas por ALVAREZ et al (1963-a). Segundo os autores, de acordo com a evolução da estrutura, a

superfície específica correspondente ao silicato deve aumentar com a intensidade do ataque ácido até certo limite, que corresponde a uma máxima separação das lâminas dentro da partícula sem grande destruição. Por outro lado, deve diminuir quando o ataque ácido for muito intenso, por consequência da destruição parcial da estrutura das partículas. Como consequência, o material ativado constitui-se de três fases: 1) material intacto e, portanto sem sílica amorfa; 2) sílica amorfa, formada durante a destruição de uma parte do silicato original; 3) fase intermediária, formada por partículas constituídas por menor número de lâminas e menor conteúdo de Al^{+3} , Fe^{+3} e Mg^{+2} , mas conservada a estrutura original. O conteúdo das três fases dependerá da intensidade do ataque ácido.

O tratamento da carga com ácidos pode aumentar ou diminuir a resistência tênsil do compósito, dependendo essencialmente da eficiência da transferência de tensões na interface carga-matriz. Além disso, o efeito da dispersão da carga, diâmetro da partícula, razão de aspecto, capacidade de nucleação, entre outros fatores, têm grande influência na morfologia do polímero e, conseqüentemente, nas propriedades macroscópicas apresentadas pelo mesmo. A ductilidade geralmente é reduzida com a incorporação de cargas, que agem como concentradoras de tensão promovendo a iniciação da fratura em deformações macroscópicas menores do que aquela do material não carregado (TROTIGNON et al., 1992).

A resistência ao impacto é uma propriedade mecânica importante que é difícil de ser predita em um polímero carregado. Esta propriedade, também depende do grau de adesão polímero-carga, mas de uma maneira mais complexa que a resistência à tração. Outros fatores, tais como variações morfológicas da matriz, causadas pela carga em microescala, afetam a resistência ao impacto dos polímeros carregados. A presença de carga pode também, causar uma variação no mecanismo de fratura em testes de impacto. O módulo de elasticidade, é mais facilmente estimado por ser uma propriedade mássica que depende principalmente da geometria, módulo, distribuição do tamanho de partículas e concentração de carga.

2.8. Retardante de Chama

Retardantes de chama são produtos que quando adicionados aos materiais poliméricos expostos à altas temperaturas ou elevadas concentrações de oxigênio, devem inibir ou suprimir o processo de combustão pela interferência química e/ou física (PRITCHARD, 1998).

A flamabilidade se apresenta como uma das principais desvantagens dos materiais poliméricos, restringindo o seu campo de aplicação. Considerando o crescente emprego dos mesmos em situações que apresentam perigo potencial de incêndio, faz-se cada vez mais necessário a utilização de retardantes de chama associados a estes materiais.

Contudo formulações poliméricas podem ser consideradas relativamente seguras em condições normais de uso pela ação do retardante de chama correto ou pela combinação de retardantes de chama.

Dependendo da sua natureza, os retardantes de chama podem agir quimicamente e/ou fisicamente na fase sólida, líquida ou gasosa (KEMMLEIN et al., 1998; IAOIA, 2002):

Ação Física

Fisicamente, os retardantes de chama atuam da seguinte forma:

- Diluindo produtos voláteis através da liberação de produtos não-combustíveis, dificultando o processo de combustão;
- Formação de uma camada protetora na superfície do polímero, impedindo o acesso do oxigênio necessário para o processo de combustão e impedindo a transferência de calor.
- Formando reações endotérmicas, absorvendo parte do calor gerado requerido para manter o processo de combustão.

Ação Química

A atuação química, dos retardantes de chama ocorre da seguinte forma:

- Reação na fase gasosa, interrompendo o processo de combustão por radicais livres;
- Formação de uma camada carbonácea intumescente na superfície do polímero. Isto pode ocorrer, por exemplo, por meio de uma ação desidratante do retardante de chama gerando dupla ligação no polímero.

A Figura 2.20 ilustra a formação da camada carbonácea.

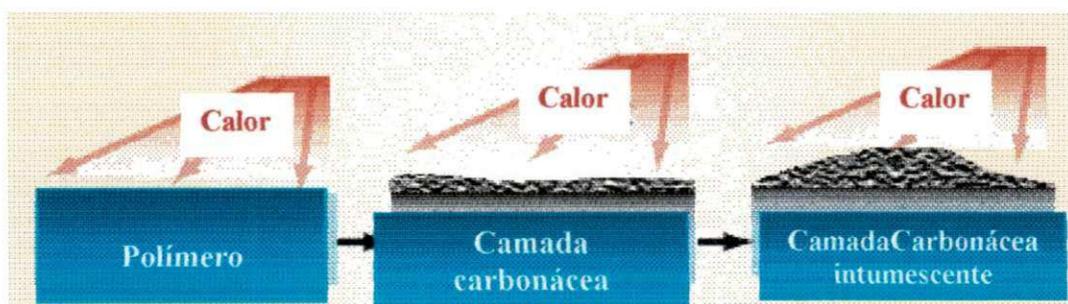


Figura 2.20 – Esquema da formação da camada carbonácea na superfície do polímero sob ação do calor (ECOPER, 2002).

Os retardantes de chama podem ser divididos em duas classes: os não reativos (aditivos) e os reativos.

- Retardantes de chama do tipo aditivo

São substâncias incorporadas fisicamente ao polímero durante o processamento. Por não terem interação química com os polímeros abrem a possibilidade de um número considerável de produtos a serem utilizados, facilidade de incorporação e conseqüentemente redução nos custos, sendo estes os tipos mais utilizados atualmente. Porém, justamente por não estarem

quimicamente ligados ao polímero, podem apresentar migração em determinados materiais, principalmente produtos de baixo peso molecular. Como exemplos temos alguns compostos à base de fósforo, alumínio, magnésio e boro.

- Retardantes de chama do tipo reativo

São substâncias que participam da reação, fazendo parte da estrutura química dos polímeros. Normalmente são adicionados durante o processo de síntese, e apresentam vantagens quanto à estabilidade do polímero resultante, conferindo características não encontradas com o uso de retardantes do tipo aditivo, como excelente resistência à migração. Como exemplo tem-se os retardantes de chama halogenados.

Os retardantes de chama normalmente modificam algumas propriedades ou dificultam o processamento dos polímeros, e requerem uma avaliação prévia quanto a este impacto e a inflamabilidade requerida, (PRITCHARD, 1998).

Algumas das características desejadas em um retardante de chama são:

- elevada temperatura de decomposição;
- resistência à migração;
- não ser tóxico;
- estabilidade contra raios ultravioleta;
- alta eficiência (baixa dosagem);
- baixa emissão de fumaça;
- não emitir gases tóxicos ou corrosivos durante a queima;
- ser reciclável.

Diferentes tipos de retardantes de chama têm sido usados, no processamento com resinas poliésteres, podendo ser halogenados (Cl, Br), metais pesados e de transição (Zn, V, Pb, Sb), ou compostos orgânicos fosforados (BAILLET, 1992).

2.8.1. Retardantes de Chama Halogenados

Este tipo de retardante pode atuar na fase gasosa, neutralizando radicais livres, e na fase condensada, formando na superfície do polímero uma camada carbonácea com baixo coeficiente de condutividade térmica, isolando-o de parte do calor das fontes externas.

Os halogênios efetivamente utilizados são o bromo e o cloro, pois possuem valores convenientes de energia de ligação com o carbono, permitindo sua liberação na faixa de temperatura necessária para o combate do processo de combustão inicial. O flúor possui energia de ligação (C-F) muito elevada e só estaria disponível para atuação após decomposição do polímero. O iodo por sua vez, fracamente ligado ao carbono, seria perdido antes mesmo do estágio de degradação polimérica.

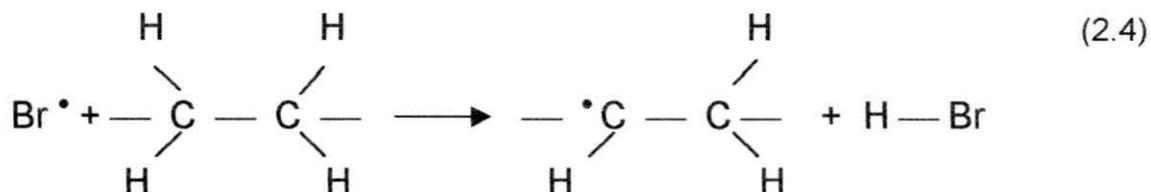
Os retardantes de chama halogenados atuam principalmente por reação química, onde os compostos à base de cloro ou bromo são representados de forma genérica RX, onde R é um radical orgânico e X um halogênio, os quais interferem no mecanismo de radicais livres na fase gasosa, podendo atuar também na fase condensada (FERNANDES Jr., 1991; FONSECA, 2002).

Os radicais altamente energéticos como H^\bullet e $\bullet OH$ formados na etapa inicial do processo de combustão são neutralizados pelo composto halogenado através do seguinte mecanismo (FERNANDES Jr., 1991; FONSECA, 2002).

Iniciação:



Propagação:



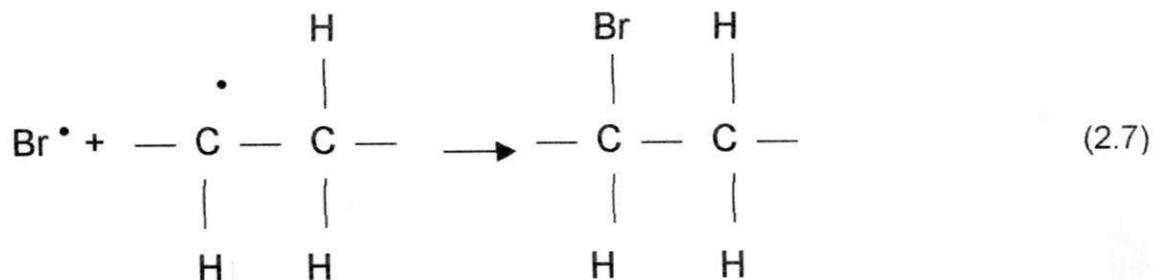
Onde: M é um resíduo molecular do retardante de chama.

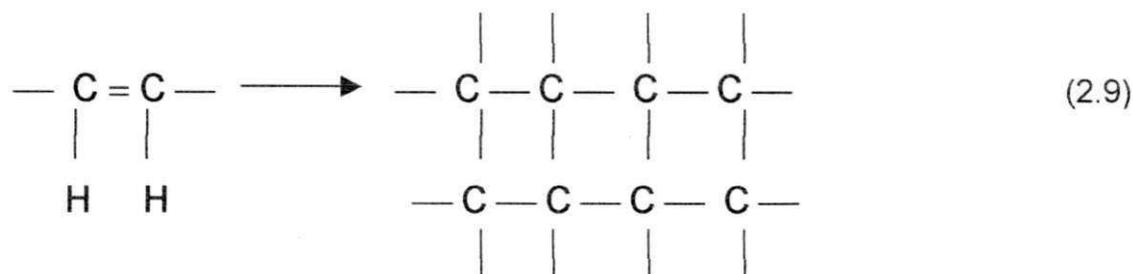
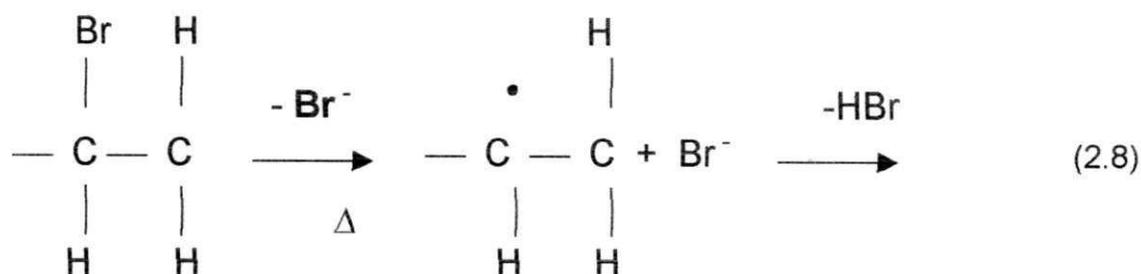
Os radicais altamente energéticos H^{\bullet} e $\bullet OH$ são substituídos por radicais halogenídricos de baixa energia (Br^{\bullet} , Cl^{\bullet}) que atuam refreando o processo de combustão do polímero, sendo o ácido halogenídrico o principal responsável pelo efeito de retardância da chama.

Fase Gasosa:



Fase Condensada





Polímero Poli-insaturado

Camada Carbonácea Superficial

A camada carbonácea, que possui baixo coeficiente de condutividade térmica, formada na superfície do polímero isola-o de parte do calor das fontes externas. A mesma camada também dificulta o acesso do agente oxidante (normalmente o O₂) bem como a liberação dos fragmentos inflamáveis oriundos da matriz polimérica, que servem de combustível para as reações radicalares. A formação dessa camada carbonácea pode ocorrer, por exemplo, por meio de uma ação desidratante do retardante de chama gerando dupla ligação no polímero (FERNANDES Jr., 1991; FERNANDES Jr.; et al.; 2002).

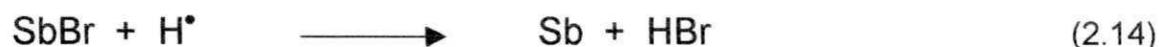
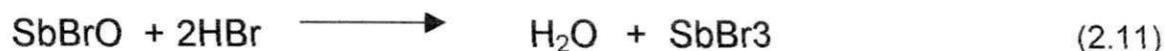
2.8.2. Efeito Sinérgico

O uso simultâneo dos retardantes de chama halogenados em combinação com o trióxido de antimônio pode apresentar efeitos sinérgicos que, além de aumentar a eficiência do sistema antichama, permite diminuir a concentração deste em sistemas poliméricos.

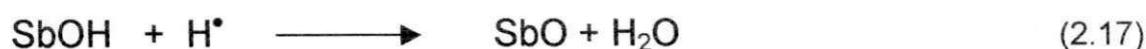
O sinérgismo pode ser explicado pelo inerente aumento do tempo de permanência dos haletos de hidrogênio frente à combinação, que provocam a

degradação dos haletos metálicos gerando novamente espécies HBr (FERNANDES Jr., 1991; FONSECA, 2002).

A combinação de retardante de chama bromado com o trióxido de antimônio acontece de acordo com o seguinte mecanismo:



Estes óxidos podem ainda catalisar a recombinação de radicais livres da seguinte forma:



2.8.3. Outros Tipos de Retardantes de Chama

Compostos Fosforados

Os retardantes de chama fosforados podem atuar nas fases sólida e gasosa. Os compostos organofosforados, durante o processo de combustão, sofrem oxidação parcial gerando oxi-ácidos fosforados e desidratação com a liberação de molécula de água que diluem os fragmentos inflamáveis. Ainda na

presença de calor, ocorre a formação de pentóxido de fósforo, que age como uma camada inorgânica na interface sólido/gás do sistema polimérico (FERNANDES Jr., 1991).

Hidróxido de Alumínio

O hidróxido de alumínio é usado como aditivo antichama na forma de alumina tri-hidratada, sendo introduzido no polímero em forma de carga com concentrações elevadas, em torno de 30% em peso, fator este que prejudica as propriedades mecânicas do polímero. Seu mecanismo de atuação funciona por meio da liberação de moléculas de água, que diluem as espécies inflamáveis durante o processo de combustão (FERNANDES Jr., 1991).

Intumescentes

Sistema intumescente é a combinação de diversos componentes que quando expostos ao fogo, reagem formando uma camada de espuma rica em carbono. Esta camada de espuma atinge de 10 a 100 vezes o tamanho da camada original aplicada e devido a baixa condutividade térmica garante eficiente isolamento térmico para o substrato.

Quando os sistemas intumescentes são expostos a uma temperatura de aproximadamente 200 °C, iniciam-se as reações de decomposição formando uma camada de espuma rica em carbono que atua como isolante térmico protegendo o substrato da fonte externa de calor.

Retardantes de chama à base de nitrogênio como melanina e derivados, são freqüentemente utilizados em combinação com outros retardantes de chama, atuando com sistemas intumescentes (FONSECA, 2002; KEMMLEIN, 1998).

Borados

O boro atua majoritariamente na fase condensada, induzindo a formação de coque, que por sua vez irá atuar como uma camada protetora na superfície do polímero isolando-o de parte da fonte de calor externa.

Os compostos borados são muito utilizados na forma de borato de zinco, que se torna um substituto parcial do óxido de antimônio em algumas aplicações como: poliésteres insaturados, PVC flexível e polipropileno combinado com retardantes halogenados (FERNANDES Jr., 1991).

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

A fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais é uma tecnologia que grupos de pesquisadores no Brasil (BLEDZKI & GASSAN 1999 e Carvalho et al., 1994) e no mundo têm estudado, em resposta a preservação ambiental. O Brasil destaca-se nessa área por possuir a maior biomassa e extensão territorial cultivável do mundo, e por isso indústrias multinacionais, em particular do setor automobilístico, estão investindo no país para o desenvolvimento desses materiais (MATTOSO & FRAGALLE, 1996).

PAL (1984) estudou as possibilidades de se empregar a juta como reforço em compósitos de baixo custo, empregando resinas poliéster, epóxi e fenólicas como matrizes. Os resultados mostraram que as fibras de juta podem substituir as fibras de vidro em muitas aplicações onde as propriedades mecânicas e resistência às intempéries não são muito exigidas, sendo necessários novos estudos no sentido de melhorar a adesão fibra-matriz.

A secagem prévia das fibras vegetais é de grande importância para a obtenção de compósitos de qualidade, pois a água associada a estas fibras, prejudica a interação fibra/matriz. Isto foi confirmado através de estudos realizados por CARVALHO et al., (1997) que com intuito de reduzir a absorção de umidade, aumentar a molhabilidade das fibras pela matriz e a resistência da adesão interfacial, estudaram o efeito das condições de pré-secagem das fibras nas propriedades mecânicas de compósitos poliéster/tecidos de juta. Os resultados obtidos mostraram que a secagem prévia das fibras é essencial para a obtenção de compósitos reforçados por fibras vegetais. Mostraram também que a temperatura ideal de secagem para o sistema investigado era de 80 °C que o alinhamento das fibras é de fundamental importância para que as propriedades mecânicas do compósito sejam otimizadas.

RAO et al.. (1981) estudaram as características de sorção de compósitos de matriz poliéster e epóxi reforçados com fibras de juta. Os resultados foram conduzidos sob umidade constante e temperatura ambiente. Compósitos com fibras de juta unidirecionais não tratadas e resinas poliéster e epóxi foram fabricados usando a técnica de filament-winding. Foram curados à temperatura ambiente por 24 horas sobre pressão de 40 psi, seguido de pós-cura a 100 °C por 1 hora. Após secagem, as amostras foram imersas em água à temperatura ambiente (25 ± 2 °C), periodicamente retiradas da água, secas com tecido de baixa absorção e seu peso registrado em balança de alta precisão. Os autores observaram que as curvas de sorção aumentaram com o aumento da fração volumétrica de fibra, ao passo que o tempo necessário para atingir o equilíbrio de sorção de água diminuiu com o teor de fibra, o que foi atribuído ao aumento da difusividade no compósito sob tais condições.

MEDEIROS & CARVALHO (1999) estudaram as propriedades mecânicas em tração de compósitos unidirecionais poliéster/fibra de juta (30% em peso), produzidos por pultrusão, em função do tempo de envelhecimento. Os resultados indicaram que as condições de envelhecimento térmico empregados (5, 10, 15 e 20 dias de exposição em estufa a 110 °C), não foram suficientes para provocar a degradação acentuada do compósito poliéster/juta pultrusado. A tendência à redução na resistência à tração do compósito com o tempo de envelhecimento foi atribuída à deterioração fibra/matriz acentuada pela higroscopicidade das fibras de juta.

SAHA & MITRA, (1996) investigaram o comportamento dinâmico mecânico de compósitos poliéster/juta (não tecido), tratados quimicamente (cianoetilados) ou não. Segundo aqueles autores, compósitos com fibras tratadas exibem módulo bem mais elevado indicando uma maior rigidez e uma melhor adesão. Compósitos com fibras tratadas têm uma maior resistência à fluência a temperaturas mais baixas (até 120 °C) e o oposto ocorre a temperaturas mais elevadas. A análise das superfícies de fratura por MEV demonstrou claramente melhor adesão fibra/matriz para fibras tratadas.

SRIDHAR et al., (1984) estudaram as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica de compósitos unidirecionais e bidirecionais reforçados por juta. Foi observado que, para a matriz poliéster, reforçada uni ou

bidirecionalmente, obteve-se aumentos de até 3 e 1,5 vezes, respectivamente, na resistência à tração do compósito. O estudo também mostrou que as fibras de juta mantiveram a resistência mecânica e estabilidade química praticamente inalteradas na presença de ar, em temperatura de até 100 °C, e que o mesmo aconteceu quando estas foram aquecidas sob vácuo a temperatura de 250 °C.

CARVALHO & BATISTA (1995) investigaram o efeito de diferentes tipos de tratamentos superficiais e pré-tratamentos das fibras nas propriedades mecânicas dos compósitos poliéster reforçados com tecido de juta. Os tecidos foram tratados com anidrido maléico (2%), pré-polímeros derivados do óleo de mamona com grupos funcionais isocianato, poliálcool e uretano (5-35%) e poliacetato de vinila (10-20%). Fibras de juta pré-tratadas por imersão em solução alcalina (NaOH a 5%) e solução de detergente foram, também revestidas superficialmente com anidrido maléico, isocianato, poliálcool e uretano. Os resultados obtidos mostraram que os tratamentos das fibras de juta com 10% de pré-polímeros com grupos isocianato ou uretano foram mais eficazes, promovendo maiores aumentos nas propriedades mecânicas dos compósitos investigados. Os autores observaram que apesar das propriedades mecânicas dos compósitos aumentarem com o teor de fibras, para os baixos teores de juta empregados (até 16% em peso), a resistência à tração dos compósitos foi inferior à da matriz poliéster.

CAVALCANTI (2000) estudou as propriedades mecânicas de compósitos poliéster/juta e observou que a resistência à tração dos compósitos reforçados por tecido de juta aumenta com o teor de fibras, sendo 25% inferior à da matriz para teores moderados (29%) de fibras e 20% superior à da matriz para teores elevados (50%) de fibras. Nesse estudo, também foram investigados efeito do teor de fibras, pré-secagem e tratamento superficial na cinética de absorção de água de compósitos poliéster/juta. Os resultados mostraram que a pré-secagem, realizada em estufa a 90 °C por 24 horas, reduz significativamente, a capacidade de absorção de água e que, o tratamento das fibras com um pré-polímero isocianato associado à pré-secagem, foi o mais eficiente.

CAVALCANTI et al., (2001) investigaram a cinética de sorção de água de compósitos poliéster insaturado/tecido de juta em função do teor de fibras e de modificações superficiais do reforço. As modificações empregadas incluíram a secagem prévia das fibras, modificações superficiais das fibras com pré-polímeros

derivados de óleo de mamona e com grupos funcionais isocianato e uretano. Os resultados mostraram que a sorção de água aumentou com o teor de fibras no compósito o que é atribuído à natureza hidrofílica e à permeabilidade deste tipo de reforço. Por isso, quanto maior o teor de fibras maior será o número de espaços internos vazios, o que aumenta o fluxo de água. Os menores coeficientes de difusão efetivos e, portanto, a menor taxa de sorção de água foi obtida para compósitos reforçados por tecidos tratados com isocianato e previamente secos. Essa diminuição é atribuída a uma redução nos grupos hidroxilas disponíveis na superfície das fibras, e/ou a ocorrência de uma reação entre os grupos isocianato do modificador e os grupos hidroxila da celulose que constitui as fibras de juta.

RONG et al., (1998) estudaram o efeito do pré-tratamento superficial das fibras e da absorção de água nas propriedades mecânicas dos compósitos de poliéster/sisal e epóxi-sisal. Os tratamentos realizados foram: tratamento alcalino, com agente de acoplamento e tratamento térmico. Os resultados reportaram que a absorção de água nos compósitos foi causada, principalmente, pelas fibras conduzindo a um enfraquecimento na interface entre a fibra e a matriz. A absorção de água nos compósitos poliéster/sisal foi cerca de três vezes maior que a apresentada pelos compósitos epóxi/sisal, levando a um decréscimo na resistência ao impacto devido à completa destruição da interface.

Em estudos realizados por CARVALHO et al., (1998) as propriedades mecânicas de compósitos unidirecionais de poliéster insaturado/cordões juta foram avaliadas em função do teor de reforço. Também, avaliou-se o teor de absorção de água desses compósitos, quando imersos em água morna (50 °C) por 48 horas e fervente por 2 horas. Os resultados indicaram que a resistência mecânica dos compósitos e a absorção de água aumentaram com o teor de fibras no compósito. Também foi observadas diminuição de propriedades com a exposição a úmido e que, em geral, propriedades inferiores foram obtidas para amostras expostas à água morna (50 °C) por tempos mais longos (48 horas), o que foi associado ao maior teor de água absorvido pelos compósitos nesta condição. O aumento da absorção de água em tempos mais longos de imersão é tido como indicativo que esta propriedade é controlada por difusão.

JOSEPH et al., (1999) avaliaram as propriedades tênses de compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal em função do comprimento,

teor e orientação das fibras. Ficou evidente que as propriedades aumentaram com o comprimento das fibras e que o comprimento crítico situa-se entre 35-45 mm. Fibras mais longas emaranham e curvam-se severamente, reduzindo seu comprimento efetivo. O módulo e o alongamento na ruptura dos compósitos praticamente não foram afetados pelo comprimento das fibras. A resistência dos compósitos aumentou com teores de fibra entre 20 e 50% em peso. O aumento observado no alongamento na ruptura é tido como indicativo de uma redução na rigidez da matriz com a adição das fibras de sisal, ou seja, na medida em que o alongamento e a resistência dos compósitos aumenta com o teor de fibras, espera-se uma elevação nas propriedades de impacto do compósito. Para teores menores do que 20% em peso o carregamento é ineficiente e, acima de 50% em peso há excessiva interação entre as fibras e as propriedades dos compósitos diminuem. Para os compósitos com fibras longas unidirecionais e testados longitudinalmente ao reforço, a resistência foi 10 vezes superior aqueles testados na direção transversal e 3 vezes maior do que a de compósitos semelhantes reforçados por fibras distribuídas ao acaso.

SONI & SONI (1999) estudaram laminados de 12 mm de espessura à base de resina fenólica modificada (resol), reforçados por tecidos de juta ou de algodão. As propriedades físicas, mecânicas e elétricas dos laminados foram determinadas. Os resultados mostraram que a resistência à tração e flexão dos compósitos fenólicos reforçados por tecidos de juta foram cerca de 10 a 20% mais altas e a resistência à punção e à delaminação foi 15 a 20% menor que a dos compósitos reforçados por tecidos de algodão. Uma menor resistência ao isolamento elétrico foi observada nos compósitos reforçados por tecidos de juta. A resistência dielétrica e as propriedades físicas como densidade específica e absorção de água foram equivalentes para os compósitos fabricados com os dois tipos de reforço estudados.

ANDREOPOULOS & TARANTILI (1998) estudaram a sorção de água de compósitos feitos com matriz epoxy reforçada com fibras de polietileno de massa molar ultra-elevada (UHMPE), em várias temperaturas (20, 40 e 60°C). Foram testadas amostras contendo fibras originais e submetidas a tratamento corona. Os resultados indicaram que, em geral, as fibras de polietileno restringem a sorção de água nos compósitos obtidos, obviamente devido ao caráter hidrofóbico do

polietileno. Para os compósitos contendo fibras não tratadas, verificou-se uma pobre adesão interfacial fazendo com que a área de superfície de absorção aumente em função dos poros e vazios da interface. Como era esperado, o aumento de temperatura para 60 °C contribuiu para o aumento na sorção de água do compósito. O aumento da fração volumétrica de fibras levou a uma diminuição na sorção de água, e isto é devido ao caráter completamente não hidrofílico do polietileno.

SREEKALA et al. (2002) estudaram a cinética de sorção de compósitos de fenol formaldeído reforçado por fibras de palma e nos híbridos fenol formaldeído/palma/ fibra de vidro em função do teor e do tratamento superficial das fibras e da variação da temperatura (30, 50 e 70°C). As amostras foram tratadas superficialmente com uma solução de hidróxido de sódio (5% por 48 horas, a temperatura ambiente) e com agentes de acoplamento do tipo silano e isocianato. De acordo com os resultados verificou-se que o valor máximo de sorção foi para o compósito com fibras não tratadas e no teor de 10% em peso, e submetidas à temperatura de 30 °C. O tratamento alcalino diminuiu a sorção de água dos compostos, o que foi atribuído a uma reação química entre os grupos hidroxilas da celulose e da lignina com as fibras tratadas, reduzindo seu caráter hidrofílico devido a diminuição de umidades das mesmas. O tratamento com os agentes de acoplamento aumentou a sorção de água nos compósitos, tendo em vista que não houve uma boa interação fibra/matriz. Dessa forma pode-se concluir que sorção de água não só depende da estrutura da fibra e do polímero, mas também da interação entre a fibra e matriz.

MURTY & De (1997) reportaram o efeito de diferentes sistemas de ligação e concentração de fibras nas propriedades físicas e resistência à degradação em compósitos de borracha natural/juta. Foi verificado que a adesão nestes sistemas pode ser elevada com a adição de proporções definidas de sílica/resorcinol/hexametileno tetramina e que a adição, apenas de negro de fumo ou de sílica e negro de fumo em compósitos contendo resorcinol e hexametileno foi essencial para promover uma boa adesão interfacial entre a fibra e a matriz.

MOHANTY et al. (2000) estudaram modificações superficiais de duas variedades de tecidos de juta - tecido hessian (HC) e tecido para apoio de carpete (CBC) - envolvendo retiradas de ceras, através de uma solução de álcool e

benzeno, tratamento alcalino, cianoetilação e grafitação, para serem utilizados como agentes de reforço em compósitos de poliéster biodegradável, Biopol. Os efeitos dos diferentes tratamentos superficiais e quantidade de tecidos no desempenho dos compósitos, foram investigados. Os resultados foram comparados aos obtidos para os compósitos reforçados com fibras de juta lavadas com detergente. As propriedades mecânicas, tais como, resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto de compósitos biopol/tecidos de juta aumentaram com a introdução do tecido. Foram verificados aumentos de mais de 50% na resistência tênsil, 30% na resistência à flexão e 90% na resistência ao impacto nos compósitos utilizados. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que o tratamento alcalino e a baixa grafitação com acrilonitrila proporcionam melhores propriedades mecânicas aos compósitos.

COSTA et al. (1999) estudaram as propriedades mecânicas de compósitos unidirecionais poliéster/cordões de juta tratados com pré-polímeros derivados de óleo de mamona com grupos funcionais isocianato, poliol e por um poliuretano obtido a partir daqueles pré-polímeros. Foi verificado que as propriedades mecânicas em tração, de modo geral, aumentaram nos compósitos submetidos aos tratamentos com isocianato e uretano. Provavelmente, o fator determinante no comportamento apresentado pelos compósitos tenha sido as interações entre os grupos isocianato presentes no uretano e no pré-polímero isocianato com os grupos hidroxila (OH) presentes na celulose que compõe as fibras dos cordões de juta, melhorando a interface matriz-reforço e conseqüentemente, as propriedades do material.

Em estudos realizados por CARVALHO et al., (1998) as propriedades mecânicas de compósitos unidirecionais de poliéster insaturado/cordões de juta foram avaliadas em função do teor de reforço. Também, avaliou-se o teor de absorção de água desses compósitos, quando imersos em água morna e fervente por períodos distintos. Os resultados indicaram que a resistência mecânica dos compósitos aumentou com o teor de fibras. A absorção de água por parte dos compósitos, também sofreu aumento com o teor de fibras e levou a um pequeno decréscimo em sua resistência mecânica. A resistência ao impacto dos compósitos aumentou com o teor de fibras e permaneceu inalterada pelo envelhecimento térmico a úmido dos compósitos.

Uma das formas utilizadas para melhorar as propriedades de compósitos reforçados por fibras vegetais é o desenvolvimento de materiais híbridos.

SHAH & LAKKAD (1981) estudaram as propriedades mecânicas de compósitos à base de resina poliéster e vidro, e compósitos híbridos de poliéster/juta/fibras de vidro. Os resultados mostraram que laminados reforçados com juta apresentam propriedades superiores às das matrizes, no entanto, estas propriedades são inferiores àquelas observadas para os compósitos reforçados com fibra de vidro. Segundo os autores, o papel mais adequado para as fibras de juta é serem utilizadas como fibras de enchimento, em combinação com fibras de vidro, em aplicações onde a resistência e o módulo requeridos não sejam muito elevados.

JOSEPH & CARVALHO (1999b) avaliaram o comportamento mecânico dos compósitos de matriz poliéster reforçados com um tecido híbrido tendo fibras de algodão no urdume e fibras de juta na trama, em função do teor e orientação das fibras. Até então, a literatura reportava apenas estudos como compósitos laminados, com camadas intercaladas de um ou outro reforço. Os resultados mostraram que as propriedades dos compósitos testados na direção das fibras de juta aumentam com o teor de fibras no compósito até carregamento de 50% em peso de fibra, tendendo a decrescer a teores mais elevados. Uma resistência à tração 220% superior à matriz foi obtida. A resistência do compósito foi insensível ao teor de algodão, e nesta direção a resistência à tração foi 50% inferior à da matriz. Os autores concluíram que os compósitos estudados podem ser utilizados em aplicações estruturais e que os tecidos híbridos são usados de forma mais rápida, fácil e versátil, quando comparados às mantas de fibras curtas ou direcionais.

NÓBREGA (2000) investigou o comportamento mecânico de compósitos de matriz poliéster, reforçados por um tecido híbrido juta/vidro. O tecido híbrido era composto por 44% em peso de fibras de juta no urdume e 56% em peso de fibras de vidro na trama. As propriedades mecânicas foram determinadas em função do teor de fibras e da direção de solicitação do ensaio como também dos compósitos com 2,4 e 6 camadas de reforço híbrido disposto em seqüência de empilhamento de 0/90°. As propriedades de compósitos reforçados por um tecido tramado de fibras de vidro contendo 1 e 6 camadas de reforço também foram

determinadas. De acordo com os resultados verificou-se que houve aumento nas propriedades mecânicas de todos os compósitos com o aumento do teor de reforço. Quando os testes foram realizados na direção das fibras de vidro, as propriedades apresentaram valores superiores àqueles verificados na direção da fibra de juta, o que foi atribuído às propriedades dos componentes individuais do tecido e ao fato das fibras de juta estarem disposta em urdume. Os compósitos reforçados por tecidos híbridos com seqüência de empilhamento 0/90° apresentaram propriedades intermediárias às obtidas para compósitos equivalentes no sentido longitudinal às fibras de vidro.

Um outro sistema híbrido que vem sendo investigado nos últimos anos pelo grupo de pesquisadores do DEMA/UFCG é o de matriz termofixa/fibras vegetais/carga mineral.

A importância das cargas minerais para materiais plásticos tem sido extensivamente revisada na literatura por diferentes autores. Nos compósitos convencionais a interação entre os diferentes tipos de materiais componentes do compósito, que abriria uma gama de oportunidades em termos de novas propriedades, fica restrita à dimensão do reforço (micrométricas). Com a utilização dos silicatos em camadas como reforço a interação entre polímero/argila pode aumentar consideravelmente devido à elevada razão de aspecto dessas argilas e características únicas de intercalação/esfoliação. Isto maximiza a interação entre os componentes ampliando o número de superfícies e interfaces carga/matriz (ORÉFICE et. al., 1997; CHO & PAUL, 2001). Desta forma, surgiram os nanocompósitos polímero/argila. No entanto, os estudos sobre esta nova classe de materiais são relativamente recentes, já que foi em 1990 que os pesquisadores da Toyota desenvolveram uma nanoestrutura a partir de um polímero e uma argila organofílica. Foi mostrado que a resistência à tração de poliamida-6 foi aumentada em 55% e o módulo em 90% com a adição de penas 4% em peso de argila. Vários outros pesquisadores também avaliaram as propriedades elásticas de nanocompósito de polímeros/argila e sugeriram que o desempenho de nanocompósitos está relacionado ao grau de delaminação da argila na matriz de polímeros que aumenta a interação entre as camadas de argila e o polímero. Várias explicações foram dadas sobre as propriedades de reforço de sistemas de polímeros-argila baseado nas propriedades interfaciais e na

mobilidade restringida das cadeias de polímeros. SHI & PINNAVAIA (1996), propuseram que o fator dominante seria que a interface tem efeito direto na ligação (adsorção) do polímero com as camadas de argila.

LEE et al. (2002) investigaram a microestrutura, propriedades tênses e biodegradabilidade de poliéster alifático (APES) com dois tipos de argilas (Cloisite 30B e Cloisite 10A) organofilizadas com diferentes cátions amônio. As argilas foram misturadas ao poliéster através de um reômetro de torque a 130 °C operando a uma velocidade de 150 rpm por 30 minutos. Os resultados de DRX foram confirmados pela MET que mostraram uma maior intercalação da argila organofílica Cloisite 30B no APES do que da Cloisite 10A. Isto foi atribuído a forte interação ou miscibilidade entre o APES e a Cloisite 30B originada das fortes ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila nas galerias da argila. A menor interação entre o APES e Cloisite 10A foi associada à fraca polaridade do cátion amônio no interior das camadas desse silicato. Em comparação com o APES, a resistência à tração e o módulo dos nanocompósitos melhoraram com pequeno decréscimo no alongamento na ruptura, sendo que os maiores valores de tração e módulo foram para os nanocompósitos APES/Cloisite 30B, o que também é consequência das fortes ligações de hidrogênio entre o APES e a argila confirmando, portanto a importância da forte interação entre o polímero e argila organofílica na formação de nanocompósitos com melhor dispersão como já visto na MET e DRX. A redução da biodegradabilidade dos nanocompósitos foi atribuída a presença de camadas de silicatos com elevada razão de aspecto dispersos na matriz polimérica, que força a difusão de microrganismo no interior do polímero através de caminhos mais tortuosos. Dessa forma, o tamanho do caminho efetivo e o tempo para a difusão dos microrganismos são aumentados. O elevado grau de intercalação da Cloisite 30B no polímero diminuiu ainda mais essa propriedade. Acredita-se que com, a elevada intercalação, torna-se muito mais difícil para o microrganismo atravessar o nanocompósito APES/Cloisite 30B.

Os pesquisadores da Toyota, também mostraram que as propriedades térmicas dos nanocompósitos de poliamida 6/argila foram melhoradas (OKADA et al., 1990). O aumento da temperatura de distorção térmica do nanocompósito foi de 87°C em relação a poliamida 6 sem reforço, estendendo o uso deste polímero para encapsular partes estruturais no compartimento de máquinas. Esta

propriedade foi combinada com uma redução de 45% do coeficiente de expansão térmica. A temperatura de distorção térmica aumenta com comprimento e a quantidade de camadas de silicato e foi atribuída à presença de uma região restrita no nanocompósito (KOJIMA et al., 1993).

USUKI et al. (1995) também sugeriu que a forte interação iônica entre poliamida 6 e camadas de silicato pudesse gerar alguma cristalinidade na interface e poderia explicar parte do efeito de reforço. Outra explicação também relacionada a interações entre a argila e o polímero à interface está na formação de uma região contraída das camadas de argila. KOJIMA et al. (1993), descreveram um conceito no qual, a melhoria de módulo elástico em poliamida 6-argila híbrido deve-se a contribuição de uma região contraída onde as cadeias de polímeros têm uma mobilidade restrita.

USUKI et al. (1993) avaliaram as propriedades dos nanocompósitos nylon-6-argila com um teor de 4,2% em peso de argila. Os resultados mostraram que a resistência à tração do nanocompósito, praticamente duplicou e a temperatura de distorção térmica aumentou em cerca de 80 °C, quando comparada a do polímero sem reforço. Também foi verificado que a esfoliação da argila no nylon-6 elevou a estabilidade dimensional, as propriedades de barreira bem como as propriedades de retardância a chama dos produtos.

FORNES et al. (2001) prepararam nanocompósitos de nylon/argila utilizando nylon com três diferentes pesos moleculares (baixo, médio e alto) e montmorilonita sódica organofilizada com sal quaternário de amônio. Os nanocompósitos foram obtidos por intercalação por fusão em extrusora de rosca dupla. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, MET, propriedades mecânicas e reológicas. Os resultados de DRX foram confirmados pela MET que revelaram uma estrutura mista, para os nanocompósitos com nylon de baixo peso molecular, contendo regiões de argila intercalada e esfoliada, enquanto que os nanocompósitos com matrizes de médio e alto peso molecular apresentaram uma estrutura com elevada esfoliação. Ficou evidenciado que a resistência à tração e o módulo de elasticidade aumentaram com o teor de argila, enquanto o alongamento na ruptura sofreu diminuição. A resistência ao impacto Izod foi relativamente independente da quantidade de argila para os nanocompósitos com maior peso molecular, no entanto, apresentou um leve decréscimo com o

aumento da concentração de argila nas poliamidas com menores pesos moleculares. De um modo geral, os nanocompósitos de poliamida/montmorilonita com maior peso molecular apresentaram propriedades superiores e menor ductilidade em relação aqueles com menor peso molecular. A diferença nas propriedades dos nanocompósitos estudados foi atribuída à diferença nas propriedades reológicas.

Nanocompósitos de argila montmorilonita sódica com poliuretano foram produzidos por YAO et al., (2001). Os resultados mostraram que houve uma melhoria da resistência e tensão na ruptura com o aumento da quantidade de argila, também foi observada uma leve diminuição da condutividade térmica.

SADHAN & SACHIN, (2001) observaram a dispersão de nanopartículas em polímeros de alta performance utilizando epóxi de baixo peso molecular (20% em peso), sobre sílica (2 e 9% em peso) em 80% de poliéster sulfônico (PES), com temperaturas de processamento de aproximadamente 340 a 380 °C. Os resultados indicaram que a adição das nanopartículas de sílica na resina epóxi ajudaram na dispersão da sílica para a matriz PES, devido às fortes interações entre os grupos polares da epóxi e os grupos silanos presentes na superfície da sílica. Isso proporcionou importantes mudanças nas propriedades térmicas, de barreira e na resistência ao impacto do PES. Foram verificados que a resistência tênsil do compósito manteve-se aproximada aos valores do PES puro, enquanto a resistência ao impacto aumentou devido às fortes interações entre o reforço e a matriz polimérica. Também foi observado que a incorporação das nanopartículas melhorou a temperatura de distorção térmica em 24 °C.

NETO (2002) avaliou o efeito da adição de pequenas quantidades de bentonita sódica ativada e cálcica natural numa matriz de poliuretano derivada de óleo de mamona e reforçada com tecido de juta tramado. Os resultados revelaram que o híbrido formado por poliuretano/juta/argila mostrou um efeito de sinergia sobre suas propriedades mecânicas elevando a resistência à tração e o módulo de elasticidade, sendo os melhores resultados para os híbridos contendo a argila bentonita sódica sintética. É possível que as fibras de juta tenham contribuído, de alguma forma, para uma maior dispersão das argilas elevando as propriedades do compósito.

Poucos são os trabalhos reportados utilizando cargas minerais para obtenção de nanocompósitos à base de poliéster insaturado.

BHARADWAJ et. al. (2002) estudaram a relação estrutura/propriedade em ligações cruzadas de nanocompósitos poliéster/argila. Para tanto, foi utilizada uma montmorilonita natural modificada com um sal quaternário de amônio e denominada (Cloisite 30B). A argila tratada nos teores de 1, 2.5, 5 e 10% em peso foi adicionada a resina poliéster e agitada por 1 hora, empregando-se um agitador mecânico, à temperatura ambiente. A formação de nanocompósitos foi indicada por DRX e confirmada através de MET. Os resultados reportaram que a morfologia dos nanocompósitos pode ser descrita como uma dispersão de agregados intercalado/delaminado na matriz. O módulo elástico em tração diminuiu progressivamente com o aumento da concentração de argila, contrariando o esperado. A taxa de degradação térmica foi ligeira e progressivamente acelerada quando comparada ao do polímero puro. Uma possível justificativa para estes resultados tem por base a diminuição do grau de ligações cruzadas na resina poliéster dos nanocompósitos. Em particular, os compósitos com 2,5% em peso de argila apresentaram uma redução maior nessas propriedades do que em outras concentrações, sendo isto atribuído ao elevado grau de exfoliação da argila o que, segundo os autores, levaria a uma grande diminuição no grau de ligações cruzadas. No entanto, isso é mais uma hipótese do que um fato. A permeabilidade de oxigênio na matriz foi reduzida com o aumento do teor de argila que favorece o aumento de caminhos tortuosos para o processo de difusão.

Uma das características dos nanocompósitos é a otimização das propriedades antichama.

Sistemas antichama têm sido estudados por diversos pesquisadores, devido à crescente demanda dos polímeros os quais são muitas vezes combustíveis.

FONSECA (2002) avaliou o desempenho do sistema antichama, óxido decabromo difenila associado ao trióxido de antimônio, aplicados a compósitos de poliéster insaturado reforçados com fibras de sisal. Os dados obtidos revelaram um sinergismo entre o RC halogenado e o trióxido de antimônio. Os resultados

mostraram que o bromo e o antimônio são eficientes como retardantes de chama e agiram como reforço na matriz polimérica.

MODESTI & LORENZETTI (2002) estudaram a eficácia de algumas misturas de retardantes de chama com halogênio livre (grafite expansível, trietilfosfato e fósforo vermelho) na retardância de chama da espuma de poliisocianureto-poliuretano (PIR-PUR), expandida com n-pentano. Os resultados mostraram que a introdução de quantidades de grafite expansível, dentro de espuma contendo trietilfosfato ou fósforo vermelho, causaram uma queda significativa nas propriedades físico-mecânicas. A caracterização da ação do fogo tem demonstrado que a introdução de cada retardante de chama conduziu a uma grande melhora particularmente para espumas com grafite expansível e trietilfosfato. Também tem sido observada uma melhora na estabilidade térmica destas espumas na presença de retardantes de chama.

FERNANDES Jr. et. al. (2002) avaliaram a ação do bromo como elemento retardante de chama do óxido decabromo difenila sozinho, associado ao óxido de antimônio em poliéster insaturado e no compósito com fibra de sisal usando técnicas termoanalíticas e o teste de flamabilidade UL 94V. Os resultados encontrados mostraram que o bromo aumenta a energia de ativação da decomposição do poliéster em 87%, quando em conjunto com óxido de antimônio. As amostras com retardante de chama exibiram tempo de auto-extinção menor que 1 segundo permitindo, assim, serem classificadas com V-0. Os resultados também mostraram que os compósitos UP/sisal contendo 10% em peso de fibra e 7,5% em peso de retardante de chama, extinguiu a chama em 0,48 segundos permitindo a classificação como V-0, ao contrário do que foi observado para o compósito UP/sisal sem retardante de chama que queimou completamente.

ATKINSON et. al. (2000) estudaram a ação retardante de chama de aditivos inorgânicos à base de estanho em resina de poliéster catalisada com estireno. Métodos térmicos foram usados para analisar a degradação e índice de oxidação e medidas do teor de fumaça também foram avaliadas nas resinas com e sem os aditivos à base de estanho. A interação entre os compostos de estanho e os halogênios dentro da estrutura polimérica usando monômeros reativos contendo halogênio afetaram a degradação, a retardância de chama e as propriedades supressoras de fumaça.

FERNANDES et. al. (1998) investigaram o desempenho do bromo como retardante de chama atuando isoladamente e associado com o trióxido de antimônio em compósitos de poliéster insaturado/fibra de vidro e sisal. O bromo foi incorporado nas amostras poliméricas por meio do óxido decabromo difenila e tetrabromo bisfenol-A como aditivos. Os resultados mostraram que o uso do retardante de chama diminuiu o calor de combustão dos poliésteres, indicando a existência de sinergia no sistema antichama, além da diminuição do tempo de auto-extinção das amostras.

Não foram encontrados registros sobre sistemas híbridos UP/juta/bentonita. O presente trabalho é o único, até o momento, da adição de uma carga mineral a compósitos UP/juta.

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Poliéster Insaturado

Utilizou-se o poliéster insaturado (UP) ortoftálico pré-acelerado (RESAPOL 10-116), de cor clara, totalmente polimerizável, de baixa viscosidade, fornecida pela RESANA S/A, Recife, PE. Algumas das propriedades desta resina estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades da resina poliéster.

PROPRIEDADES	ESPECIFICAÇÃO
Aparência visual	Levemente castanho
Viscosidade Brookfield, a 25 °C (30 rpm, sp2)	250-350
Peso específico a 20 °C g/cm ³	1,10
Índice de acidez, mgKOH/g	30 máximo
Índice de tixotropia	1,20 -1,40
Tempo de gel. – Curva exotérmica ⁽¹⁾	22 – 26 min
Temperatura máxima – Cura Exotérmica	130 – 150 °C
Tempo mínimo de cura – Cura Exotérmica	40 – 50 minutos

(1) 100,0 g de resina a 25 °C, com 1% de peróxido de MEK (metil etil cetona)

Algumas das características apresentadas pela resina poliéster são:

- cura rápida à temperatura ambiente na presença de um catalisador;
- laminado de cor clara, permitindo assim a visualização de bolhas;
- pequena contração durante o processo de polimerização;
- boa resistência aos agentes atmosféricos;
- ótimas qualidades mecânicas finais.

4.1.2. Catalisador

O catalisador utilizado foi o peróxido etil-metil-cetona, de procedência da VI Fiber Glass, na concentração de 1% v/v.

4.1.3. Fibra de Juta

As fibras de juta utilizadas foram fornecidas pela Companhia Têxtil Castanhal, localizada na cidade de Castanhal-PA. Conforme já citado no capítulo 2 (Tabela 2.3), estas fibras são constituídas de celulose, hemicelulose, lignina, ceras e substâncias minerais.

Antes de serem utilizadas como reforço, as fibras foram lavadas com água, secas ao ar, penteadas e cortadas nas dimensões desejadas (200 e 10 mm).

4.1.4. Bentonita Sódica

Empregou-se como carga nanoparticulada a bentonita sódica ativada (Brasgel FF), com capacidade de troca de cátions (CTC) de 84 meq/100g de argila. Esta determinação foi feita de acordo com o método descrito por CHEN et. al. (1974). Essa argila foi cedida pela Bentonit União Nordeste S. A., Campina Grande (PB) e, embora sendo uma argila ativada, a mesma passou a ser denominada neste trabalho de *bentonita natural*. A composição química da bentonita foi obtida através de análise química e está apresentada na Tabela 5.1.

4.1.5. Sais Quaternários de Amônio

Os sais quaternários de amônio utilizados na síntese das argilas organofílicas foram: cloreto de alquil dimetil benzil amônio denominado Dodigen 1611 (Figura 4.1a), fornecido pela Clariant e brometo de cetil trimetil amônio denominado Cetremide (Figura 4.1b), fornecido pela Vetec.

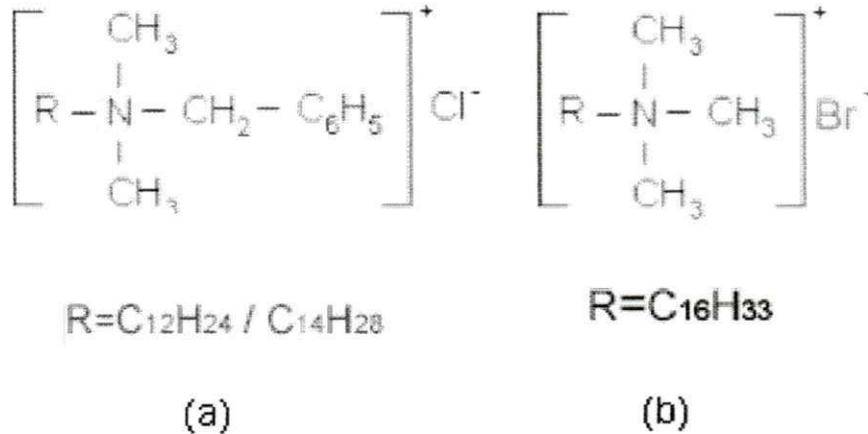


Figura 4.1 - Estruturas moleculares e fórmulas químicas dos sais quaternários de amônio: (a) cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen 1611) e (b) brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide).

4.1.6. Retardante de Chama

Como retardante de chama utilizou-se um sistema composto de óxido de decabromo difenila associado ao trióxido de antimônio, fornecidos pela Princeton do Brasil e pela Cromex, S. A, respectivamente, na proporção de 3Br/Sr. A Figura 4.2 mostra a estrutura molecular do óxido decabromo difenila

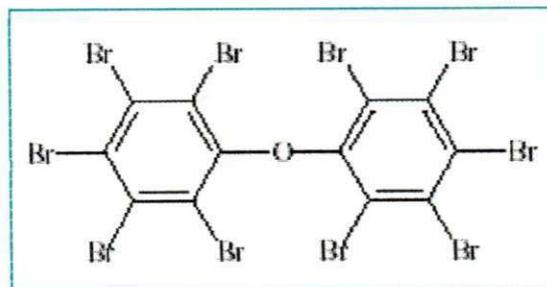


Figura 4.2. -Estrutura molecular do óxido decabromo difenila (Ecooper, 2002).

4.2. Métodos

4.2.1. Tratamentos Realizados na Bentonita

4.2.1.1. Tratamento Superficial com Ácido Clorídrico

Foram preparadas dispersões contendo 50 g de argila em 250 mL de solução de ácido clorídrico 0,3 N. As dispersões foram preparadas adicionando-se a argila à solução de HCl, aos poucos e com agitação manual, em béquer de 500 mL. Esta dispersão foi transferida para um balão de fundo redondo com capacidade de 1000 mL, aquecida até ebulição e mantida sob refluxo, e com agitação constante por 2 horas. Após resfriamento à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$), a dispersão foi filtrada em funil de buchner com kitassato onde se utilizou papel de filtro comum e vácuo com 635 mmHg. Em seguida, a bentonita tratada foi lavada com água destilada quente até a neutralidade. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 horas. A desagregação dos aglomerados secos foi realizada com auxílio de almofariz manual até a obtenção de materiais pulverulentos que foram passados em peneira ABNT nº 200, diâmetro (d) = 74 μm . A escolha do ácido na concentração de 0,3 N foi baseada em estudos anteriores, onde foram utilizados ácidos de concentrações diferentes (0,3 e 0,6 N), sendo que os melhores resultados foram com HCl 0,3 N. A Figura 4.3 mostra o fluxograma da metodologia empregada para esse tratamento.

4.2.1.2. Tratamento com Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio (Dodigen)

Para obtenção das argilas organofílicas, preparou-se dispersões contendo 32 g de argila com 768 mL de água destilada. As dispersões foram preparadas adicionando-se a argila, aos poucos, em um béquer de 2000 mL contendo a água, mantida sob agitação mecânica. A dispersão permaneceu sob agitação durante 20 minutos. A seguir, adicionou-se uma solução contendo 20 mL de água

destilada e 20,4 g do sal quaternário de amônio, continuando com a agitação por mais 20 minutos. O agitador foi desligado e a mistura foi mantida em temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 24 horas. Posteriormente, a mesma foi filtrada em funil de Buchner acoplado a um kitassato, utilizando-se papel de filtro comum e vácuo com 635 mmHg e, em seguida, lavada com água destilada (2000 mL) para retirar o excesso de sal. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. A desagregação dos aglomerados secos foi realizada com auxílio de um almofariz manual até obter-se materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT n° 200 ($d = 74\text{ }\mu\text{m}$), conforme ilustrado na Figura 4.4.

4.2.1.3. Tratamento com Brometo de Cetil Trimetil Amônia (Cetremide)

Em um béquer de 2000 mL, foram preparadas dispersões contendo 32 g de argila em 1600 mL de água destilada aquecida a $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. A argila foi adicionada a água, aos poucos e com agitação mecânica. A seguir, foi adicionado 9,8 g do sal brometo, sob agitação constante de 3000 rpm por 30 minutos. Após agitação, o aquecedor e o misturador foram desligados e a mistura foi mantida em repouso por 24 horas na temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Os procedimentos de filtração, secagem, desaglomeração e classificação granulométrica foram realizados conforme descritos no item 4.2.1.2. A preparação das dispersões utilizando água destilada quente foi com base em dados anteriores os quais mostraram que o aquecimento proporciona uma melhor dispersão do sal na argila. A Figura 4.5 ilustra o fluxograma do tratamento da argila com o sal Cetremide.

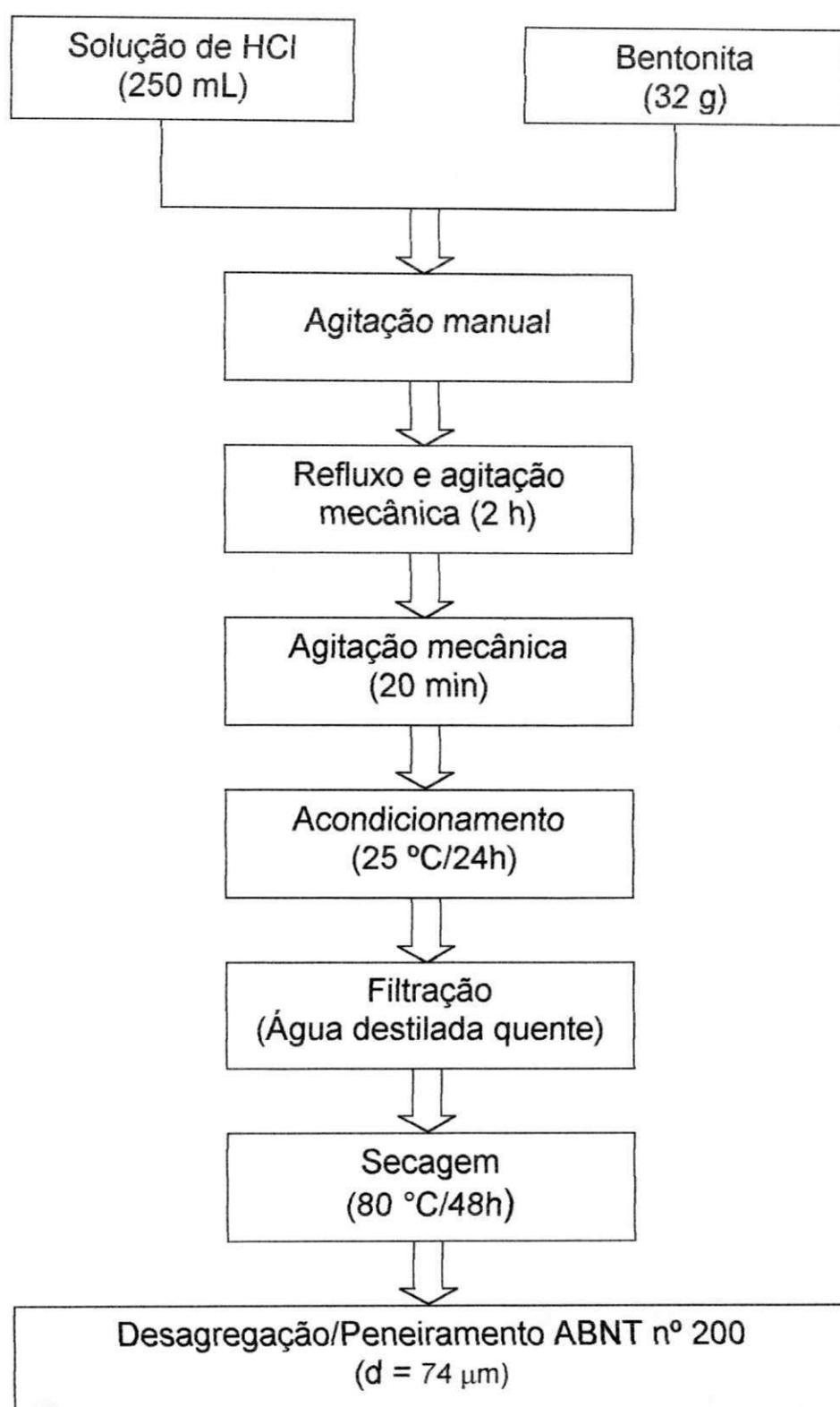


Figura 4.3 – Fluxograma do tratamento superficial da bentonita com ácido clorídrico.

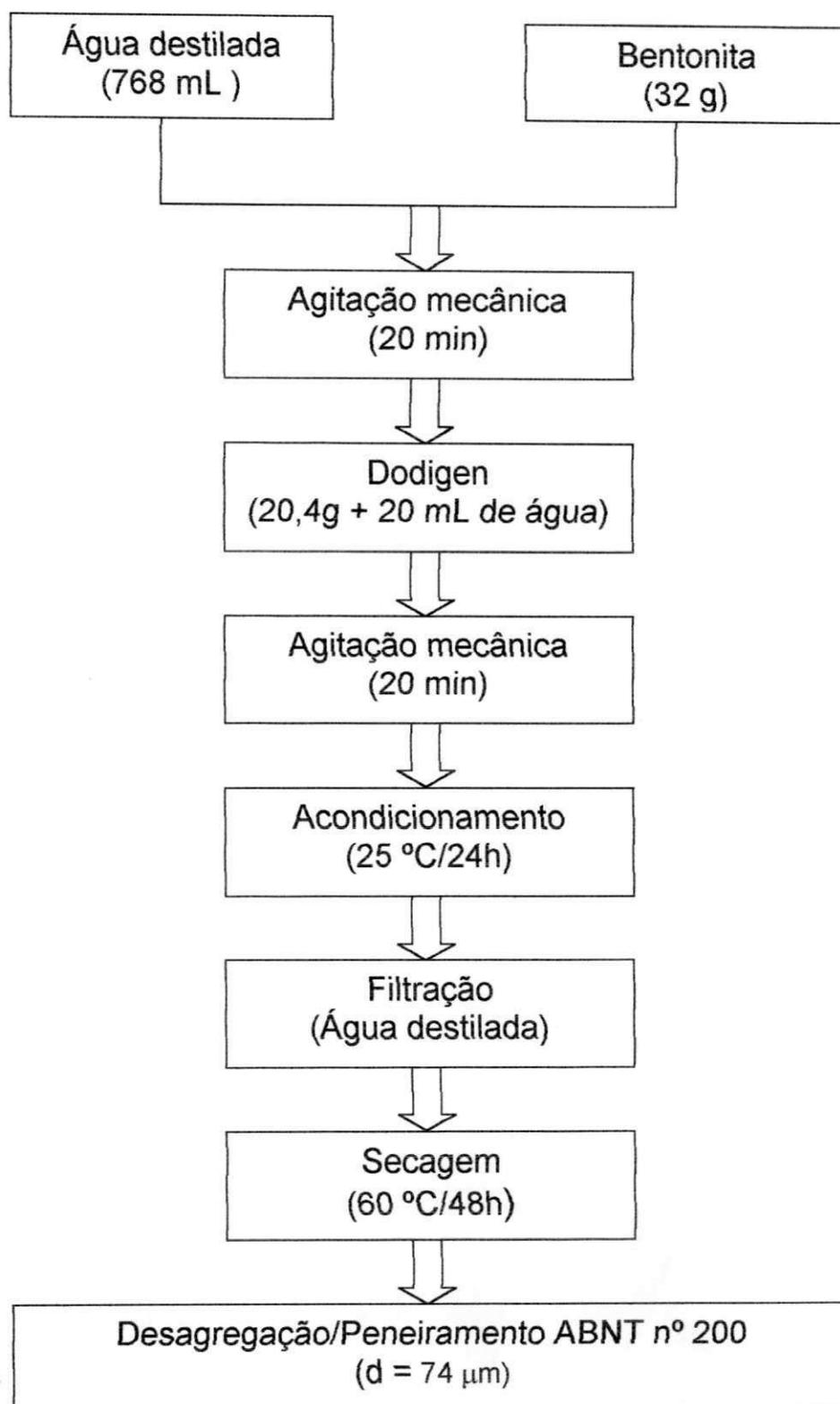


Figura 4.4 - Fluxograma de preparação de argila organofílica utilizando o cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen).

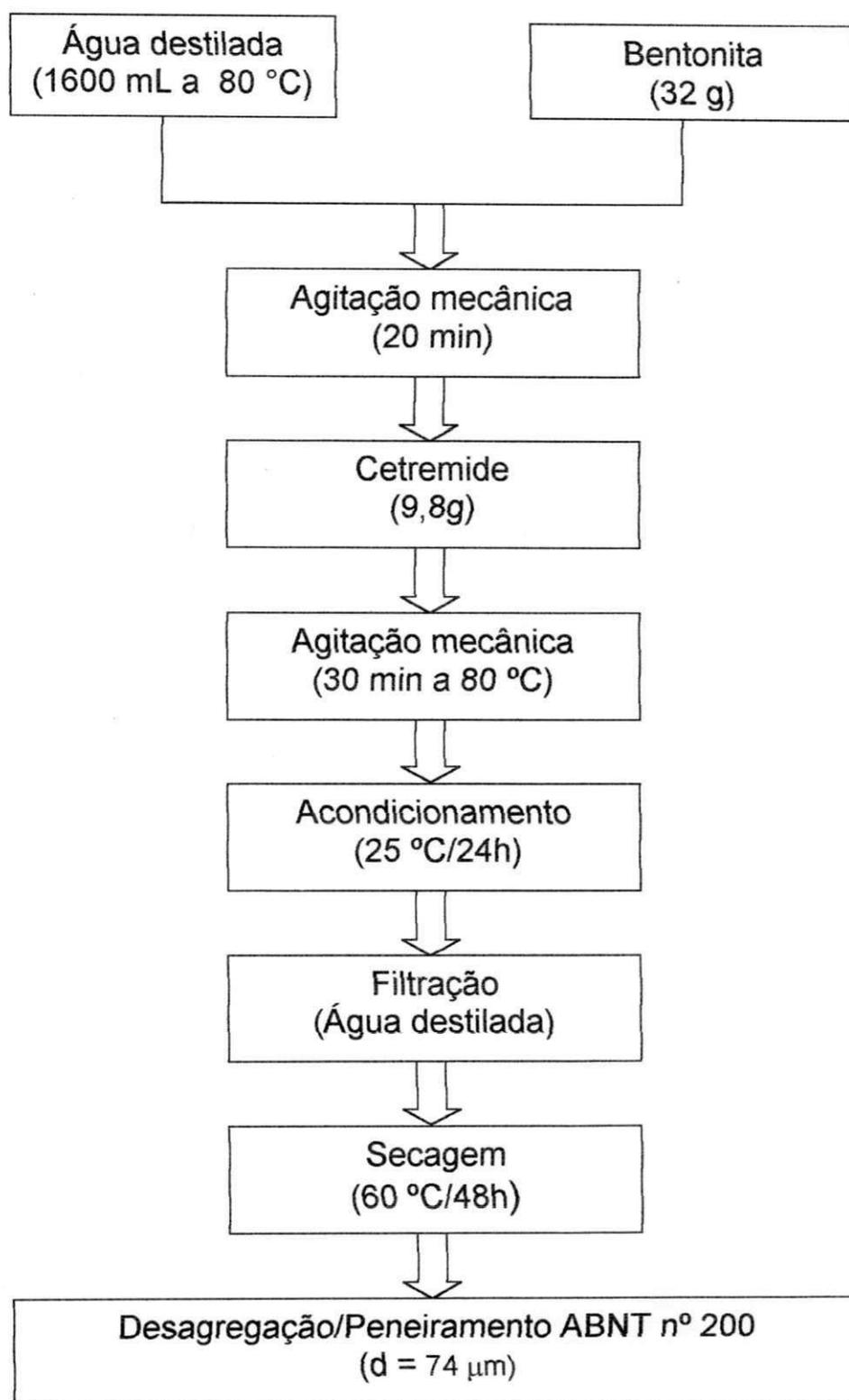


Figura 4.5 - Fluxograma de preparação de argila organofílica utilizando o brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide).

4.2.2. Confeção dos Compósitos

Os compósitos foram moldados por compressão em molde de placas de dimensões 200x150x3 mm. As fibras de juta, em quantidade e tamanho pré-determinados, foram secas a 80 °C, por um período de 30 minutos em estufa com circulação forçada de ar. As fibras secas foram espalhadas uniformemente no molde de aço e a resina poliéster, catalisada por MEK a 1% v/v, vertida sobre as fibras. O molde foi fechado e mantido sob força de 8 toneladas, por 4 horas. Passado esse tempo, as placas obtidas foram desmoldadas. Foram preparados compósitos com fibras longas (200 mm) alinhadas unidirecionalmente, com teores de 10, 20, 30, 40 e 50%, em peso, e, compósitos com fibras curtas de juta com 10 mm de comprimento, distribuídas aleatoriamente e com teor de 30% em peso de fibras. A Figura 4.6 ilustra o fluxograma de confecção dos compósitos poliéster/juta.

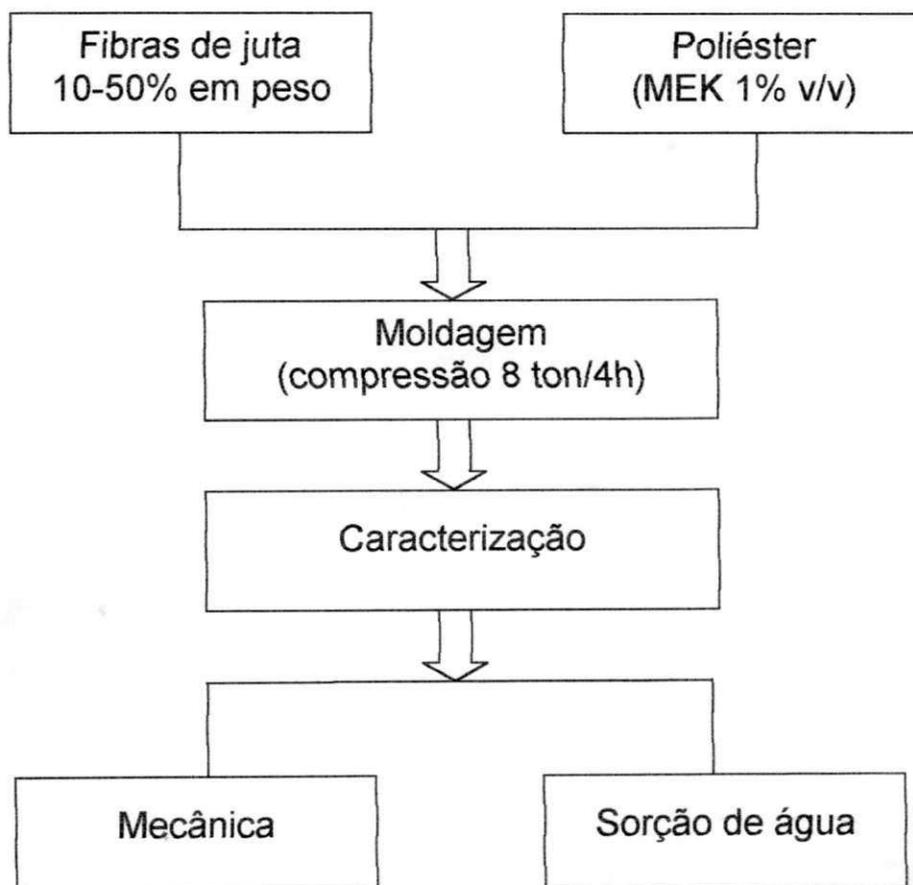


Figura 4.6 - Fluxograma de confecção dos compósitos poliéster/juta.

4.2.3. Confeção dos Sistemas UP/Bentonita e dos Híbridos

Na confecção dos sistemas UP/bentonita, a bentonita (não tratada e tratada) foi seca a 110 °C por 1 hora em estufa com circulação de ar. Em seguida, a carga em teores de 2 e 5%, em peso, foi adicionada a resina poliéster e agitada por 1 hora, empregando-se um agitador mecânico, à temperatura ambiente e velocidade de 600 rpm. Após agitação, adicionou-se o catalisador MEK (1%) à mistura e esta foi vertida no molde para obtenção dos nanocompósitos poliéster/bentonita. Na obtenção dos híbridos UP/juta-bentonita, primeiramente, as fibras foram colocadas no molde e em seguida, verteu-se sobre as mesmas a mistura da resina com a bentonita, prosseguindo com a moldagem, conforme descrito no item 4.2.2. Foram preparados híbridos contendo 30% em peso de juta com fibras longas (200 mm) alinhadas unidirecionalmente e, híbridos com fibras curtas (10 mm) distribuídas aleatoriamente. As Figuras 4.7 e 4.8 ilustram os fluxogramas de confecção dos sistemas e dos híbridos, respectivamente.

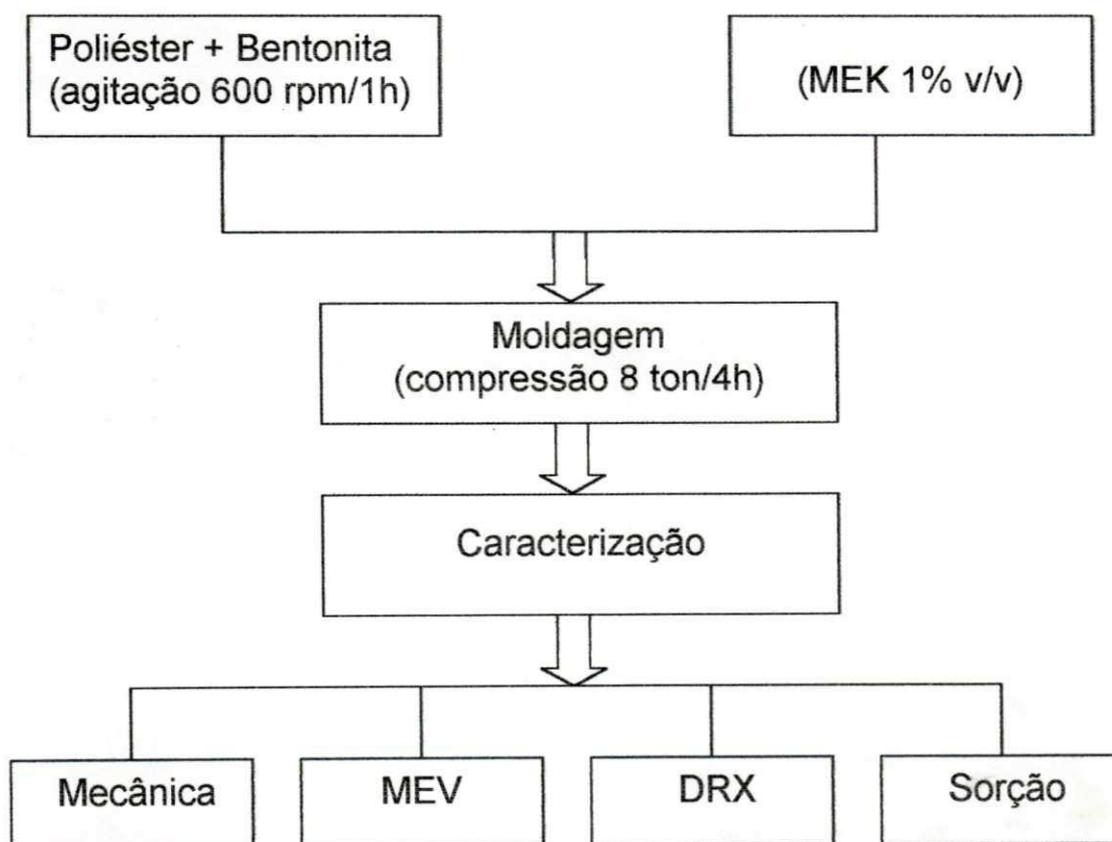


Figura 4.7 - Fluxograma de confecção dos sistemas poliéster/bentonita.

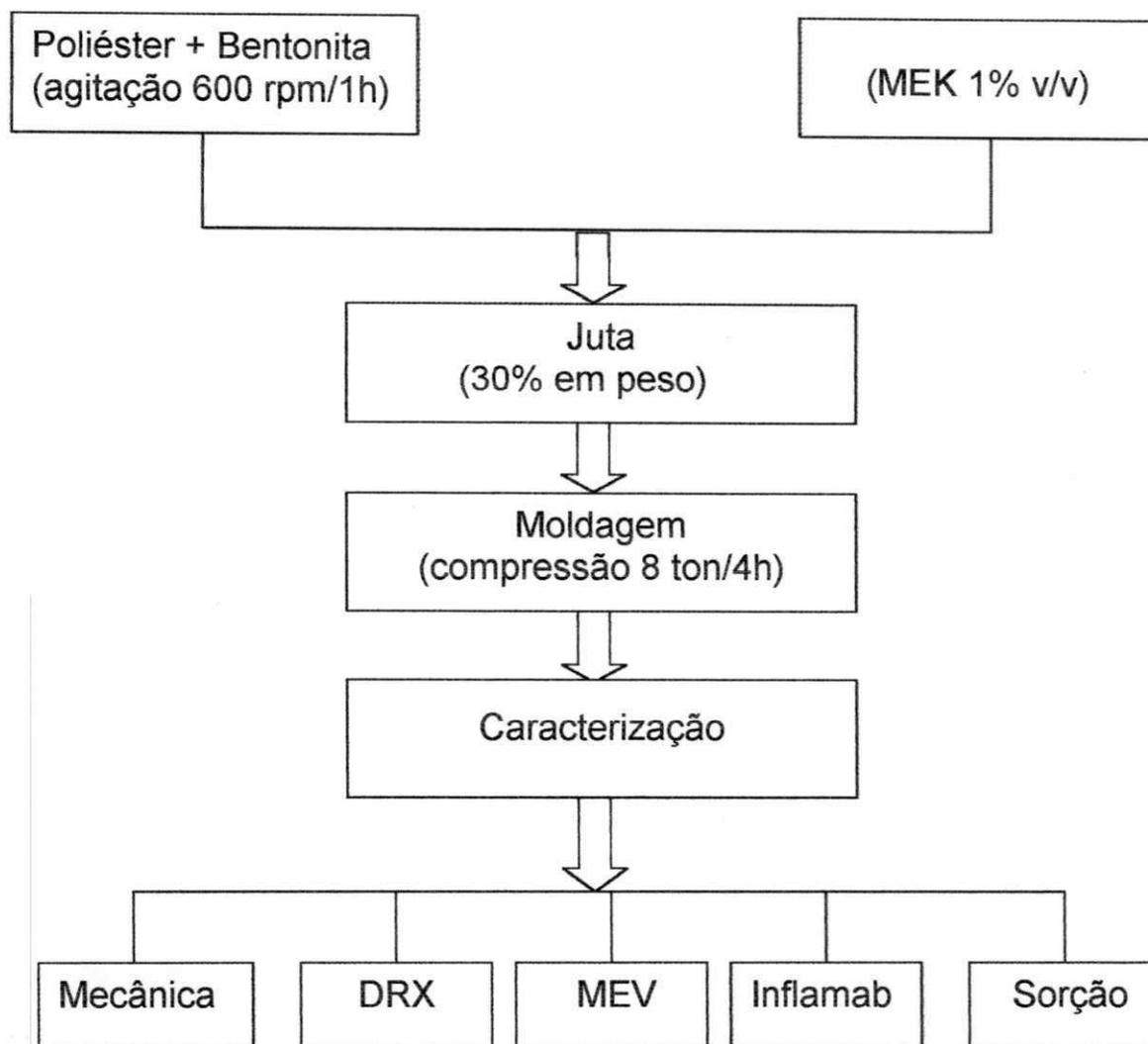


Figura 4.8 - Fluxograma de confecção dos híbridos poliéster/juta-bentonita.

4.2.3.1. Confecção dos Compósitos, dos Sistemas e dos Híbridos contendo Retardante de Chama

Placas de poliéster puro foram preparadas, usando as mesmas condições descritas acima, contendo teores 5, 6 e 7,5% em peso de Bromo em um sistema de retardante de chama - decabromo de difenila, sendo a proporção molar de Br/Sb de (3:1). Na confecção dos compósitos, dos sistemas UP/Bentonita e dos híbridos o teor de retardante de chama empregado foi de 5% em peso. A incorporação da argila e do retardante de chama à resina foi efetuada

empregando-se agitador mecânico que operou na temperatura ambiente com velocidade de 800 rpm, por 30 minutos. Após agitação, adicionou-se o catalisador MEK a 1% à mistura a qual foi vertida sobre o molde que permaneceu aberto (sem prensagem) até a cura total das placas. No caso dos compósitos e dos híbridos reforçados com juta, o molde foi fechado e mantido sob pressão conforme descrito no item 4.2.2.

4.3. Caracterização

As bentonitas, tratadas e não tratadas, foram caracterizadas por análise química, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX); e termogravimetria (TG).

Os sistemas UP/bentonita e os híbridos UP/juta-bentonita foram caracterizados por DRX e MEV. As propriedades mecânicas, de sorção de água e de inflamabilidade destes sistemas, também, foram investigadas.

4.3.1 Análise Química

As análises químicas das amostras de argilas natural e tratada foram realizadas no Laboratório de Análise Mineraias (LAM) do CCT/PRAI/UFCG, de acordo com os métodos clássicos descritos por SOUZA SANTOS (1989).

4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das bentonitas foram realizadas em um espectrômetro marca AVATAR TM 360 ESP Nicolet e com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras de bentonita foram caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,007g de argila e 0,1g de KBr prensadas a 5 toneladas durante

30 segundos. Pelo menos duas determinações foram feitas para cada composição. As referidas análises foram realizadas no laboratório do DEMa/CCT/UFCG.

4.3.3 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram conduzidas em aparelho DRX-6000 da Shimadzu utilizando radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 40 mA, tamanho do passo de 0,02 e tempo por passo de 1 segundo. Estas análises foram realizadas no CTGÁS/UFRN.

4.3.4. Termogravimetria

Os ensaios termogravimétricos foram realizados em um equipamento Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA 851. Para realização dos ensaios referentes a caracterização dos compósitos foram pulverizados com o auxílio de uma lima, fina, e colocados em cadinho de alumina. As condições operacionais foram: a) razões de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; b) temperaturas de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; c) atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de 25 mL min^{-1} .

Para a determinação da influência da adição dos retardantes de chama nos compósitos e do percentual de resíduo, foram utilizados cadinho de alumina, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, faixa de temperatura de 30 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25 mL min^{-1} .

A massa das amostras para as medidas termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio variou entre 15 e 20 mg , enquanto que em atmosfera de ar sintético a massa utilizada foi em torno de 10 mg . Essas análises foram realizadas no laboratório do DQ/UFRN.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram realizados através de um microscópio eletrônico de varredura com detector de retroespalhamento, sistema de baixo vácuo e micro-análise por EDX, marca SHIMADZU, modelo SSX-550 do Laboratório de Solidificação Rápida do CCT/DTM/UFPB. Para isto, revestiu-se com uma película de carbono a superfície de fratura das amostras.

4.3.6. Propriedades Mecânicas

4.3.6.1. Ensaios em Tração

Os ensaios mecânicos em tração foram conduzidos segundo as normas ASTM D-3039 em máquina universal de ensaios Lloyd LR-10K, operando a uma taxa de deslocamento da travessa de 1 mm/min.

Foram utilizados corpos de prova na forma de barras retangulares (110 x 12,7 x 3 mm), serrados a partir das placas obtidas por compressão e o acabamento dado por lixas de números 100 e 180. As Figuras 4.9 e 4.10 mostram fotografias de corpos de provas de compósitos poliéster/juta longitudinal e poliéster/juta aleatória, respectivamente, para ensaios em tração.



Figura 4.9 – Fotografia de um corpo de prova de um compósito poliéster/juta longitudinal para ensaio em tração.

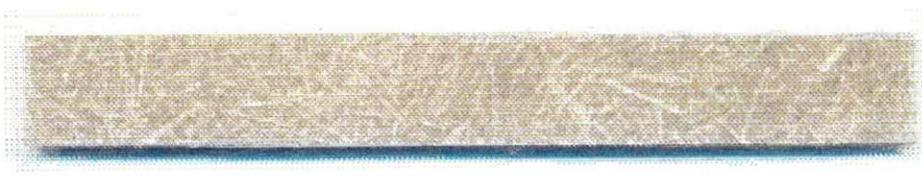


Figura 4.10 – Fotografia de um corpo de prova de um compósito poliéster/juta aleatória para ensaio em tração.

4.3.6.2. Ensaio de Resistência ao Impacto IZOD

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em uma máquina de ensaios de impacto Resil 5,5 J operando com um martelo de 4 J, segundo norma ASTM D-256. Para a realização desses ensaios foram empregados corpos de prova de dimensões 65 x 12,7 x 3 mm, sem entalhe.

Os ensaios mecânicos em tração e em impacto foram realizados nas direções longitudinal e transversal às fibras de reforço e com 6 corpos de prova, no mínimo. Os referidos testes foram feitos no laboratório do DEMa/CCT/UFCG.

4.3.7. Teste de Inflamabilidade UL 94-V

No ensaio de inflamabilidade UL 94-V (1982) a amostra é fixada verticalmente e a chama é colocada por 10 segundos na extremidade da amostra e depois é removida. O tempo de extinção da chama é determinado, sendo o ensaio repetido cinco vezes e o material é classificado.

Os resultados são classificados em:

- V-0 – ocorre quando a chama no material não persistir por mais de 10 segundos, e o tempo de combustão não exceder 50 segundos para 10 aplicações em um grupo de 5 amostras, não podendo queimar com chama ou brasa acima do ponto de fixação, nem gotejar.
- V-1 – o tempo de chama permitido é de no máximo 30 segundos e o tempo total de combustão não poderá exceder 250 segundos para 10 aplicações em cada grupo de 5 amostras e não é permitido gotejamento.
- V-2 – permite o gotejamento de partículas chamejantes que queimem rapidamente, no entanto, não poderá haver nenhuma amostra que persista com chama depois de 60 segundos, após a segunda remoção da chama.

Para realização deste ensaio foram utilizados corpos de prova de dimensões 127 x 12,7 x 3 mm. Grupos de cinco amostras de cada sistema estudado foram condicionados por 48 horas em temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de $50 \pm 5\%$. A seguir, as amostras foram armazenadas em um dessecador por 168 horas.

4.3.8. Sorção de Água

Os ensaios de sorção de água foram realizados segundo norma ASTM D-570. Foram utilizados corpos de prova com dimensões de 20 x 20 x 3 mm, os quais foram recobertos pela resina poliéster, ao longo das arestas, para evitar o contato direto da água com a carga já que as amostras foram serradas a partir de uma placa, o que faz com que as fibras e/ou os demais reforços utilizados fiquem expostos nas bordas dos corpos de prova. Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa a 105 ± 5 °C por 24 horas. Imediatamente após a secagem, foram pesadas e imersas em água destilada à temperatura ambiente. Em tempos pré-determinado (2 horas para tempos curtos e 24 horas para tempos longos) as amostras foram retiradas da água, secas rapidamente com tecido de baixa absorção e pesadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg. O teor de água absorvido foi calculado comparando-se o peso inicial e os pesos após exposição, da seguinte forma:

$$\text{Abs (\%)} = \left(\frac{P_u - P_s}{P_s} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Em que;

Abs - teor de água absorvido

P_u - peso úmido das amostras

P_s - peso seco

Para ajustar as curvas de cinética de absorção de água, foi utilizado um modelo difusional Fickiano simplificado com coeficiente de difusão efetivo constante e condição de equilíbrio na superfície. Considerando a geometria das

amostras e que as bordas foram seladas, foi ainda proposto no modelo a hipótese de transferência unidirecional e comportamento da placa infinita. A absorção de água foi descrita pela 2ª lei de Fick.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

$$\text{com condição inicial: } C_A(x,0) = 0 \quad (4.3)$$

$$\text{e de contorno } C_A\left(\pm \frac{l}{2}, t\right) = C_{A\infty} \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial C_A(0,t)}{\partial x} = 0 \quad (4.4a)$$

a equação (4.2) admite a solução (CRANK, 1975)

$$M^* = 1 - \frac{\bar{C}_A}{C_{A\infty}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2}\right] \quad (4.5)$$

A equação (4.5) tem uma aproximação assintótica para tempos curtos bastante utilizada na literatura sobre difusão em polímeros (NEOGI, 1996). Para corpos de prova de diversas geometrias RUTHVEN (1984) apresenta a seguinte solução assintótica:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{A}{V} (Dt/l^2)^{1/2} \quad (4.6)$$

onde $\frac{A}{V}$ é a relação área/volume da amostra. Quando aplicada a uma placa delgada, fornece a seguinte equação:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{(Dt)^{1/2}}{l} \quad (4.7)$$

Da inclinação do gráfico $\frac{M_t}{M_\infty}$ em função do $t^{1/2}$ (Figura 2 – Anexo II) faz-se a regressão linear (Figura 3 – anexo II) e com o valor de B (Tabela 1 – Anexo II) substitui na equação (4.7).

$$B = \frac{4}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{D^{1/2}}{l} \quad (4.8)$$

O coeficiente de difusão para tempos curtos é dado pela equação (4.9)

$$D = \frac{B^2 l^2 \pi}{16} \quad (4.9)$$

Em que:

$B \rightarrow$ dado da regressão linear;

$l \rightarrow$ é a espessura da amostra;

$D \rightarrow$ é o coeficiente de difusão para tempos curtos em m^2/s .

O coeficiente de difusão para tempos longos é dado por:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (4.10)$$

$$1 - \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (4.11)$$

Aplicando o logaritmo neperiano na equação (4.11), temos:

$$\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln \frac{8}{\pi^2} + \left(\frac{-D\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (4.12)$$

Da inclinação do gráfico $\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right)$ em função do tempo (Figura 4 – Anexo II), faz-se a regressão linear (Figura 5 – Anexo II) e com o valor de B encontrado (Tabela 2 - Anexo II) iguala ao termo b da equação (4.12):

$$B = \frac{D \cdot \pi^2}{l^2} \quad (4.13)$$

O coeficiente de difusão para tempos longos é dado pela equação (4.14):

$$D = \frac{B \cdot l^2}{\pi^2} \quad (4.14)$$

Em que:

$B \rightarrow$ dado da regressão linear;

$l \rightarrow$ é a espessura da amostra;

$D \rightarrow$ é o coeficiente de difusão para tempos longos em cm^2/s .

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização do trabalho experimental desta tese de doutorado. São apresentados os resultados das caracterizações da bentonita Brasgel natural e tratada, dos compósitos poliéster/juta, dos sistemas poliéster/bentonita e dos híbridos poliéster/juta-bentonita. Discute-se também a influência da adição de um retardante de chama na resina poliéster, nos compósitos, sistemas poliéster/ bentonita e nos híbridos. A sorção de água e a cinética de sorção dos sistemas, também serão apresentadas.

5.1. Análise Química

Os resultados da análise química das bentonitas natural, modificadas com solução ácida e com sais quaternários de amônio Dodigen e Cetremide estão apresentados na Tabela 5.1. Observa-se através dessa tabela que o tratamento ácido não causou modificação na composição da bentonita. Com o ataque ácido verifica-se uma pequena diminuição percentual de sílica, o que pode ser atribuído à baixa concentração (0,3N) apresentada pela solução ácida empregada, já que, de acordo com a literatura, o conteúdo de sílica amorfa aumenta com a intensidade do ataque do ácido (ALVAREZ & CHESA, 1962).

A perda ao fogo representa a perda de água intercalada, a perda de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos (SOUZA SANTOS, 1989). Para as amostras estudadas os teores de perda ao fogo foram de 7,24% para a argila natural e 11,80 % para a bentonita tratada com o HCl 0,3 N.

De acordo com TKAC et al. (1994) e KAVIRATNA & PINNAVAIA (1994), a ativação ácida promove uma dissolução parcial da argila e é caracterizada por uma substituição inicial de cátions interlamelares por H^+ , seguida pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas, com subsequente lixiviação dos cátions estruturais.

Segundo GRIN (1962), a ativação ácida transforma a argila em montmorilonita ácida pela substituição do sódio, potássio, cálcio (e talvez magnésio) pelo cátion-hidrogênio ou hidroxônio reduzindo o teor dos cátions octaédricos (magnésio, ferro e alumínio). Nesta ativação, o Al^{3+} estrutural é parcialmente substituído por íons hidroxônios com destruição parcial da camada octaédrica do argilomineral. Além disso, aumenta a área específica, isto é, a área total das partículas de argila por unidade de massa e, também, a porosidade aparente das argilas.

Tabela 5.1- Análise química da bentonita Brasgel natural e tratada

Componentes	Bentonita Natural (%)	Bentonita Tratada com HCl 0,3N (%)	Bentonita Tratada com Dodigen (%)	Bentonita Tratada com Cetremide (%)
SiO ₂	59,16	58,80	45,96	42,55
Fe ₂ O ₃	8,14	8,30	8,30	3,42
Al ₂ O ₃	21,09	19,60	13,96	21,75
CaO	Traços	Traços	Traços	Traços
K ₂ O	0,34	0,20	0,14	0,24
Na ₂ O	1,96	0,60	0,20	0,06
MgO	Traços	1,00	2,00	Traços
Resíduo insolúvel	1,03	0,44	0,42	2,38
Perda ao fogo	7,24	11,80	29,01	28,62
Total	98,96	99,94	99,99	96,64

Através da análise química, também ficou evidenciado a diminuição do cátion Na^+ para as amostras tratadas com os sais Dodigen e Cetremide, o que é

tido como indicativo da substituição dos cátions Na^+ pelos NH_3^+ pertinente aos sais, evidenciando a presença destes na estrutura da argila. Conforme observado na Tabela 5.1, os maiores valores de perda ao fogo foram apresentados pelas amostras modificadas com os sais quaternários de amônio (29,01% para a amostra tratada com o sal Dodigen e 28,62% para a argila tratada com Cetremide), confirmando, mais uma vez, a presença destes sais na estrutura da bentonita.

5.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho das Bentonitas

A Figura 5.1 apresenta os espectros infravermelhos (FTIR) da bentonita natural, tratada com ácido clorídrico e com os sais Dodigen e Cetremide.

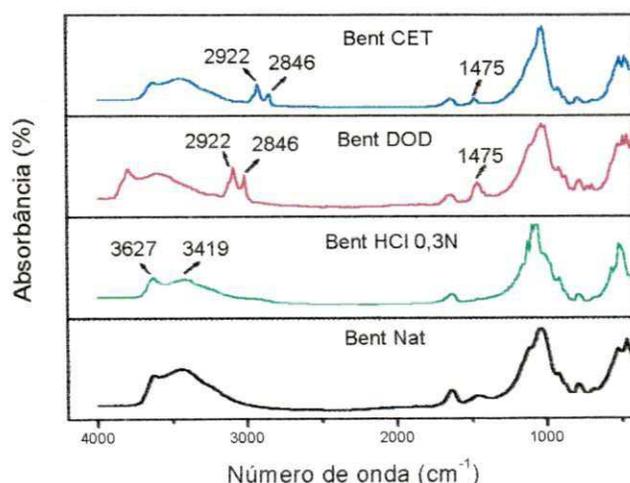


Figura 5.1- Espectros infravermelhos da bentonita natural, tratada com HCl 0,3N e com os sais Dodigen e Cetremide.

Comparando os espectros da bentonita tratada com Dodigen e Cetremide com os da bentonita natural observa-se a presença de novas bandas para a bentonita tratada, dos grupos característicos dos sais. Em 2922 cm^{-1} apareceu uma banda correspondente às vibrações assimétricas de estiramento do grupo CH_2 ; na faixa de 2846 cm^{-1} surgiu uma banda correspondente ao estiramento

simétrico do grupo CH_2 e em 1465 cm^{-1} uma banda que indica vibrações de flexão do grupo CH_3 (KOZAK & DOMKA, 2003).

A presença das bandas de absorção devido aos grupos, CH_2 e CH_3 nos espectros infravermelhos das bentonitas tratadas com os sais evidencia a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila, pois a argila foi lavada com grande quantidade de água (2000 mL) e, caso não tivesse ocorrido a intercalação, o composto orgânico teria sido retirado junto com a água e os picos não apareceriam.

As bandas características das camadas octaédricas são freqüentes nas faixas de 920 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 525 cm^{-1} ; (FRANCA & BUCHLER 1998) e, conforme se pode observar, estas bandas estão presentes em todas as amostras (Figura 5.1), indicando que a estrutura da amostra foi mantida mesmo depois dos tratamentos.

O espectro obtido para a argila tratada com HCl, é praticamente equivalente ao da argila natural, o que era de se esperar já que o tratamento ácido promove a esfoliação da argila. Segundo FOLETTTO et. al. (2001a), os picos evidentes a 3419 cm^{-1} e a 3627 cm^{-1} (Figura 5.1) são referentes à água intercalada e a união dos átomos (Mg-OH-Al), respectivamente. Os picos em torno de 1000 cm^{-1} e 525 cm^{-1} correspondem à união dos átomos (Si-O-Si) e (Si-O-Al), respectivamente.

5.3. Difração de Raios X das Bentonitas

A Figura 5.2 apresenta as curvas de difração de raios X das bentonitas Brasgel natural e tratada com HCl 0,3 N e com os sais quaternários de amônio, Dodigen e Cetremide. As distâncias basais das bentonitas natural, ativada com HCl 0,3 N e tratadas com Dodigen e com Cetremide foram calculadas a partir dos valores do ângulo 2θ de acordo com SOUZA SANTOS (1992) e os resultados estão reportados na Tabela 5.2.

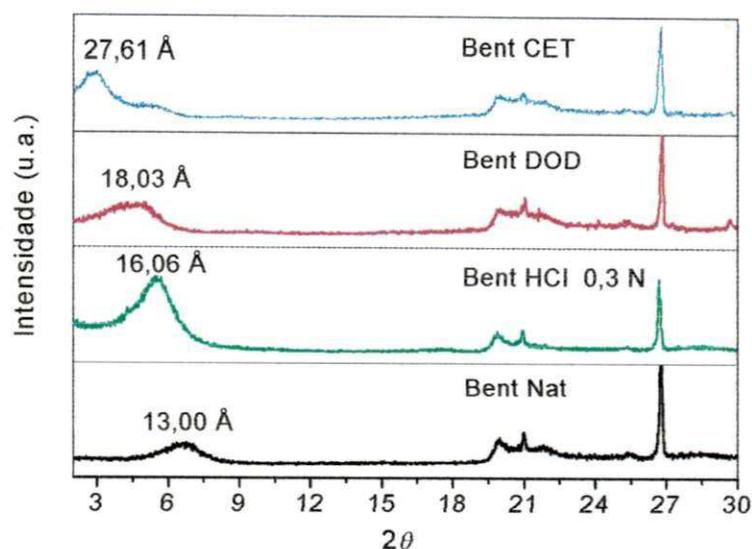


Figura 5.2- Difratoogramas da bentonita natural e tratada com HCl 0,3 N, Dodigen e Cetremide.

Através dos difratogramas observa-se que, a bentonita tratada com os dois sais Dodigen e Cetremide apresenta deslocamento dos picos para ângulo 2θ mais baixos, resultando em distâncias interlamelares d_{001} superiores às da bentonita natural. Os valores calculados para as distâncias interplanares foram de 13 Å para a argila natural, 18,03 e 27,61 Å para a bentonita tratada com Dodigen e Cetremide, respectivamente, confirmando efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio dentro das camadas dos silicatos. Obtiveram-se, portanto, argilas organofílicas, o que corrobora os resultados de FTIR.

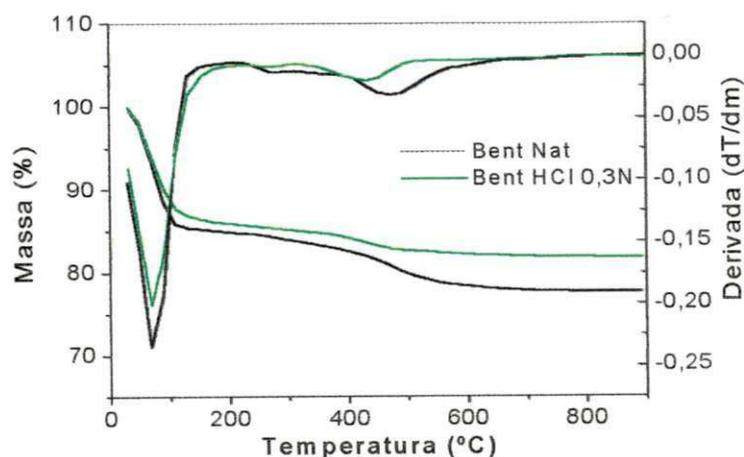
Os resultados demonstram que o brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide) foi mais eficiente na organofilização da bentonita Bragel do que o cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen), conforme indicado pelo maior valor da distância interplanar basal (d_{001}). Segundo VALENZUELA DIAZ (1999) o comprimento da cadeia da molécula orgânica altera o valor da distância d_{001} . Atribui-se, portanto, o maior aumento da distância interplanar basal apresentado pela amostra tratada com Cetremide ao fato deste tipo de sal conter um maior número de carbonos em sua estrutura, quando comparado ao sal Dodigen. A bentonita tratada com HCl apresentou distância d_{001} superior à da bentonita natural (Figura 5.2 e Tabela 5.2). Este resultado era esperado devido o tamanho do íon hidroxônio, presente no ácido, ser maior do que a do cátion Na^+ .

Tabela 5.2 – Valores das distâncias interplanares basais (d_{001}) das bentonitas

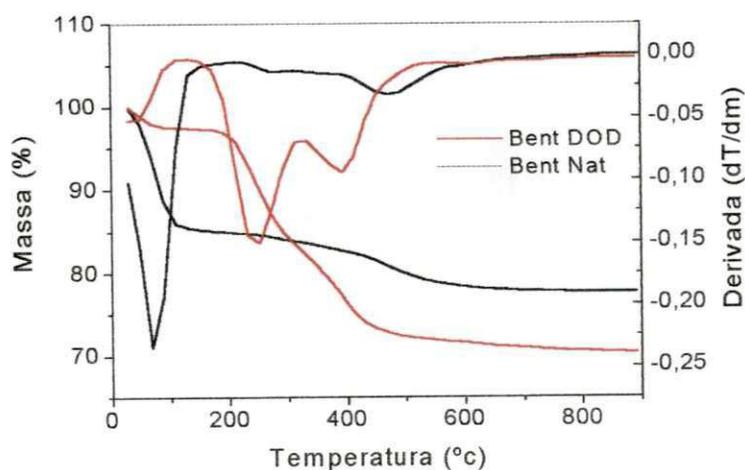
Amostra	2θ	d_{001} (Å)
Bent. Nat	6,76	13,00
Bent. HCl0,3N	5,48	16,06
Bent. DOD	4,96	18,03
Bent. CET	3,02	27,61

5.4. Curvas Termogravimétricas das Bentonitas

As Figuras 5.3(a-c) mostram as curvas de TG/DTG da bentonita natural, tratada com ácido clorídrico 0,3 N e modificada com os sais Dodigen e Cetremide.



(a)



(b)

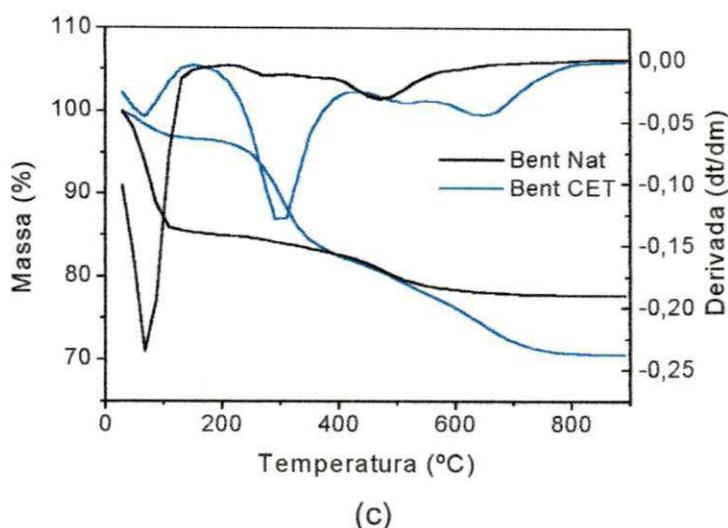


Figura 5.3 – Curvas TG/DTG da bentonita Brasgel: (a) natural e ativada com HCl 0,3 N; (b) natural e tratada com Dodigen; (c) natural e tratada com Cetremide.

De acordo com a Figura 5.3a, a bentonita natural apresenta uma etapa de decomposição que ocorre na faixa de 30 °C a 170 °C com um máximo em torno de 68 °C correspondente a perda de água interlamelar e outra entre 370 °C e 630 °C com um máximo em 470 °C que corresponde à perda de hidroxilas. Segundo FOLETTTO et al. (2001a) e VOLZONE & PEREIRA (1986), o pico endotérmico referente à perda de água interlamelar, é fortemente dependente dos cátions em posição de troca. Com o tratamento ácido, esses cátions são removidos e o próton do ácido prevalece nessa posição, provavelmente em conjunto com os cátions que foram removidos da folha octaédrica, que em algumas circunstâncias ficam localizados em posição de troca. Com a ativação ácida foram verificadas algumas mudanças nas curvas de TG/DTG. O pico endotérmico correspondente à perda de água adsorvida ocorre na mesma faixa de temperatura (30 °C a 170 °C), no entanto, apresenta uma intensidade menor quando comparado com os da amostra natural. Pode-se observar ainda que o pico relativo a deshidroxilação da amostra ativada ocorre a uma temperatura menor (330 °C e 530 °C) e com menor intensidade, indicando que o tratamento ácido tende a tornar o material mais sensível as variações térmicas, estando, portanto, de acordo com a literatura (FOLETTTO 2001a).

Para a bentonita tratada com os sais Dodigen e Cetremide, Figuras 5.3(b e c), respectivamente, o pico endotérmico referente à perda de água adsorvida ocorre na mesma faixa de temperatura da bentonita natural (30 °C a 170 °C), com um máximo em 68 °C, no entanto, apresenta uma intensidade muito menor quando comparado com os da amostra natural. Além da perda de água residual, ocorre outra perda de massa correspondente à decomposição dos sais quaternários de amônio, em duas etapas (Figuras 5.3b e c e Tabela 5.3). Para a amostra tratada com Dodigen essa perda de massa ocorreu na faixa de 130 °C a 530 °C (Figura 5.3b), com máximo em 250 °C (maior parte) e 390 °C (menor parte). Para a amostra tratada com Cetremide (Figura 5.3c) a perda de massa correspondente ao sal ocorreu na faixa de 160 °C a 820 °C, com um máximo em 300 °C (maior parte) e em 650 °C (menor parte). Isto indica que estes sais foram incorporados na bentonita e que argilas organofílicas foram sintetizadas. Estes dados estão de acordo com os resultados de DRX e FTIR.

Os valores das perdas de água e dos sais, das amostras contendo bentonita natural e tratadas, foram calculados a partir das curvas de TG (Figuras 5.3a a 5.3c) e são apresentados na Tabela 5.3. Os resultados corroboram com os valores de perda ao fogo (Tabela 5.1) e confirmam mais uma vez a presença dos sais na estrutura da argila.

Tabela 5.3 – Valores das perdas de água e dos sais, nas amostras.

Amostras	Perda de água (%)	Perda total de sal (%)
Bent. Nat.	14,84	-
Bent. DOD	2,72	25,43
Bent. CET	3,35	26,01

5.5. Difração de Raios X dos Sistemas UP/Bentonita

A Figura 5.4 apresenta as curvas de difração de raios X dos sistemas UP/bentonita Brasgel natural, ativada com HCl 0,3 N e tratada com os sais

quaternários de amônio, Dodigen e Cetremide. O teor de argila empregado foi de 2% em peso e os resultados estão apresentados na Figura 5.4 e Tabela 5.4.

De acordo com WANG & WIKIE (2003), em uma mistura imiscível polímero-argila, o espaçamento d_{001} deve ser idêntico ao da argila pura; se um nanocompósito é formado o espaçamento d_{001} deve ser superior ao da argila. Segundo esses autores dois casos são possíveis: um pico é visto para valores de d_{001} maiores do que da argila não tratada, indicando uma estrutura intercalada, ou nenhum pico é visto, o qual pode indicar uma estrutura esfoliada ou formação de microcompósito. Portanto, baseado nos estudos realizados por esses pesquisadores e nos dados obtidos neste trabalho, sugere-se que para os sistemas UP/bentonita natural a ausência de picos no DRX, é um indicativo da formação de um microcompósito ao invés de um nanocompósito, já que a existência de aglomerados na amostra contendo bentonita natural, conforme observado através de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.19b) dificulta a obtenção de uma estrutura esfoliada/delaminada. No caso do sistema poliéster/bentonita tratada com HCl não houve aumento da distância interplanar basal, ficando claro que não ocorreu intercalação da argila no polímero.

Para o sistema UP/bentonita tratada com Dodigen é possível que tenha ocorrido uma pequena intercalação, pois o valor de d_{001} foi levemente superior ao apresentado pela bentonita tratada com o mesmo sal, o que pode ter possibilitado a difusão de alguns segmentos moleculares para dentro das camadas da argila tratada com Dodigen. No entanto, dados de microscopia eletrônica de transmissão (MET) são necessários para confirmar a formação de um nanocompósito. Supõe-se que o sistema, neste caso, seja formado por uma mistura de microcompósito (maioria) e nanocompósito (minoridade).

Para o sistema UP/bentonita tratada com Cetremide a intercalação foi bem maior, como indicado pelos valores de d_{001} (Tabela 5.4). A distância interplanar basal foi de 27,61 Å para a argila tratada com Cetremide e de 42,07 Å para o sistema UP/bentonita tratada com Cetremide. Contudo, conforme será visto adiante, os dados de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.19g) mostram que para este sistema, houve uma maior formação de aglomerados. É possível que, neste caso, uma mistura de nanocompósito (maioria) e microcompósito

(minoria) tenha sido formada. Sendo, mais uma vez, necessária a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão para confirmação dos resultados.

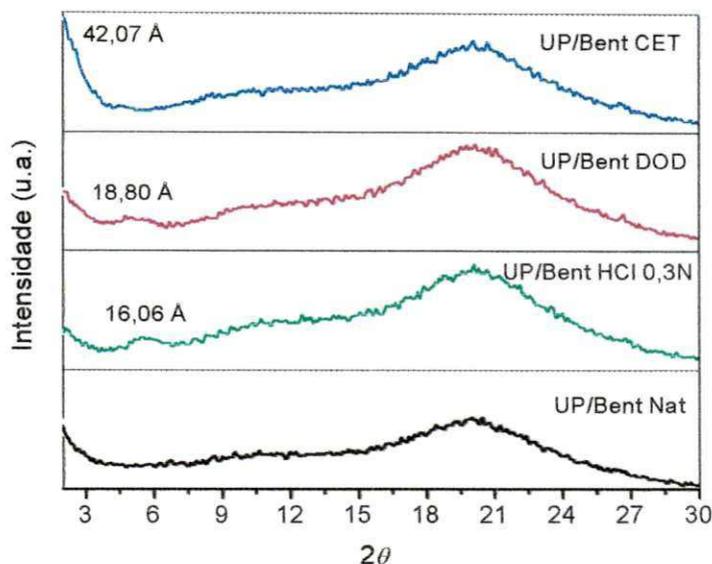


Figura 5.4 - Difrátogramas dos sistemas UP/bentonita Brasgel natural, ativada com HCl 0,3N e tratada com Dodigen e Cetremide.

Tabela 5.4 – Valores das distâncias interplanares basais (d_{001}) das bentonitas e dos sistemas

Amostra	2θ	d_{001} (Å)
Bent. Natural	6,76	13,00
Bent. HCl0,3N	5,48	16,06
Bent. DOD	4,96	18,03
Bent. CET	3,02	27,61
UP/Bent. Natural	-	-
UP/Bent. HCl0,3N	5,45	16,06
UP/Bent. DOD	4,76	18,80
UP/Bent. CET	2,12	42,07

5.6. Difração de Raios-X dos Híbridos UP/Juta-Bentonita

A Figura 5.5 apresenta as curvas de difração de raios X dos híbridos UP/juta-bentonita Brasgel natural, tratada com HCl 0,3N e com o sal Dodigen. Os teores de juta e de bentonita empregados foram de 30 e 2% em peso, respectivamente. Os resultados reportados (Tabela 5.5) mostram que, a incorporação da bentonita natural ao compósito UP/juta, tal como observado para o sistema UP/bentonita natural, não apresentou a formação de picos, o que novamente é atribuído a formação de um microcompósito.

A adição da argila tratada com Dodigen ao compósito UP/juta resultou em distância interplanar basal d_{001} equivalente àquela apresentada pelo sistema UP/bentonita tratada com esse sal. Isto indica que a juta não influenciou no valor da distância interplanar basal. No caso do sistema contendo bentonita tratada com HCl, acredita-se que o pequeno aumento em d_{001} (16,06 Å para 16,36 Å) seja decorrente de um sinergismo entre os grupos OH da juta e os grupos OH da argila, colaborando assim para melhorias nas propriedades do material.

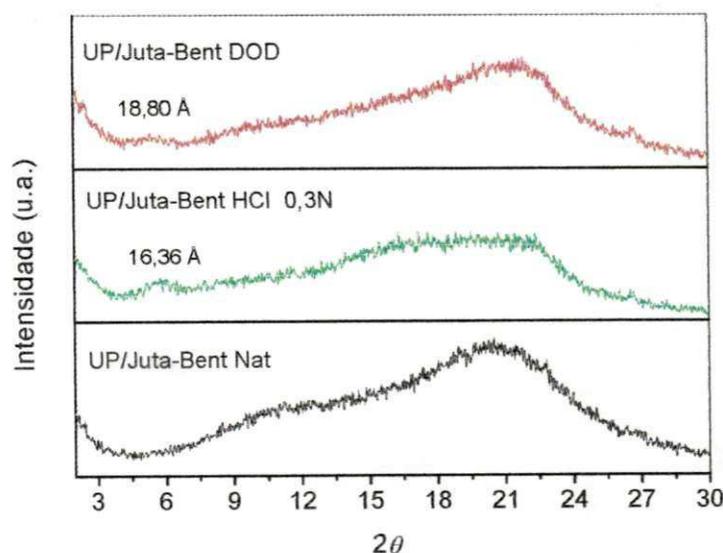


Figura 5.5 - Difractogramas dos híbridos UP/juta-bentonita Brasgel natural, ativada com HCl 0,3N e tratada com Dodigen.

Tabela 5.5 – Valores das distâncias interplanares basais (d_{001}) das bentonitas, dos sistemas e dos híbridos

Amostra	2θ	d_{001} (Å)
Bent. Nat;	6,76	13,00
Bent. HClO ₃ N	5,48	16,06
Bent. DOD	4,96	18,03
Bent. CET	3,02	27,61
UP/Bent. Nat.	-	-
UP/Bent. HClO ₃ N	5,45	16,06
UP/Bent. DOD	4,76	18,80
UP/Bent. CET	2,12	42,07
UP/Juta/Bent .Nat.	-	-
UP/Juta/Bent. HClO ₃ N	5,38	16,36
UP/Juta/Bent. DOD	4,78	18,80

5.7. Propriedades Mecânicas dos Compósitos Poliéster/Fibras de Juta

Nesta seção apresenta-se e discute-se a influência do teor e orientação da juta nas propriedades em tração e impacto dos compósitos poliéster/juta.

Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 5.6 a 5.9. e Tabela 1 (Anexo I). Os dados demonstram que o teor e orientação da fibra têm uma influência considerável nas propriedades mecânicas investigadas.

Observa-se que, para compósitos reforçados por fibras longas e orientadas, testados longitudinalmente às fibras, as propriedades mecânicas aumentaram significativamente com o teor de fibras e que, mesmo a baixos teores (10 % em peso) propriedades superiores às da matriz foram obtidas. Como era esperado, as propriedades dos compósitos testados na direção longitudinal às fibras foram muito superiores às dos testados com as fibras dispostas transversalmente ao esforço (Figura 5.6 a 5.9 e Tabela 1, Anexo I). Isto é porque as propriedades dos

compósitos com fibras contínuas e alinhadas são altamente anisotrópicas, isto é, dependem da direção na qual são medidas. Enquanto a resistência longitudinal é dominada pela resistência da fibra, vários fatores terão influência significativa sobre a resistência transversal; dentre eles estão propriedades tanto da fibra como da matriz, a resistência da ligação fibra-matriz e a presença de vazios (CALLISTER, 2003).

Compósitos com fibras de juta aleatoriamente distribuídas apresentaram propriedades superiores às da resina pura e intermediárias àquelas observadas para os compósitos testados nas direções longitudinal e transversal, estando, portanto, de acordo com os reportados pela literatura (JOSEPH et al., 1999). Para os compósitos com fibras de juta aleatória empregou-se um teor de carga de 30% em peso.

Os valores da resistência à tração dos compósitos poliéster/juta em função do teor e da orientação das fibras de juta estão apresentados na Figura 5.6.

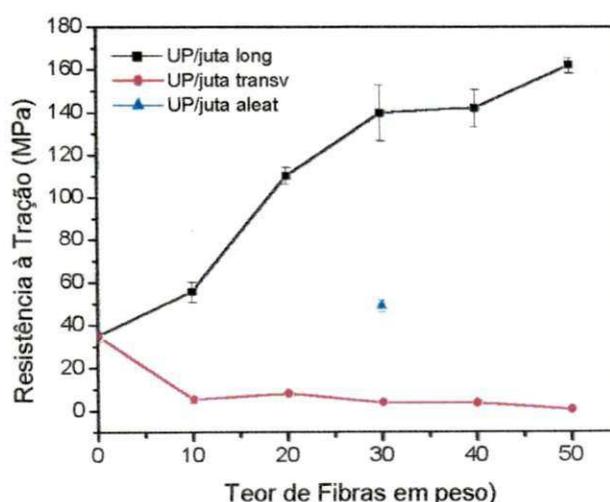


Figura 5.6 – Efeito do teor e da orientação das fibras na resistência à tração de compósitos poliéster/fibras de juta.

Conforme esperado, aumentos significativos, nesta propriedade, foram mostrados pelos compósitos testados longitudinalmente às fibras. Valores até 4,6 vezes superiores ao da matriz puderam ser obtidos em compósitos com até 50% em peso de reforço. Por outro lado, a resistência à tração dos compósitos

testados transversalmente ao eixo longitudinal das fibras foi muito baixa, tendendo a diminuir com o teor de fibras. Em compósitos com 10% em peso de fibras, a resistência transversal foi 85% inferior ao da matriz e, em teor muito elevado de fibras (50%), este valor foi 98,8% inferior ao da matriz. O elevado desempenho mecânico exibido pelos compósitos testados longitudinalmente às fibras de juta é atribuído ao fato que, neste arranjo, as fibras estão orientadas e alinhadas, o que facilita a transferência efetiva de tensões da matriz para o reforço. Em testes na direção transversal ao alinhamento das fibras o efeito reforçante é virtualmente inexistente; o comprimento efetivo das fibras alinhadas na direção do esforço é o seu diâmetro e, portanto, o material falha em tensões muito baixas, já que a matriz não é capaz de transferir tensões para as fibras, sendo as mesmas suportadas praticamente pela matriz (JOSEPH et al, 1999). Na medida em que o teor de fibras aumenta, decresce a contribuição da matriz para com a resistência à tração do compósito e estas praticamente, passam a atuar como defeitos, concentrando tensões e reduzindo a resistência do compósito.

A Figura 5.7 mostra o comportamento do módulo de elasticidade dos compósitos em função do teor e da orientação das fibras.

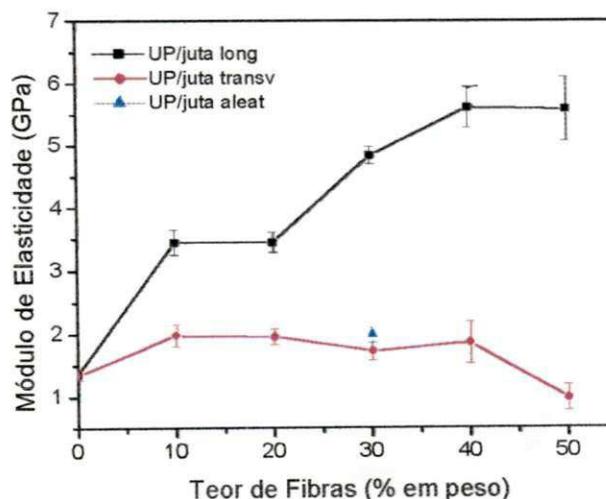


Figura 5.7 – Efeito do teor e da orientação das fibras no módulo de elasticidade dos compósitos poliéster/fibras de juta.

Tal como observado para a resistência à tração, o módulo de elasticidade aumentou consideravelmente (Figura 5.7) com o teor de fibras em compósitos

testados na direção longitudinal às mesmas. Este aumento é atribuído ao alinhamento e ao elevado módulo de elasticidade das fibras se comparado ao da matriz, de modo que grande parte das tensões é suportada pelas fibras. Além disso, a presença das fibras restringe o movimento livre das cadeias poliméricas resultando no aumento do módulo do compósito com o teor de fibras (D'ALMEIDA, 1987). Aumentos de até 4,1 vezes em relação à matriz foram observados para esta propriedade. O comportamento exibido pelas mesmas amostras, testadas transversalmente à orientação das fibras, foi diferente. Com a incorporação das fibras o módulo sofreu um pequeno aumento e a elevado teor de fibras tendeu a decrescer. O aumento no módulo com a incorporação das fibras era esperado e é atribuído às propriedades individuais dos componentes do material compósito. A redução desta propriedade em teores elevados de fibras é atribuída à dificuldade de impregnação das fibras que se manifesta com mais intensidade quando a propriedade do compósito é dominada pela matriz, como é o caso dos sistemas testados transversalmente à orientação do reforço.

O efeito do teor e da orientação das fibras no alongamento na ruptura dos compósitos está apresentado na Figura 5.8.

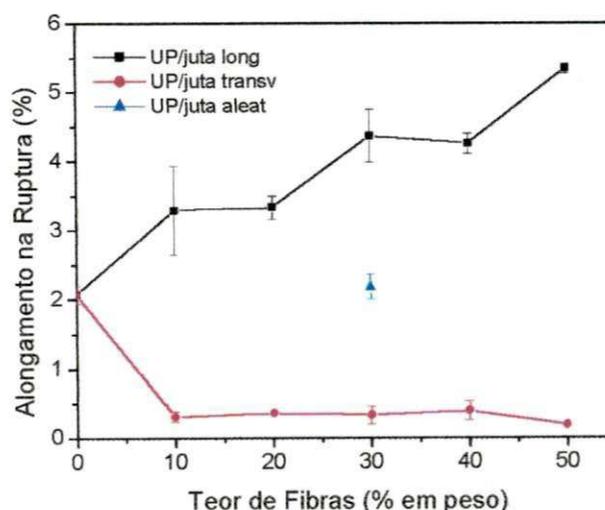


Figura 5.8 – Efeito do teor e da orientação das fibras no alongamento na ruptura de compósitos poliéster/fibras de juta.

Observa-se um aumento nesta propriedade com o teor de juta para todos compósitos testados longitudinalmente ao eixo das fibras. Este comportamento é

associado a uma adesão fibra-matriz satisfatória e tido como indicativo de aumento na tenacidade dos sistemas com a adição das fibras de juta, ou seja, na medida em que o alongamento e a resistência dos compósitos aumentam com o teor de carga, espera-se como consequência uma elevação da resistência ao impacto, o que de fato foi confirmado. Para os compósitos testados transversalmente ao reforço, verificou-se uma redução no alongamento com o teor de fibras, o que pode ser atribuído à dificuldade de impregnação das fibras e à concentração de tensões provocadas pela incorporação das fibras.

A Figura 5.9 mostra o comportamento da resistência ao impacto dos compósitos em função do teor e da orientação das fibras.

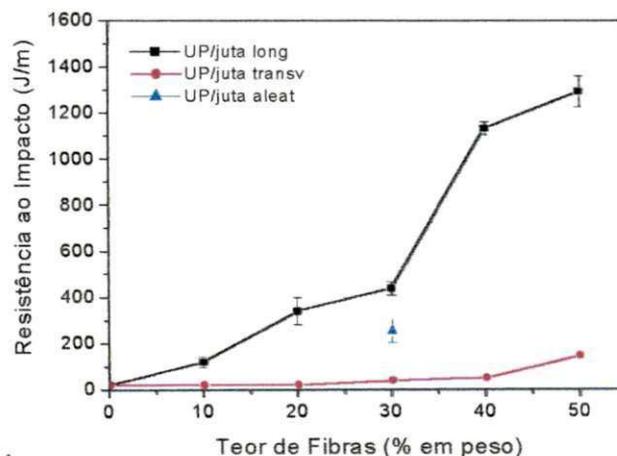
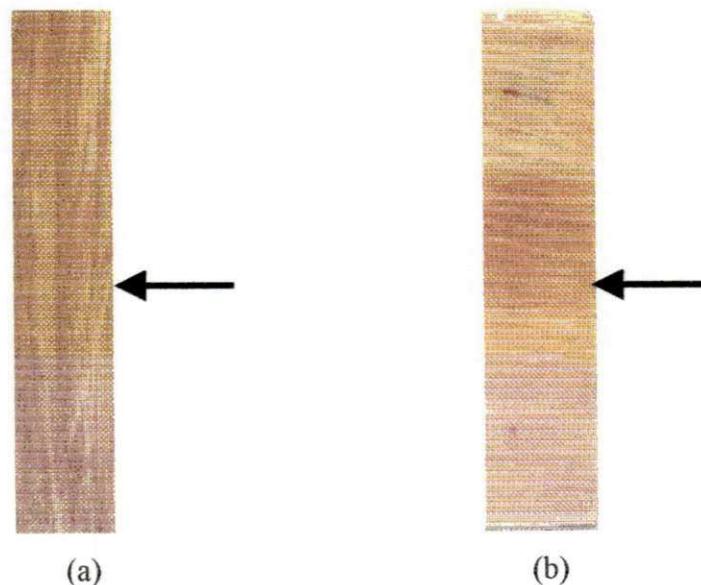


Figura 5.9 – Efeito do teor e da orientação das fibras na resistência ao impacto de compósitos poliéster/fibras de juta.

Resistências ao impacto até 58 vezes superiores à da matriz foram obtidas em compósitos com fibras alinhadas ortogonalmente ao ponto de impacto do martelo (direção longitudinal nos ensaios em tração - Figura 5.10a) é de até 6,5 vezes superiores à da matriz para os com fibras alinhadas na direção do impacto (direção transversal nos ensaios em tração - Figura 5.10b). Os aumentos significativos na resistência ao impacto dos compósitos mostram que, as fibras são capazes de divergir à frente de fratura, retardando a quebra e, portanto, aumentando a resistência ao impacto dos compósitos. A maior eficiência neste retardo para as fibras orientadas ortogonalmente ao teste (Figura 5.10a) era

esperada, pois, neste caso, para que possa haver propagação da trinca as fibras devem ser fraturadas uma a uma, enquanto, quando dispostas longitudinalmente ao ponto de impacto (Figura 5.10b) fissuras podem se propagar ao longo do comprimento das fibras. Estes resultados estão de acordo com os reportados na literatura (JOSEPH et al, 1999; MAUERSBERGER 1974) e corroboram os dados de propriedades mecânicas em tração onde, observa-se que na direção longitudinal às fibras ocorreram aumentos significativos na resistência, no módulo e no alongamento na ruptura dos compósitos.



Figuras 5.10 – Corpos de prova para resistência ao impacto: (a) compósitos poliéster/juta com fibras alinhadas ortogonalmente ao ponto de impacto e (b) compósitos com fibras alinhadas na direção do impacto.

5.8. Propriedades Mecânicas dos Sistemas Poliéster/Bentonita

Esta seção trata do efeito da incorporação de uma carga mineral nanoparticulada, em dois teores distintos (2 e 5% em peso), nas propriedades mecânicas da matriz poliéster insaturado. Os efeitos da temperatura de secagem e da modificação química da bentonita também foram avaliados.

5.8.1. Efeito da Temperatura de Secagem da Bentonita

Para avaliar o efeito da temperatura de secagem da argila, utilizou-se a bentonita natural (não tratada) que foi mantida em estufa, por 1 hora nas temperaturas de 110 °C e 200 °C. Os resultados desta investigação estão apresentados nas Figuras 5.11 a 5.14 e Tabela 2 (Anexo I).

Ficou evidenciado que, para os dois teores de carga estudados (2 e 5% em peso), as melhores propriedades mecânicas foram apresentadas pelos sistemas contendo bentonita seca a 110 °C (Figuras 5.11 a 5.14). De acordo com a literatura (SOUZA SANTOS, 1989) quando a argila é submetida ao processo de secagem, a mesma começa a liberar água. A 110 °C ocorre perda da água adsorvida nos poros; a 160 °C ocorre a liberação da água que se encontra intercalada entre suas camadas e a 200 °C acontece a perda de água de coordenação aos cátions trocáveis. Temperaturas superiores a 110 °C acarretam maior perda de água. A perda de água intercalada e de coordenação pode levar a um colapso da estrutura da argila fazendo com que as camadas estruturais fiquem mais próximas aumentando, provavelmente, o tamanho de partícula (diminuindo a área superficial) e conseqüentemente, a interação carga-matriz. Por esta razão, os resultados das propriedades mecânicas, apresentados pela argila seca a 200 °C foram inferiores ao da argila seca a 110 °C. Dessa forma, a condição de secagem empregada nos estudos subseqüentes foi a 110 °C. A Figura 5.11 mostra o Efeito da secagem da bentonita natural na resistência à tração da resina poliéster.

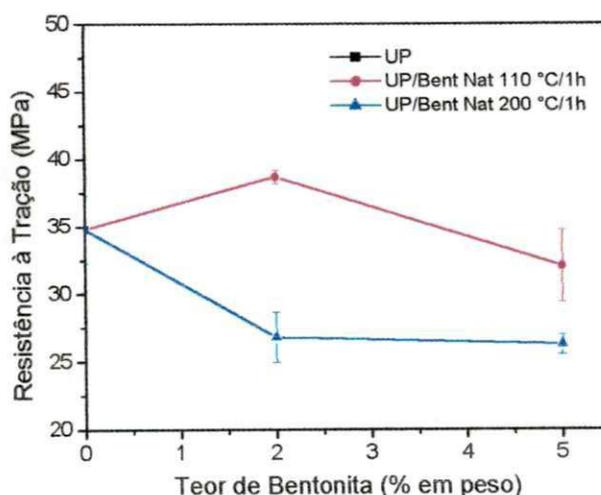


Figura 5.11 – Efeito da secagem da bentonita natural na resistência à tração da resina poliéster.

As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 mostram o efeito da secagem da bentonita natural no módulo de elasticidade, no alongamento e na resistência ao impacto da resina poliéster.

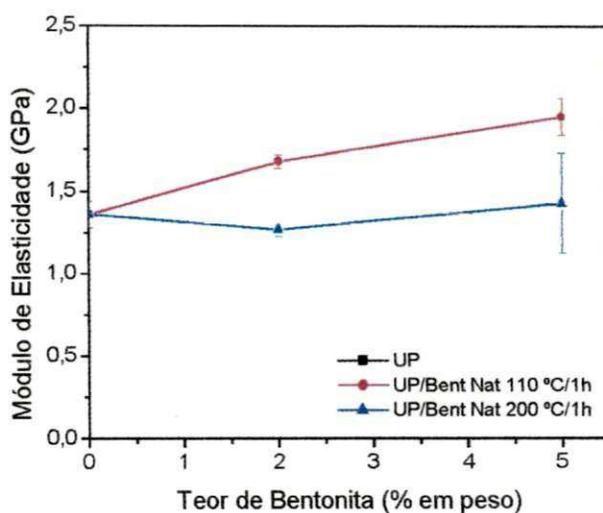


Figura 5.12 – Efeito da secagem da bentonita natural no módulo de elasticidade da resina poliéster.

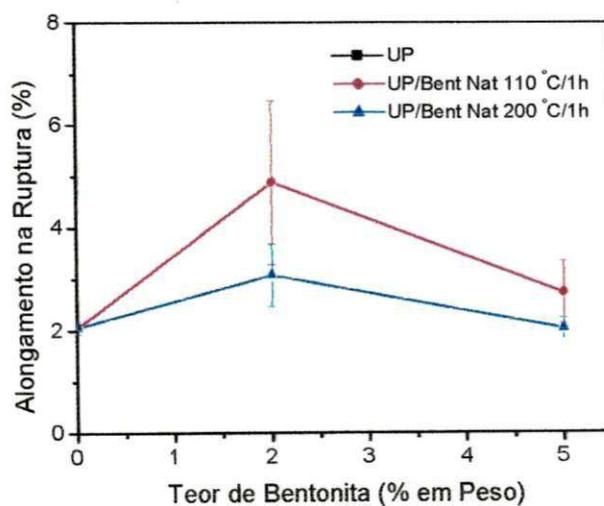


Figura 5.13 – Efeito da secagem da bentonita natural no alongamento da resina poliéster.

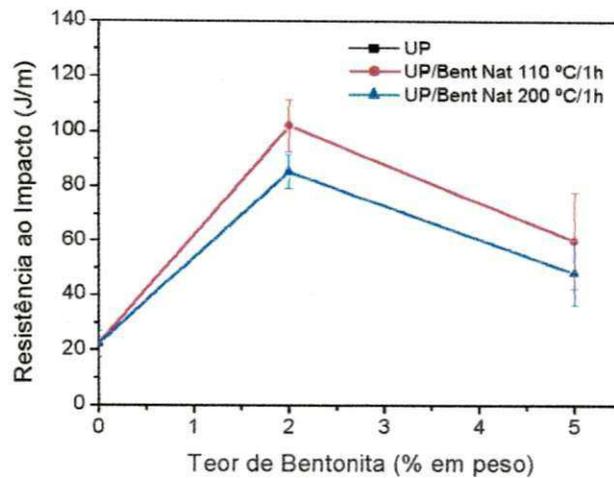


Figura 5.14 – Efeito da secagem da bentonita natural na resistência ao impacto da resina poliéster.

5.8.2. Efeito do Tratamento da Bentonita

O efeito de modificações químicas da bentonita nas propriedades mecânicas de sistemas poliéster/bentonita foi avaliado. Para tanto, foram realizadas três modificações químicas, a saber, em solução HCl a 0,3 N e com dois sais quaternários de amônio Dodigen e Cetremide.

As Figuras 5.15 a 5.18 e Tabela 3 (Anexo I) evidenciam que o tipo de tratamento das argilas afetou as propriedades mecânicas dos sistemas poliéster/bentonita. De um modo geral, os dados indicam que as propriedades mecânicas dos sistemas investigados aumentaram com a adição de bentonita; que propriedades otimizadas foram obtidas com teores de 2% em peso de carga e que as propriedades mais fortemente afetadas foram o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto. Aumentos discretos foram observados para as resistências e módulos elásticos dos sistemas. A seguir, os resultados verificados para cada uma das propriedades investigadas serão apresentados individualmente e uma interpretação geral será dada.

A Figura 5.15 ilustra o efeito do teor e modificação da bentonita na resistência à tração dos sistemas investigados e mostra que, em geral, considerados os desvios padrão, melhores propriedades foram conseguidas em

baixos teores de carga (2% em peso). Para esta propriedade, somente o sistema contendo 2% de bentonita natural, efetivamente apresentou propriedades médias levemente superiores às da matriz. No entanto, houve uma tendência à redução na resistência dos sistemas com a modificação da carga mineral. Considerando os desvios padrão, a resistência dos sistemas tendeu a diminuir ou manter-se com o aumento do teor de carga de 2 para 5% em peso, havendo pouca ou nenhuma influência dos tratamentos realizados.

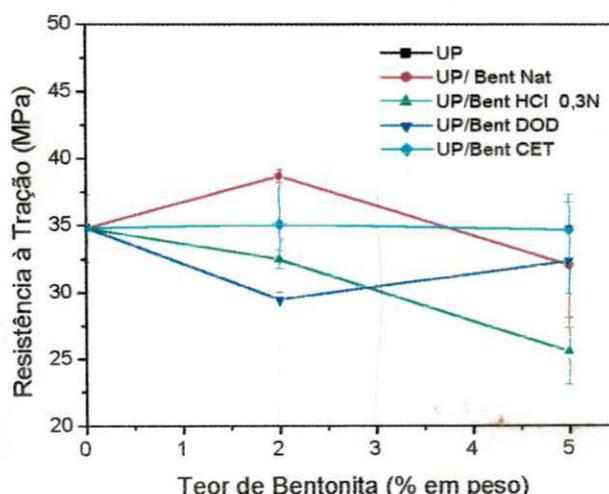


Figura 5.15 – Efeito da incorporação e do tratamento superficial da bentonita na resistência à tração da resina poliéster.

A Figura 5.16 mostra que o módulo elástico dos sistemas aumentou com a adição da carga mineral e que, tal como observado para a resistência à tração, propriedade levemente superior foi obtida para o sistema contendo 2% em peso de bentonita natural. Sistemas com propriedades levemente inferiores ou equivalentes às dos reforçados pela bentonita natural foram obtidos, quando reforçados por cargas modificadas com o HCl ou com os sais Dodigen e Cetremide. Este comportamento está associado à presença de aglomerados nos sistemas UP/bentonita tratada com o ácido e com os sais quaternários de amônio (Figuras 5.19d, 5.19e e 5.19h) conforme evidenciado por microscopia eletrônica de varredura.

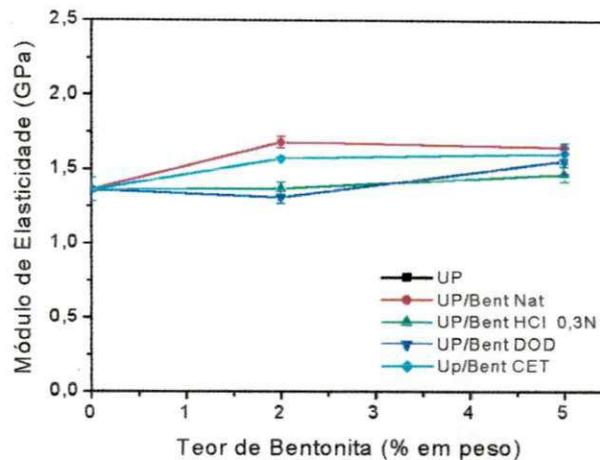


Figura 5.16 – Efeito da incorporação e do tratamento superficial da bentonita no módulo de elasticidade da resina poliéster.

O alongamento na ruptura (Figura 5.17) e a resistência ao impacto (Figura 5.18) foram às propriedades verdadeiramente afetadas, tanto pela incorporação da bentonita quanto por suas modificações químicas e, tal como observado para a resistência e módulo, propriedades superiores foram obtidas para os compósitos contendo 2% em peso de carga. O decréscimo nestas duas propriedades em teores mais elevados de cargas era esperado e pode ser atribuído a uma redução no movimento livre da matriz. Apesar dos elevados desvios padrão, considerando unicamente os valores médios, foram observados no alongamento e na resistência ao impacto dos sistemas reforçados com 2% em peso de carga, aumentos relativos à matriz de, respectivamente, 137 e 357% com a bentonita natural; de 607 e 492%, com a bentonita tratada com o HCl 0,3N; de 908 e 549%, com a bentonita tratada com o Dodigen e de 105 e 145%, com a carga tratada com o Cetremide.

Os baixos valores de propriedades apresentados pelas amostras contendo argila modificada com Cetremide são conseqüências da formação de aglomerados da carga tratada com esse sal e a presença de algumas fissuras, conforme mostram as micrografias apresentadas nas Figuras 19(g-h). No caso da argila tratada com Dodigen, apesar da presença de aglomerados existe uma certa dispersão da bentonita (Figura 19e), contribuindo assim, para uma maior interação

da carga com a matriz (Figura 19f). As melhorias observadas nessas propriedades são tomadas como indicativo do aumento da tenacidade do material.

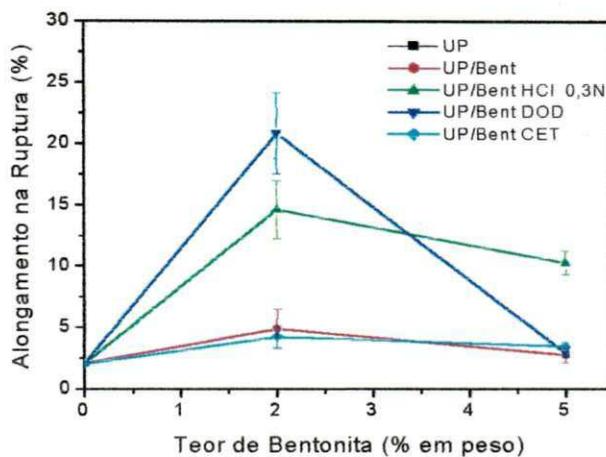


Figura 5.17 – Efeito da incorporação e do tratamento superficial da bentonita no alongamento da resina poliéster.

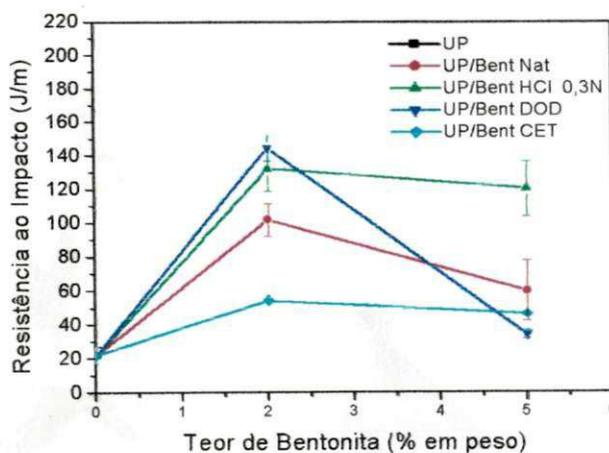


Figura 5.18 – Efeito da incorporação e do tratamento superficial da bentonita na resistência ao impacto da resina poliéster.

Compósitos com teores de 5% em peso de bentonita, sistematicamente apresentaram propriedades mecânicas inferiores às obtidas para compósitos afins

com o teor de 2% em peso de carga (Figuras 5.15 a 5.18). A diminuição da resistência à tração, do alongamento e da resistência ao impacto com o aumento do teor de carga, pode ser atribuída à interferência na transferência de tensões pelas partículas da carga. Já o aumento verificado no módulo de elasticidade pode ser atribuído à restrição na mobilidade das moléculas poliméricas, impostas pelas partículas da argila.

5.8.2.1 Micrografias dos Sistemas UP/Bentonita Natural e Tratada

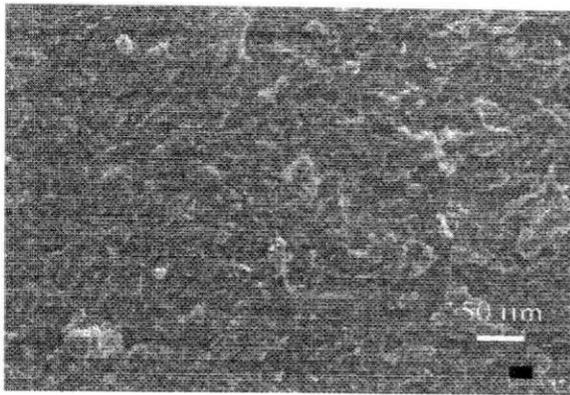
Os dados micrográficos dos sistemas dão suporte as interpretações das propriedades mecânicas, conforme apresentados nas Figuras 19a-h).

As Figuras 19a-b mostram a superfície de fratura dos sistemas UP/bentonita natural. A Figura 19.b indica que a argila encontra-se dispersa na matriz poliéster e que a estrutura apresenta um bandeamento bem definido em forma de “crazes” (que são comuns em termoplásticos) indicando a modificação na matriz.

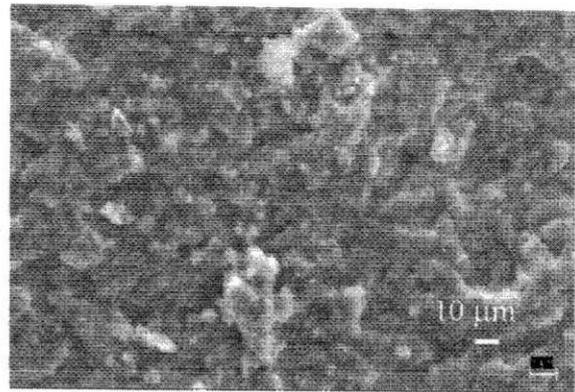
As micrografias das amostras tratadas com HCl 0,3 N estão apresentadas nas Figuras 19c-d. A Figura 19c, também parece indicar uma modificação na matriz poliéster com a incorporação da bentonita ativada. A Figura 19d mostra a presença de aglomerados, mas que de uma certa forma encontram-se dispersos no polímero.

Para as amostras tratadas com o sal Dodigen (Figuras 19e-f), tal como a as amostras UP/bentonita tratada com HCl, verifica-se a presença de aglomerados com certa dispersão da argila (Figura 19e). A Figura 19f mostra partículas da bentonita embebidas na matriz evidenciando uma melhor interação carga/matriz.

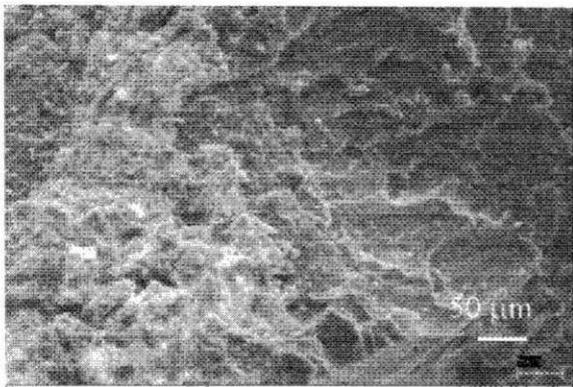
Nas micrografias das amostras tratadas com Cetremide (Figuras 19g-h) verifica-se que houve uma boa dispersão da argila dentro da matriz, como também é visto a presença de fissuras (Figura 19g). Na Figura 19h, é notável a formação de uma grande aglomeração, decorrente do próprio tratamento realizado na bentonita.



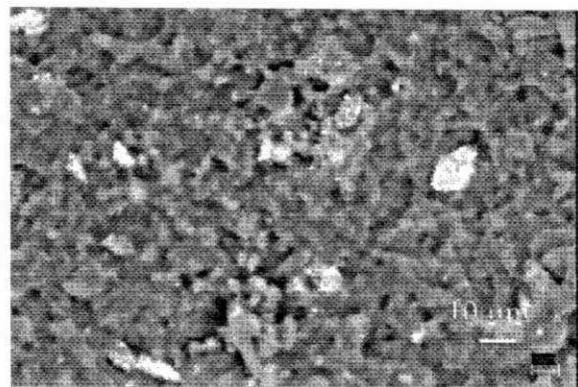
(a)



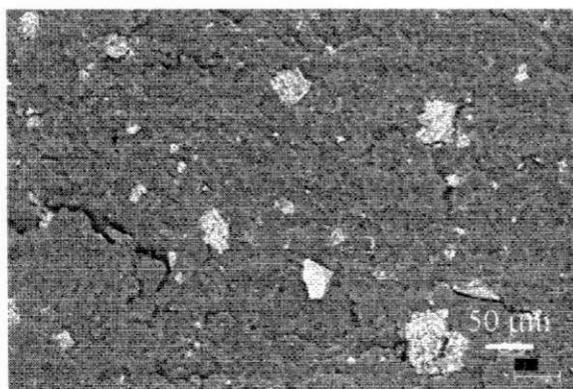
(b)



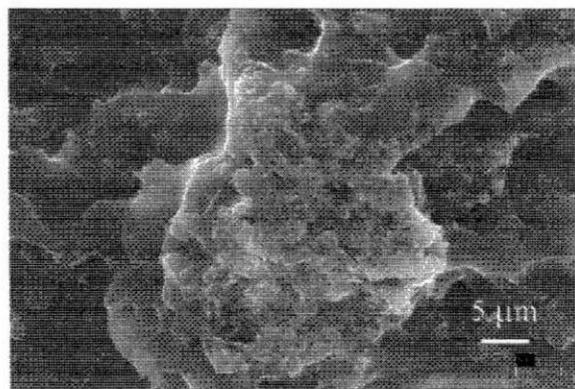
(c)



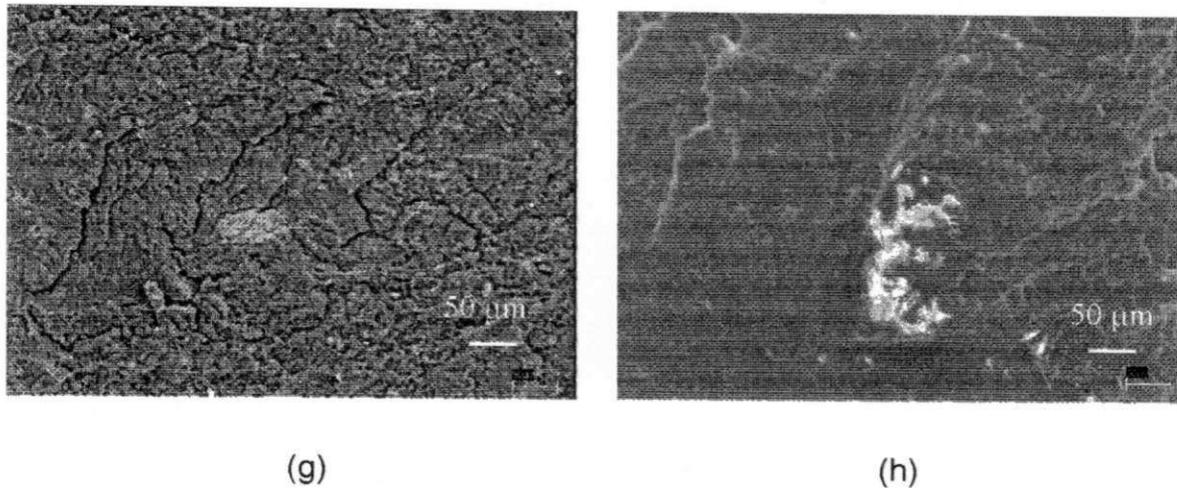
(d)



(e)



(f)



Figuras 19 – Micrografias das superfícies de fraturas (em tração) das amostras: (a-b) UP/bentonita natural (500 e 1500X); (c-d) UP/bentonita tratada com HCl (500 e 1500X); (e-f) UP/bentonita tratada com Dodigen (500 e 5000X) e (g-h) UP/bentonita tratada com Cetremide (500 e 1500X).

5.9. Propriedades Mecânicas dos Híbridos Poliéster/Fibras de Juta-Bentonita

Nesta seção são apresentadas e discutidas as propriedades dos híbridos poliéster/fibras de juta-Bentonita. Nas seções anteriores, propriedades efetivamente otimizadas foram obtidas em compósitos poliéster/juta contendo 40% em peso de fibras e, nos sistemas poliéster/bentonita quando a carga mineral foi seca por 1h a 110 °C. No entanto, nesse teor de fibra, o acabamento superficial e conseqüentemente a aparência dos compósitos, tendem a ser prejudicados. Desta forma, a continuação dos estudos foi realizada através da hibridização de reforços pela adição de 2 e 5% em peso de bentonita, seca por 1h a 110°C, em compósitos poliéster/juta com 30% em peso de juta. A opção por este teor de fibra deve-se à maior facilidade de moldagem, à obtenção de propriedades elevadas e ao melhor acabamento dos compósitos.

Tendo em vista que na seção 5.8.2 melhores propriedades (alongamento e resistência ao impacto) foram obtidas com os sistemas poliéster/bentonita contendo argila tratada com HCl e Dodigen, nos teores de 2% em peso,

investigou-se os efeitos desses dois tipos de modificadores nas propriedades mecânicas dos referidos híbridos. Assim, o efeito desses dois tratamentos superficiais da bentonita nas propriedades mecânicas em tração e impacto dos híbridos contendo fibras de juta alinhadas e aleatórias foi avaliado. Esses resultados estão apresentados nas Figuras 5.20 a 5.32 e Tabelas 4 e 5 (Anexo I).

5.9.1. Efeito do Teor e do Tratamento da Carga Mineral nas Propriedades dos Híbridos Poliéster/Juta-Bentonita

5.9.1.1. Compósitos Poliéster/Juta Longitudinal-Bentonita

Nas Figuras 5.20 a 5.23 fica evidenciado que as propriedades em tração, isto é, a resistência à tração, o módulo elástico e o alongamento na ruptura dos híbridos, reforçados por fibras longas e unidirecionais de juta e testados na direção das fibras foram pouco afetadas pela incorporação da carga natural. Efetivamente, dentro do erro experimental, o mesmo pode ser dito sobre os efeitos dos tratamentos da carga, ou seja, a hibridização de cargas com os tratamentos e teores de carga adotados também não levaram a alterações significativas nas propriedades em tração dos compósitos (Figuras 5.20 a 5.23).

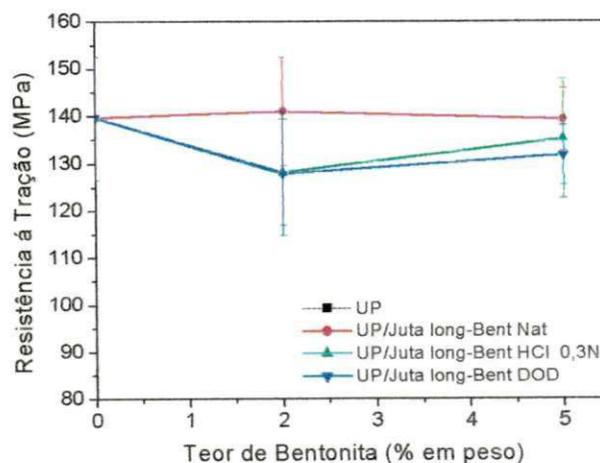


Figura 5.20 – Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência à tração do híbrido poliéster/juta-bentonita no sentido longitudinal.

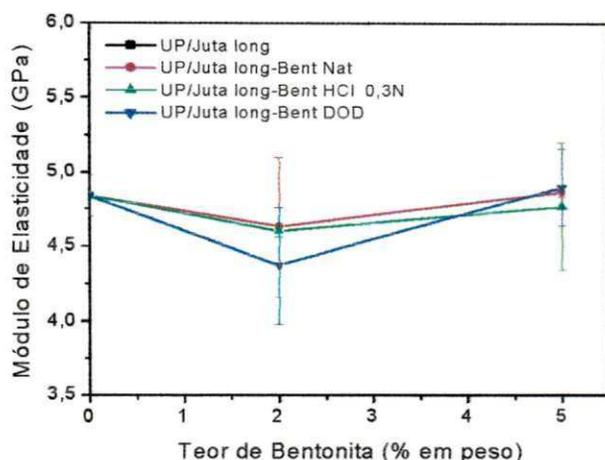


Figura 5.21 – Efeito da adição e do tratamento da bentonita no módulo do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido longitudinal.

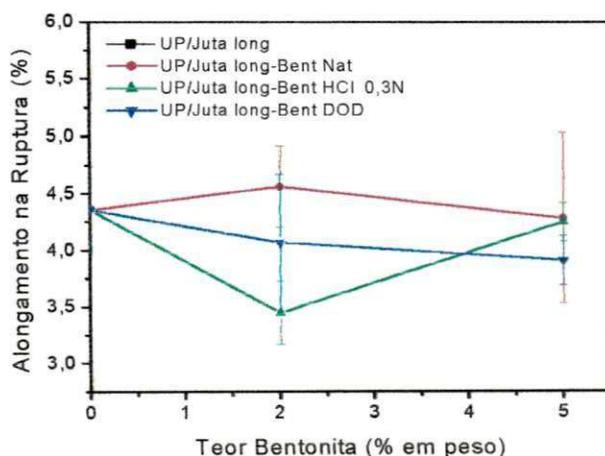


Figura 5.22 – Efeito da adição e do tratamento da bentonita no alongamento do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido longitudinal.

A Figura 5.23 mostra o efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência ao impacto do híbrido poliéster/juta-bentonita, na direção longitudinal nos ensaios de tração (fibras alinhadas ortogonalmente ao ponto de impacto do martelo)

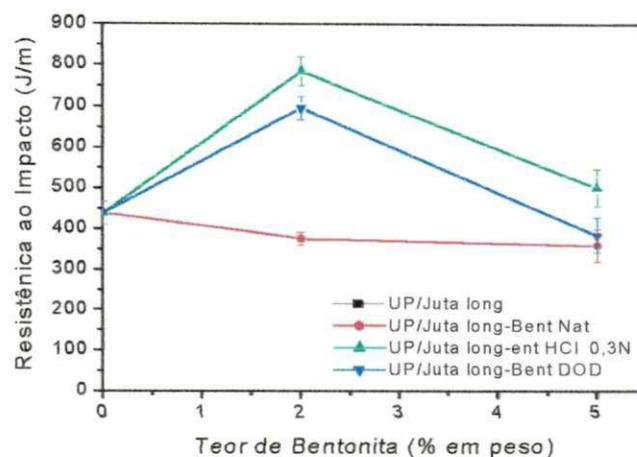


Figura 5.23 – Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência ao impacto do híbrido poliéster/juta-bentonita, na direção longitudinal nos ensaios de tração (fibras alinhadas ortogonalmente ao ponto de impacto do martelo)

Os valores de resistência ao impacto (Figura 5.23) dos híbridos contendo 2% em peso de bentonita tratada com HCl 0,3 N e com Dodigen, tal como aqueles observados nos sistemas poliéster/bentonita contendo bentonita tratada com esses dois modificadores, foram significativamente aumentados. Os aumentos verificados foram de aproximadamente 80% para o sistema contendo a carga tratada com HCl e de 58% para a carga tratada com Dodigen. Estes aumentos foram atribuídos a maior dissipação de energia ou de divergência da frente de fratura provocados pela melhor dispersão da carga mineral após o tratamento, que são capazes de reter a frente de fratura, conforme evidenciado por microscopia eletrônica de varredura para o caso da argila tratada com Dodigen (Figura 5.24).



Figura 5.24 – Micrografia da superfície de fratura (em tração) do híbrido poliéster/juta-bentonita tratada com Dodigen (1000X).

5.9.1.2. Compósitos Poliéster/Juta Transversal-Bentonita

Os efeitos da incorporação da carga mineral natural e tratada com HCl e Dodigen, também foram avaliados para os compósitos testados transversalmente ao alinhamento das fibras (Figuras 5.25-5.28).

A Figura 5.25 mostra o efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência à tração do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido transversal.

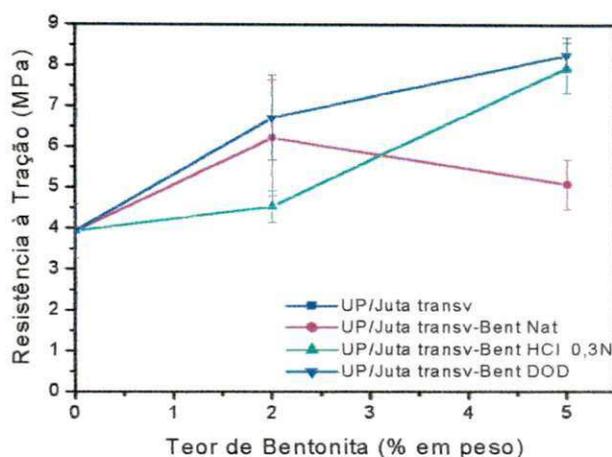


Figura 5.25 – Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência à tração do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido transversal.

Verifica-se que, a adição da bentonita ao compósito poliéster/juta contribuiu para aumentos na resistência à tração dos compósitos, sendo os resultados levemente superiores para os sistemas contendo 5% em peso de carga, tratada com HCl e Dodigen (Figura 5.25). Acredita-se que os tratamentos com ácido clorídrico e com o Dodigen tenham favorecido a maior interação polímero-carga. No caso dos compósitos testados transversalmente às fibras, a resistência mecânica teve um aumento perceptível já que esta propriedade é dominada pela matriz. Assim, as melhoras em adesão se manifestariam fortemente. Por outro lado, os híbridos testados ao longo do eixo longitudinal das fibras têm suas propriedades dominadas predominantemente pelas fibras de modo que a adição

de uma carga particulada ao sistema bem como os efeitos de tratamentos superficiais na carga particulada seriam pouco perceptíveis, confundindo-se com o erro experimental, conforme observado na seção 5.9.1.1.

A Figura 5.26 mostra o efeito da adição e do tratamento da bentonita no módulo de elasticidade do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido transversal.

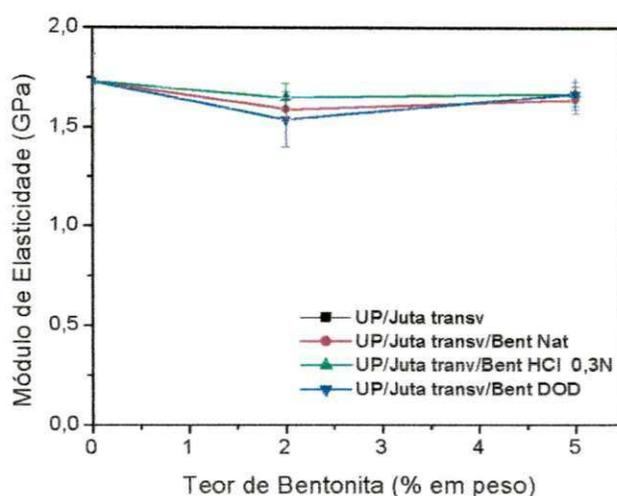


Figura 5.26 – Efeito da adição e do tratamento da bentonita no módulo do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido transversal.

Os valores de módulo dos compósitos testados transversalmente às fibras, não foram modificados em função do teor e tratamento da carga mineral (Figura 5.26). Apesar da incorporação da bentonita ter aumentado o teor total de reforço, considerando as baixas concentrações utilizadas (2 e 5% em peso sobre a massa do compósito) o teor total de carga é pouco afetado. As propriedades mecânicas dos compósitos UP/juta alinhada, testados transversalmente às fibras, são dominadas pela matriz e por isto, seria de esperar que, tal como observara, a inclusão de uma pequena quantidade de carga particulada a este compósito não alterasse significativamente o módulo do sistema.

Comparando os resultados de alongamento dos compósitos com os dos híbridos (Figura 5.27), nota-se que a adição da argila aumentou esta propriedade

principalmente quando a carga foi tratada com Dodigen. O aumento médio foi de 100% para o caso onde 2% em peso de carga tratada com Dodigen foram empregados. As melhorias observadas nessa propriedade podem ser tomadas como indicativo do aumento da tenacidade do material, resultante da maior interação carga-matriz.

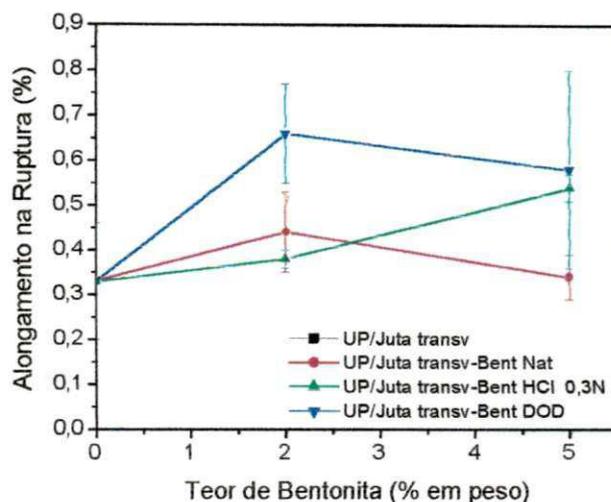


Figura 5.27 – Efeito da adição e do tratamento da bentonita no alongamento do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido transversal.

De acordo com os resultados (Figura 5.28) fica evidenciado que a adição da bentonita não causou melhoras na resistência ao impacto dos compósitos poliéster/juta testados com fibras dispostas no sentido transversal (equivalente aos corpos de prova longitudinal de tração Figura 5.10a). O sistema contendo 2% em peso de bentonita tratada com Dodigen, apenas, manteve o valor da resistência ao impacto igual ao do poliéster/juta. Com a incorporação da bentonita aumenta o teor de reforço do sistema e na medida que se tem cargas particuladas os mecanismos de dissipação de energia são mais limitados, levando à maior facilidade de formação de microfissuras e trincas, resultando, assim, em menor resistência ao impacto dos híbridos.

A Figura 5.28 mostra o efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência ao impacto do híbrido poliéster/juta-bentonita, no sentido transversal.

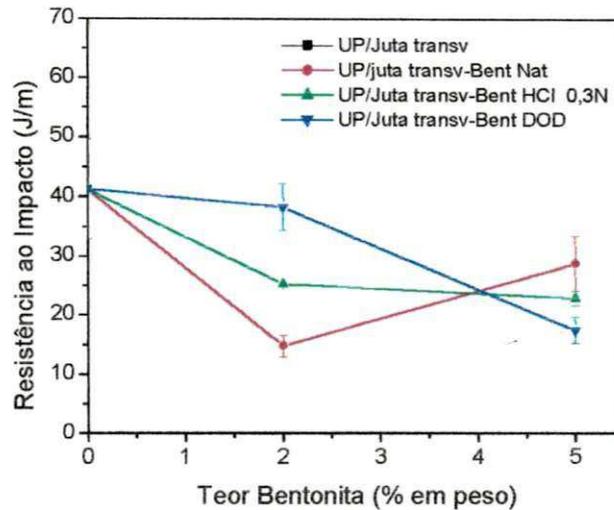


Figura 5.28 Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência ao impacto do híbrido poliéster/juta-bentonita, na direção transversal nos ensaios de tração (fibras alinhadas na direção do impacto – Figura 5.10a).

5.9.1.3. Compósitos Poliéster/Juta Aleatória-Bentonita

Os resultados experimentais demonstram que, exceto para o módulo (Figura 5.30), as demais propriedades mecânicas investigadas, resistência à tração (Figura 5.29), alongamento (Figura 5.31) e resistência ao impacto (Figura 5.32) foram pouco afetadas pela adição da carga mineral, nos compósitos UP/juta aleatória, e pelas modificações químicas realizadas na argila. A elevação verificada no módulo atribui-se a distribuição da carga entre a matriz e o reforço, uma vez que as fibras estão aleatoriamente distribuídas na matriz, o que colabora para restringir a mobilidade das cadeias poliméricas.

Os valores obtidos para as propriedades investigadas são intermediários aos de compósitos equivalentes, reforçados com fibras alinhadas e testados nas direções longitudinal e transversal às fibras.

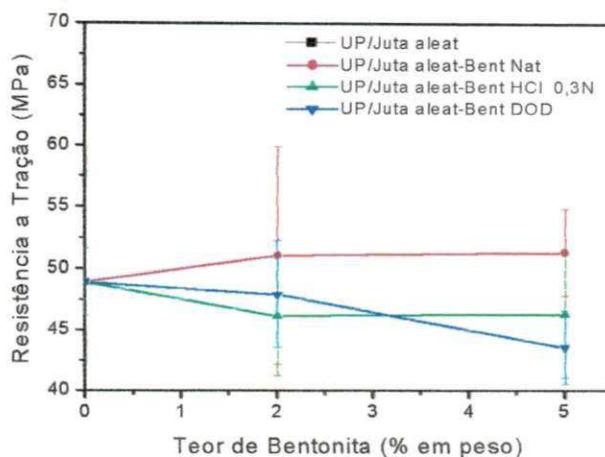


Figura 5.29 – Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência à tração do híbrido poliéster/juta aleatória-bentonita.

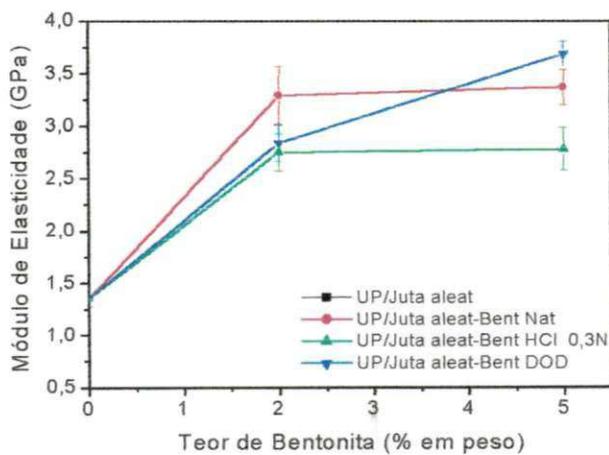


Figura 5.30 – Efeito da adição e do tratamento da bentonita no módulo do híbrido poliéster/juta aleatória-bentonita.

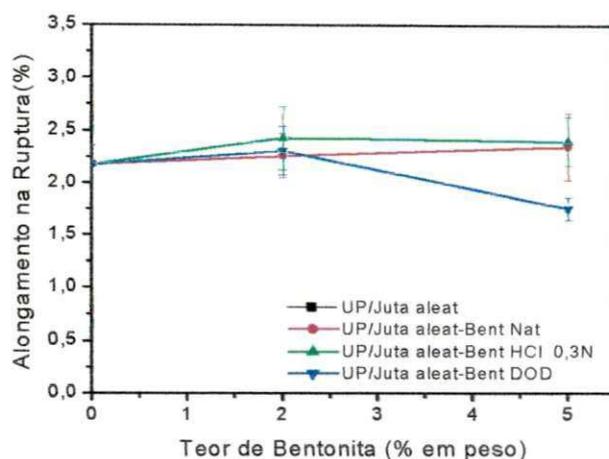


Figura 5.31 – Efeito da adição e do tratamento da bentonita no alongamento do híbrido poliéster/juta aleatória-bentonita.

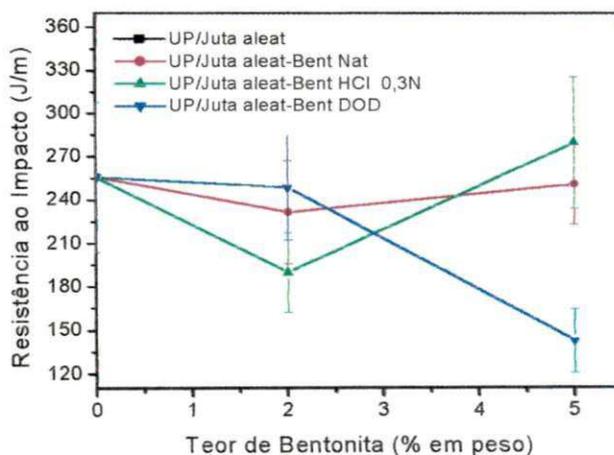


Figura 5.32 – Efeito da adição e do tratamento da bentonita na resistência ao impacto do híbrido poliéster/juta aleatória-bentonita.

5.10. Efeito da Adição de um Retardante de Chama no Sistema Poliéster/Bentonita e no Híbrido Poliéster/Juta-Bentonita

Nesta seção apresenta-se e discute-se a influência da adição de um retardantes de chama composto de óxido de decabromo difenila associado ao

trióxido de antimônio, no poliéster insaturado, no sistema poliéster/bentonita e no híbrido poliéster/juta/bentonita.

5.10.1. Propriedades Mecânicas dos Sistemas Poliéster/Retardante de Chama e Poliéster/Retardante de Chama//Bentonita

De acordo com os resultados reportados (Tabela 6, Anexo I) verificou-se que, apesar do sistema antichama ser uma carga inerte, a incorporação de 5, 6 e 7,5% em peso de bromo no sistema antichama provocou melhoras em todas as propriedades em tração e resistência ao impacto da resina poliéster. Valores otimizados foram obtidos com 5% em peso do retardante, o que deve ser atribuído à sua distribuição homogênea na matriz polimérica, conforme observado através de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.33).



Figura 5.33 – Micrografia da superfície de fratura (em tração) da amostra poliéster/retardante de chama (5000X).

A adição de 5% em peso de bentonita natural e tratada com o sal Cetremide ao sistema poliéster/5% de bromo no sistema antichama, dentro do erro experimental, não proporcionou melhoras em nenhum das propriedades mecânica (Tabela 6, Anexo I). Ficou evidenciado que em alguns casos as propriedades apenas se mantiveram e em outros, ocorreram diminuição.

5.10.2. Avaliação da Inflamabilidade

A inflamabilidade dos sistemas poliéster/retardante de chama e poliéster/retardante/bentonita, dos híbridos poliéster/juta-bentonita e poliéster/juta-bentonita/retardante de chama foi avaliada conforme procedimento determinado pela norma UL 94 -V. As Figuras 5.34 e 5.35 apresentam a queima do material no início e no final do ensaio e a Tabela 5.6 apresenta as classificações alcançadas pelos compósitos.

A matriz poliéster sem o sistema antichama, no início do ensaio, sofreu ignição, seguida de uma queima auto-sustentada não atingindo um índice mínimo para a sua classificação de acordo com a norma utilizada, conforme pode ser verificado nas Figuras 5.34(1a e 2a). Com a incorporação de 5, 6 e 7,5% em peso de bromo no sistema antichama na resina poliéster, ocorreu a formação de uma camada carbonácea superficial na matriz provocando a auto extinção da chama, sem gotejamento. Os tempos observados para a extinção da chama nesses sistemas foram de aproximadamente 8 e 10 s, conseguindo, assim, classificações V-0, segundo a norma UL 94-V. As Figuras 5.34(1b e 2b) apresentam a queima do sistema UP/5%RC, no início e final do teste. Os sistemas UP/5%bentonita tratada com Dodigen, Figuras 5.34(1c e 2c) e UP/5%bentonita tratada com Cetremide, Figuras 5.35(1a e 2a) não apresentaram classificação. Já para o sistema UP/5%RC/5%bentonita tratada com Cetremide, Figuras 5.35(1b e 2b), o tempo para extinção da chama foi ainda menor (4 segundos) do que para o sistema poliéster/retardante, sendo também, classificado como V-0 indicando que a argila organofílica contribuiu para melhorar a resistência do material quanto à inflamabilidade. No caso do compósito com UP/5%RC/5%bentonita natural, Figuras 5.35(1c e 2c), praticamente não houve atuação do sistema antichama na superfície da matriz polimérica, no entanto, o tempo para extinção da chama foi de aproximadamente 12 segundos o que levou esse compósito a ser classificado como V-1. Além dessas observações, também foi verificado que para aqueles sistemas que continham bentonita, mesmo não tendo conseguido nenhuma classificação, apresentaram chama com menor intensidade do que a resina poliéster e não gotejaram, durante a queima. Dessa forma, ficou evidenciado que a bentonita contribuiu para reduzir a inflamabilidade dos sistemas, especialmente

para os casos onde a bentonita organofílica foi empregada. Isto pode ser atribuído a melhoria das propriedades de barreira contra a permeação de gases, impedindo que a chama seja alimentada. Igualmente ao observado nos sistemas, os híbridos UP/30%juta/5%RC, UP/30%juta/5%RC-5%bentonita natural e UP/30%juta/5%RC-5%bentonita tratada com Cetremide não apresentaram classificação, conforme resultados descritos na Tabela 5.6.

Segundo BEYER (2002), o mecanismo de retardância à inflamabilidade dos nanocompósitos de filossilicatos em camadas é baseado na formação de uma camada carbonácea e na estrutura da argila. A camada carbonácea (Figuras 5.34b, 5.35a-c) isola a superfície do calor e forma uma barreira, reduzindo o escape de gases voláteis para a combustão do polímero.

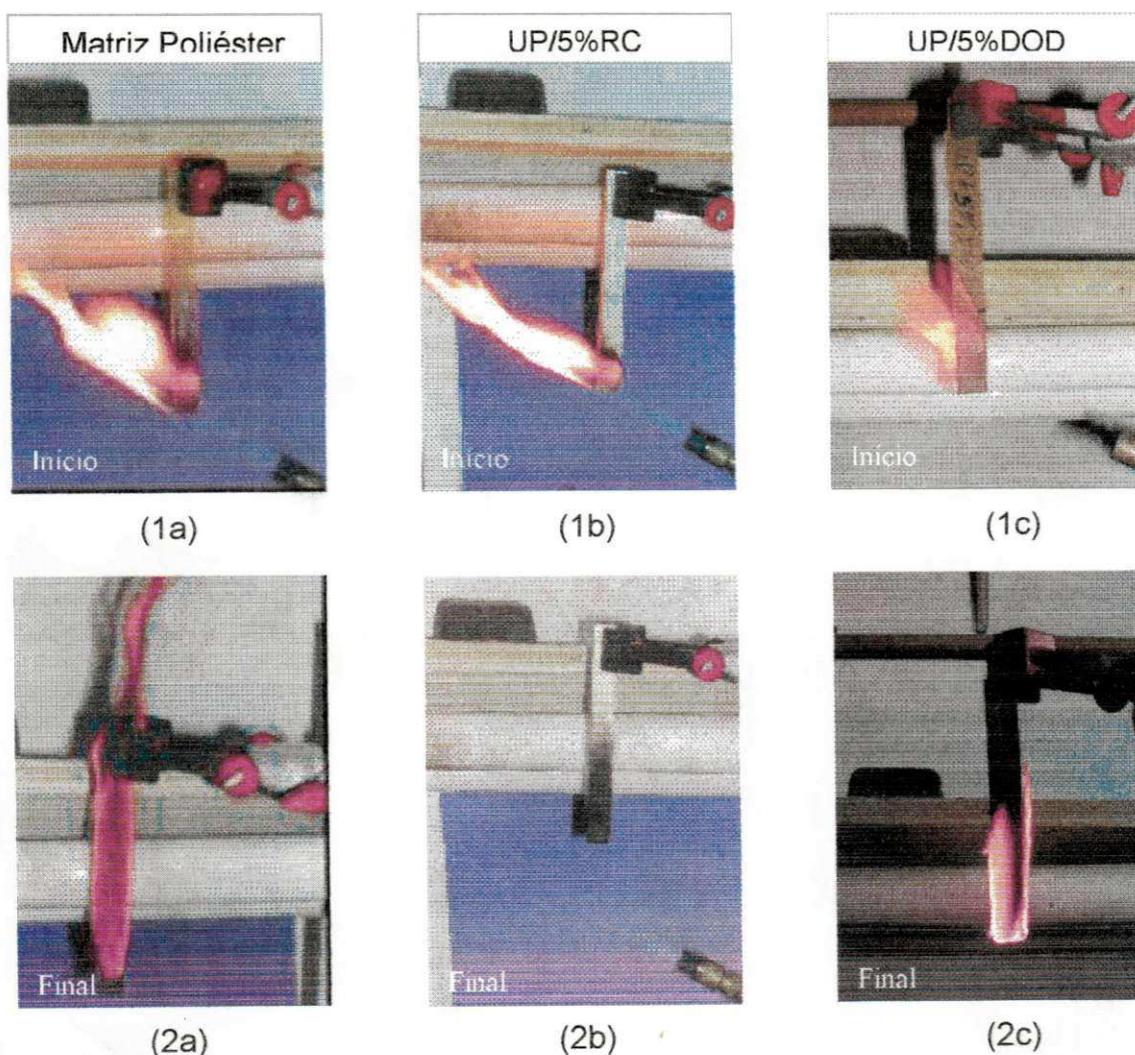


Figura 5.34 - Ensaio de inflamabilidade: (a) matriz poliéster; (b) UP/5%retardante de chama; (c) UP/5%bentonita tratada com Dodigen.

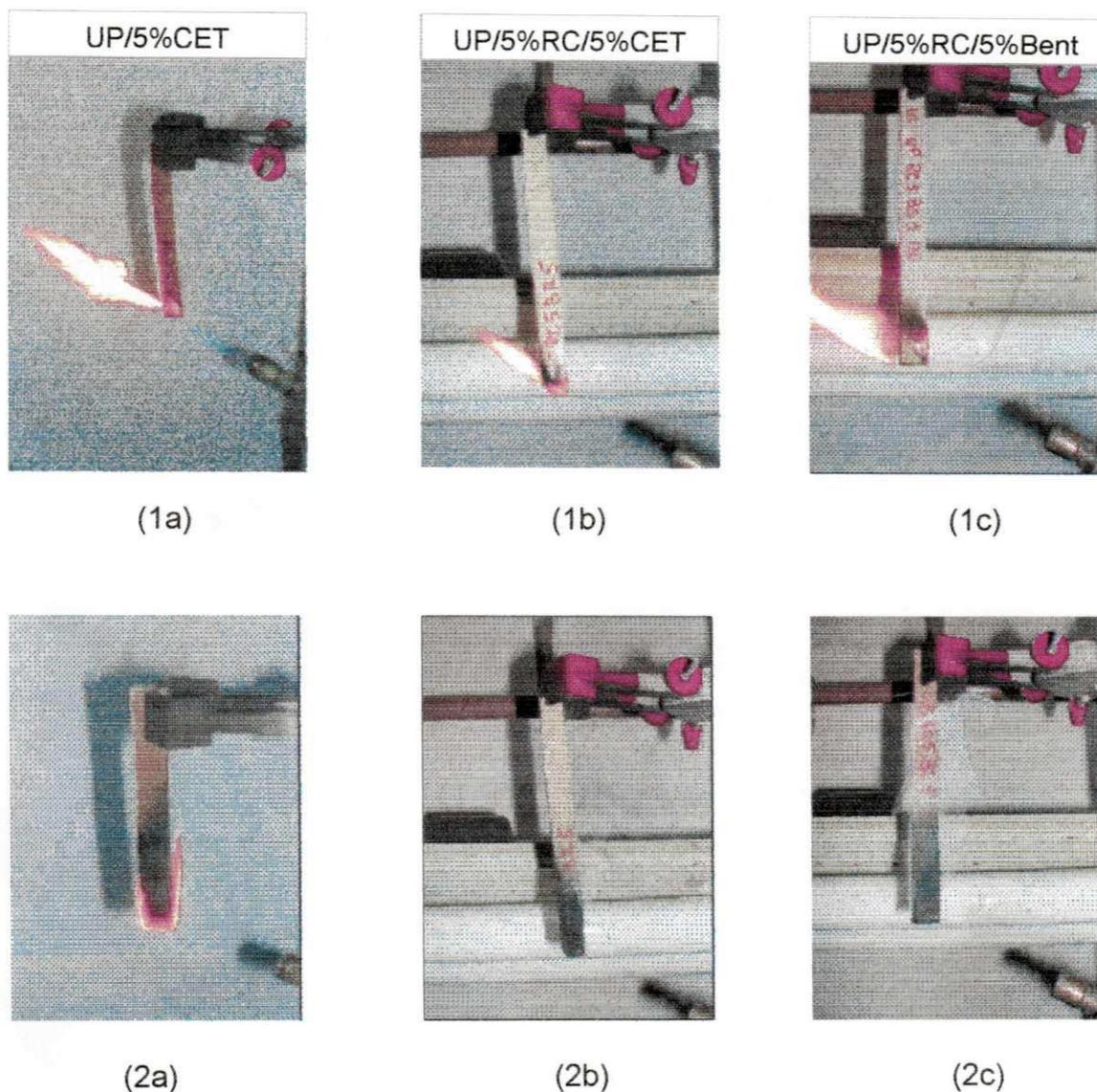


Figura 5.35 - Ensaio de inflamabilidade: (a) UP/5%bentonita tratada com Cetremide; (b) UP/5%retardante de chama/5% bentonita tratada com Cetremide; (c) UP/5% retardante de chama /5%bentonita natural.

Na Tabela 5.6 estão apresentadas as classificações obtidas pelas amostras após ensaios de inflamabilidade, de acordo com a norma UL 94-V.

Tabela 5.6 - Classificação das amostras após ensaio de inflamabilidade UL 94-V.

Amostras	Tempo de Extinção da Chama	Classificação
atriz poliéster	Queima total	Sem classificação
UP/5 RC	$\cong 10$ s	V-0
UP/6 RC	$\cong 10$ s	V-0
UP/7,5 RC	$\cong 8$ s	V-0
UP/5Bent. DOD	Queima total	Sem classificação
UP/5Bent. CET	Queima total	Sem classificação
UP/5RC/Bent. Nat	12 s	V-1
UP/5RC/5Bent. CET	2 s	V-0
UP/30 juta/5RC	Queima total	Sem classificação
UP/30juta/5RC-5Bent. Nat	Queima total	Sem classificação
UP/30juta/5RC-5Bent. CET	Queima total	Sem classificação

5.11. Sorção dos Sistemas Investigados

Nesta seção apresenta-se e discute-se a sorção de água da matriz, dos compósitos poliéster/juta, dos sistemas poliéster/bentonita e dos híbridos poliéster/juta-bentonita. Os teores de juta e bentonita foram fixados em 30 e 2% em peso, respectivamente.

5.11.1. Sorção de Água dos Sistemas Poliéster/Bentonita Natural e Tratada

Na Figura 5.36 estão representadas curvas de sorção de água para as amostras de poliéster puro e dos sistemas poliéster contendo bentonita natural,

ativada com HCl 0,3 N e modificada com os sais Dodigen e Cetremide. Os resultados indicam que, a incorporação da argila ao polímero elevou a sorção de água dos sistemas poliéster/bentonita. Para as argilas tratadas com o HCl e com o sal Dodigen os aumentos foram de 70 e 54%, respectivamente. Estes resultados podem ser explicados com base nos resultados de microscopia eletrônica de varredura (Figura 19c, item 5.8.2.1) onde se observa que o tratamento ácido promove uma esfoliação na bentonita contribuindo, assim, para aumentar a quantidade de sítios de sorção nos sistema. Já a modificação com o Dodigen, conforme visto na Figura 19e favorece a formação de aglomerados de partículas, o que contribui para um aumento na sorção de água dos sistemas. Também pode ser verificada a presença de algumas regiões com vazios, o que colabora mais ainda com o processo de sorção de água. O tratamento realizado na bentonita com o sal Cetremide diminuiu a sorção de água em relação aos demais tratamentos.

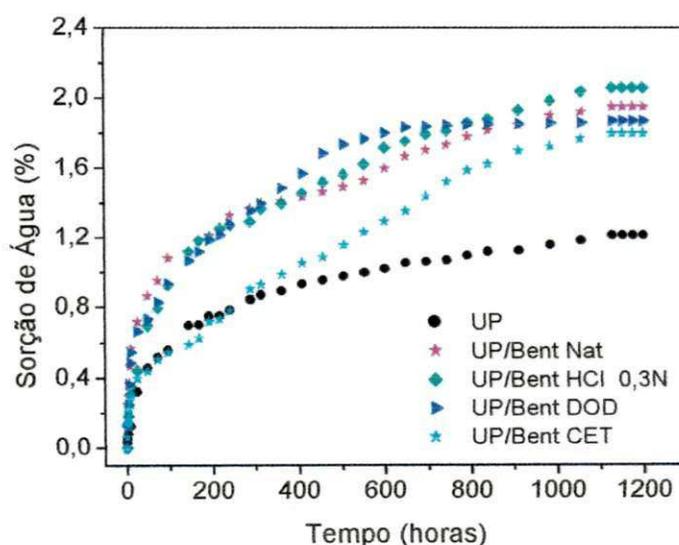


Figura 5.36 – Efeito da incorporação da bentonita natural e tratada na sorção de água do sistema poliéster/bentonita.

A Figura 5.37 apresenta a curva de cinética de sorção de água da resina poliéster, do compósito poliéster/juta e do híbrido poliéster/juta-bentonita natural.

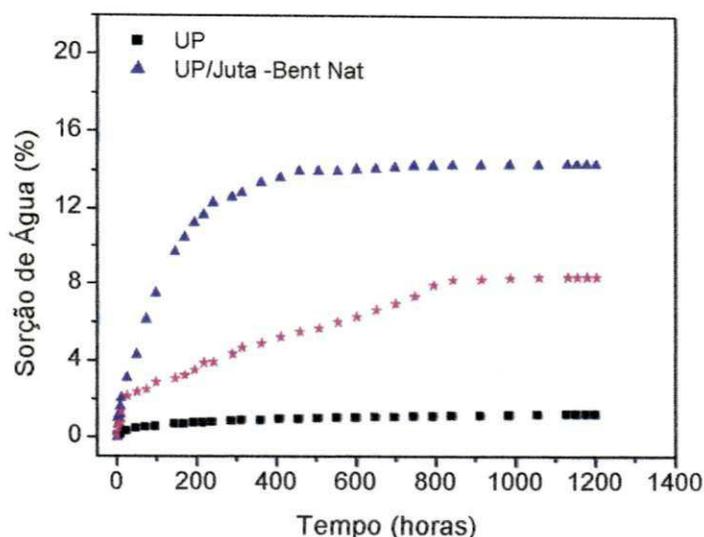


Figura 5.37 – Sorção de água dos compósitos poliéster/juta e dos híbridos poliéster/juta-bentonita.

De acordo com os resultados, enquanto a matriz poliéster absorveu aproximadamente 1,2% de água, os compósitos contendo 30% de fibras longitudinal absorveram em torno de 14% de água. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por RAO (1981) que atribui o aumento no nível de absorção de água dos compósitos reforçados por fibras vegetais à natureza hidrofílica e à permeabilidade deste tipo de reforço. Dentre os principais componentes das fibras lignocelulósicas, a hemicelulose é a principal responsável pela sorção de umidade das fibras. Além disso, a adição de fibras pode causar imperfeições na matriz polimérica favorecendo a aumentos na sorção de água dos compósitos. A incorporação da bentonita natural (2% em peso) ao compósito poliéster/juta diminuiu em quase pela metade a sorção de água deste compósito, o que pode ser atribuído a uma boa adesão entre a fibra de juta e a carga mineral.

Também ficou evidenciado que, para ambos os compósitos, a sorção de água foi rápida nos estágios iniciais, diminuindo e tendendo ao equilíbrio em tempos mais longos. No caso do compósito poliéster/juta o equilíbrio de sorção teve início logo nas primeiras 200 horas de exposição na água, o que está associado ao caráter hidrofílico dessas fibras.

5.11.2. Efeito da Modificação Química da Bentonita na Sorção de Água dos Híbridos Poliéster/Juta /Bentonita

De acordo com os resultados (Figura 5.38) os híbridos reforçados com argila tratada com ácido clorídrico 0,3 N apresentaram redução na sorção de água em relação aos híbridos reforçados com argila natural e tratada com Dodigen. O tratamento ácido promove uma esfoliação da argila, permitindo uma melhor dispersão no híbrido e conseqüentemente uma diminuição dessa propriedade. Com a modificação da argila com o sal orgânico, Dodigen, esperava-se uma redução na sorção de água dos híbridos, mas isso não ocorreu, provavelmente seja devido a esta modificação provocar uma aglomeração das partículas da argila.

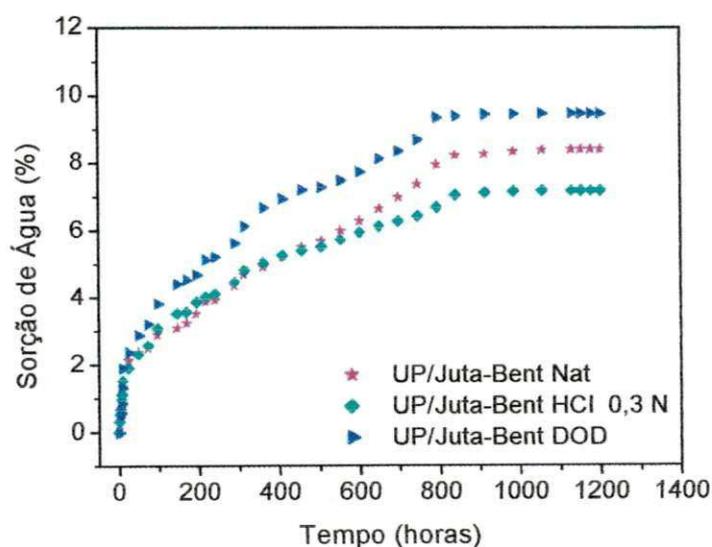


Figura 5.38 – Efeito da modificação da bentonita na sorção de água dos híbridos poliéster/juta-bentonita

5.11.3. Modelagem da Cinética de Sorção de Água

As Figuras 5.39 e 5.40 mostram as curvas de cinética de sorção obtidas para os sistemas estudados, utilizando o modelo difusional fickiano.

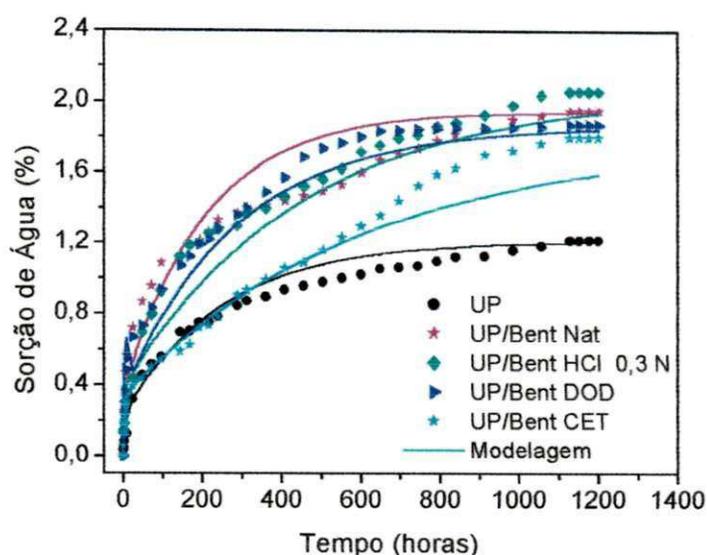


Figura 5.39 – Curvas de cinética de sorção com ajuste do modelo difusional fickiano para sistemas poliéster/bentonita em função do efeito do tratamento da bentonita.

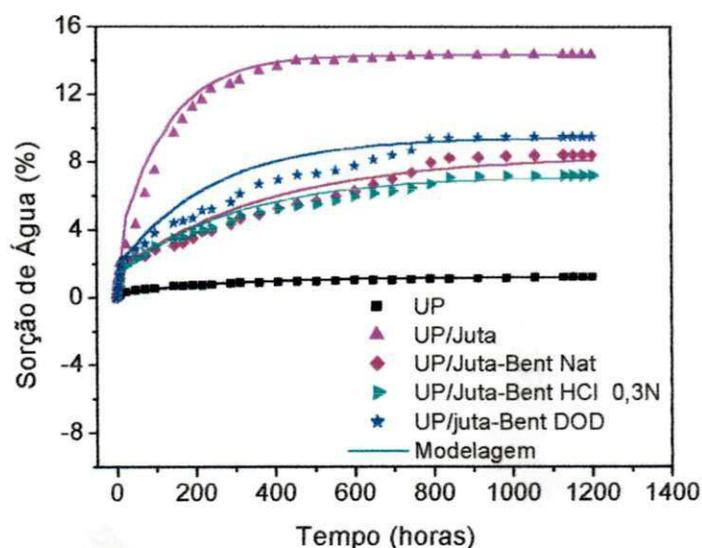


Figura 5.40 – Curvas de cinética de sorção com ajuste do modelo difusional fickiano para a resina poliéster, para os compostos poliéster/juta e para os híbridos poliéster/juta-bentonita.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.39 verifica-se que, de um modo geral, houve adequação do modelo utilizado para os sistemas UP/bentonita natural, UP/bentonita tratada com HCl 0,3 N e UP/bentonita modificada com Dodigen. No caso do sistema UP/bentonita tratada com o sal Cetremide, o comportamento difusional desviou-se da idealidade após períodos longos de absorção. Esse tipo de desvio é denominado de “desvio do tipo II”. Segundo CRANK (1975) depois de uma estabilidade aparente ter sido atingida, temporariamente, a quantidade de umidade absorvida volta a crescer. Tal comportamento tem sido atribuído à falhas no material, como microtrincas superficiais ou separação das interfaces carga/matriz, no caso dos compósitos. Alguns pesquisadores (DEWIMILLE & BUNSELL, 1982) afirmam que a quantidade de umidade absorvida sempre cresce, não existindo nível de saturação.

Observando o gráfico 5.40, pode-se concluir que houve adequação do modelo difusional Fickiano para o compósito UP/juta, para os híbridos UP/juta-bentonita natural e UP/juta/bentonita tratada com o ácido clorídrico 0,3 N. Já para o híbrido UP/juta-bentonita tratada com Dodigen, foi verificado que, o estágio inicial de absorção pode ser descrito pela Lei de Fick. No entanto, para os estágios de absorção mais avançados, observou-se um desvio do tipo I. De acordo com BELLENGER et al. (1989) esse desvio decorre do fato das moléculas absorvidas estarem presentes no compósito em duas fases distintas. Uma fase estaria ligada a estrutura molecular do polímero, contribuindo para o seu inchamento. A segunda fase estaria na forma de moléculas ocupando os vazios na resina e canais nas fibras. Outro fator que poderá levar ao desvio do tipo I é a não homogeneidade do material, resultando em dificuldade de penetração das moléculas de água em regiões de maior densidade de reforço (SODERHOLM & CALVERT, 1983).

Os valores dos coeficientes de difusão, das amostras estudadas, estão representados nas Figuras 5.41 a 5.43 e Tabelas 1 e 2 (Anexo II), e foram obtidos a partir do ajuste ao modelo para tempos curtos (até 9 horas) e para tempos longos (até 1200 horas), respectivamente. Ficou evidenciado que, em ambos os casos, o coeficiente de difusão foi reduzido com a presença dos reforços. Isto já era esperado tendo em vista que adição de reforços reduz a permeabilidade

propiciando percursos mais tortuosos para a difusão das moléculas de água no polímero.

Na Figura 5.41 verifica-se que, de um modo geral, o tratamento realizado na argila não influenciou o coeficiente de difusão para tempos longos. Para tempos curtos, foi observado que o tratamento reduziu o coeficiente de difusão, sendo os menores valores para os sistemas contendo bentonita tratada com ácido clorídrico e com o sal Cetremide. Foi verificado que a ativação ácida causou um aumento na área específica da argila, favorecendo a sua dispersão no polímero, o que segundo GORRASI et al. (2003), aumenta a quantidade de sítios de sorção nos quais as moléculas hidrofílicas podem se adsorvidas e até mesmo imobilizadas. No caso do Cetremide, acredita-se que o motivo para diminuição do coeficiente de fusão tenha sido a tendência a formação de aglomerados quando a argila é tratada com esse sal, gerando defeitos na interface polímero/argila o que pode também contribuir para imobilização das moléculas de água.

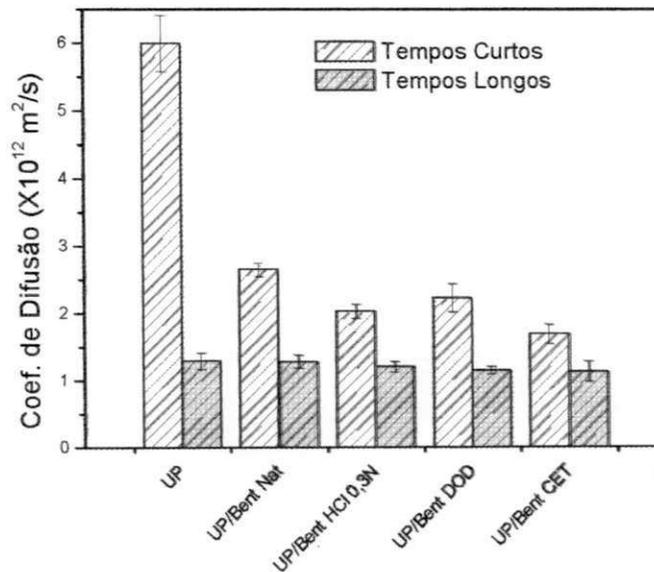


Figura 5.41 – Efeito da modificação da argila no coeficiente de difusão de água na matriz poliéster e nos sistemas poliéster/bentonita.

Conforme pode ser observado na Figura 5.42, as fibras de juta reduzem significativamente o coeficiente de difusão do compósito poliéster/juta em relação à matriz polimérica. Segundo SREEKALA et al., (2002) a presença de fibras

dificulta a difusão de água devido a sua natureza hidrofílica, aprisionando as moléculas de água e dificultando a difusão das mesmas no compósito.

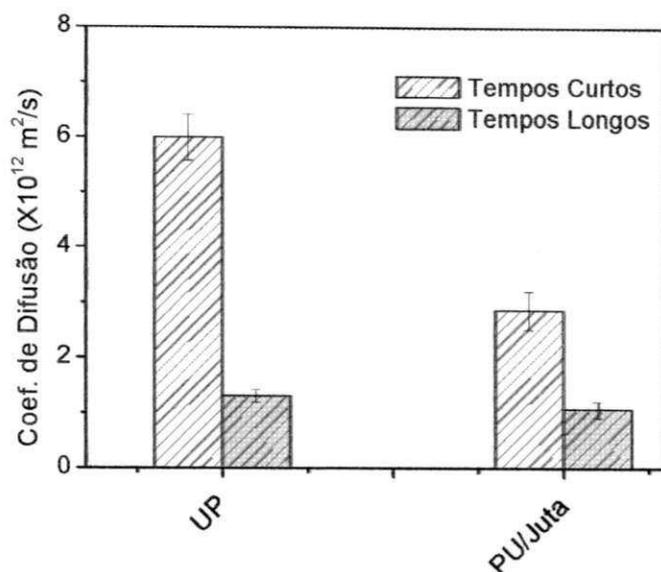


Figura 5.42 – Coeficiente de difusão de água na matriz poliéster e no compósito poliéster/juta.

O efeito do tratamento na bentonita no coeficiente de difusão de água nos híbridos poliéster/juta-bentonita é mostrado na Figura 5.43. Verifica-se que a incorporação da argila natural e tratada, ao compósito poliéster/juta, praticamente, não influenciou no coeficiente de difusão dos híbridos para tempos longos. No entanto, em tempos curtos foram observadas variações com a modificação da bentonita. Tanto o tratamento realizado com o HCl como o feito com o Dodigen provocaram aumentos significativos no coeficiente em tempos curtos, quando comparados ao do híbrido contendo bentonita natural. O aumento mais pronunciado foi verificado quando a bentonita foi modificada com o sal. Isto pode ser, provavelmente, devido a uma boa adesão interfacial. Pois, conforme já visto anteriormente, a organofilização da bentonita favorece a uma melhor interação carga-matriz, tornando o sistema menos hidrofóbico contribuindo assim, para um aumento na difusão de água, do mesmo.

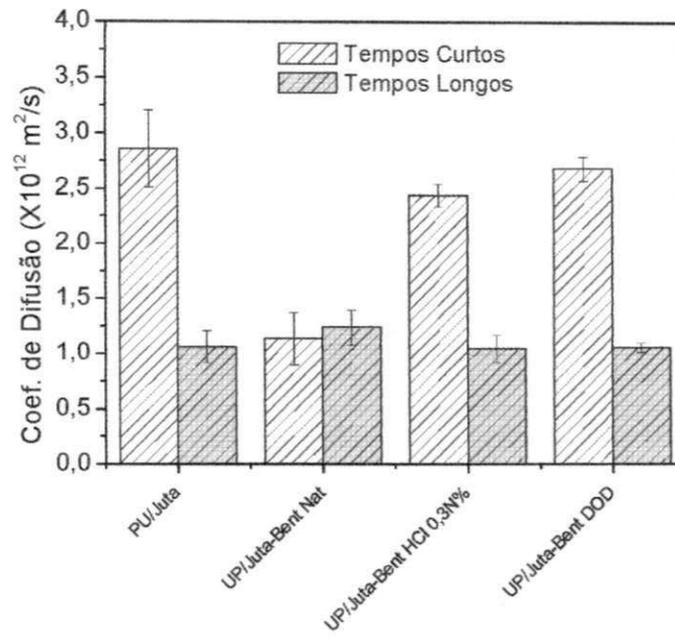


Figura 5.43 – Efeito do tratamento da bentonita no coeficiente de difusão de água na matriz poliéster e nos híbridos poliéster/juta-bentonita.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste estudo, chegou-se as seguintes conclusões:

- O tratamento ácido não causou modificação na composição estrutural da bentonita, provocando uma diminuição percentual no teor de sílica.
- Os tratamentos com os sais quaternários de amônio (Dodigen e Cetremide) resultaram na organofilização da argila conforme foi confirmado por análise química, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria.
- O sal Cetremide foi mais efetivo no aumento do espaçamento basal do que o Dodigen, como também, apresentou estabilidade termoxidativa superior a deste sal.
- Dados de difração de raios X indicam intercalação nos sistemas poliéster/bentonita tratada com sais Dodigen e Cetremide, indicando a formação de nanocompósitos.
- O teor e orientação da fibra de juta tiveram uma influência considerável nas propriedades mecânicas investigadas. Para os compósitos testados na direção longitudinal às fibras, essas propriedades aumentaram significativamente com o teor de fibras, sendo muito superiores às dos testados com fibras dispostas transversalmente ao esforço e àqueles contendo fibras aleatórias.

- O tipo de tratamento das argilas afetou as propriedades mecânicas dos sistemas poliéster/bentonita e dos híbridos poliéster/juta-bentonita, especialmente a tenacidade do material (alongamento e resistência ao impacto). Os maiores valores de tenacidade foram apresentados pelos sistemas e pelos híbridos contendo 2% em peso de carga tratada com HCl e com Dodigen.

- A matriz poliéster contendo 5, 6 e 7,5% em peso de bromo no sistema antichama foi classificada como V-0 no ensaio de inflamabilidade UL 94-V. O sistema poliéster/5%bentonita natural com 5% em peso de bromo no sistema antichama de retardante obteve classificação V-1. A organofilização da argila com o sal Cetremide contribuiu para aumentar a retardância a chama no sistema UP/5%bentonita tratada com Cetremide e contendo 5% de retardante, levando a classificação V-0. Os demais sistemas não apresentaram classificação.

- A sorção de água aumentou com a incorporação das fibras de juta e da bentonita à resina poliéster e diminuiu com a adição da bentonita natural e tratada nos compósitos poliéster/juta.

CAPÍTULO 7

7.0. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Avaliar o efeito das condições de mistura na dispersão da bentonita tratada, na matriz poliéster.
- Utilizar um agente de dispersão para otimizar o processo de mistura.
- Utilizar outros tipos de sais na organofilização das argilas.
- Preparar híbridos UP/juta longitudinal/bentonita tratada com Cetremide e avaliar propriedades mecânicas.
- Fazer microscopia eletrônica de transmissão dos sistemas e dos híbridos.
- Correlacionar os dados obtidos com modelos teóricos

CAPÍTULO 8

8.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, J. L.; ROCHA, C. M.; OJEDA, M. C. LINARES A. *The Effect of Several Surface Modified Sepiolites on the Transition Temperatures and Crystallinity of Filled Polypropylene*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie v. 126, p. 51-55, 1984.

ACOSTA, J. L.; OJEDA, M. C.; MORALES, E.; LINARES, A. *Morphological, Structural and Interfacial Changes Produces in Composites on the Basis of Polypropylene and Surface Treated Sepiolite with Organic Acids. I. Surface Treated and Characterization of the Sepiolites*, J. Appl. Polym. Sci. v. 31, p. 2351-2359, 1986a.

ACOSTA, J. L.; OJEDA, M. C.; MORALES, E.; LINARES, A. *The Effect of Interfacial Adhesion and Morfology on Mechanical Properties of Polypropylene Composites Containing Different Acid Surface Treated Sepiolites*; J. Appl. Polym. Sci v. 21, p. 725-728, 1986c.

AHMED, S.; JONES, F. R. *A Review of Particulate Reinforcement Theories for Polymer Composites*; J. Mater. Sci. v. 25, p. 4933-4942, 1990.

ALAEI, M.; WENNING, R. J. *The Significance of Brominated Flame Retardants in the Environment: Current Understanding, Issues and Challenges*. Chemosphere v. 46, p. 579-582, 2002.

ALVAREZ, T. F.; CHESA, A. H. *Accion del Acido Sobre Minerals de la Arcilla I. Cambions en la Composición Química y en la Capacidad de Cambio Ionico*. Anales de Edafología y Agrobiología. Tomo XXI nº 3. Madrid, 1962.

ALVAREZ, T. F.; VICENT, J. G.; CHESA, A. H. *Accion del Acido Sobre Minerals de la Arcilla. III. Cambions Estruturais*. Anales de Edafología y Agrobiología. Tomo XXI nº 3 e 4, Madrid, 1963a.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials; Reports: A Review Journal*, Materials Science and Engineering, v. 28, p. 1-63, 2000.

AMORIM, L. V. *Otimização da Reologia e da Durabilidade de Flúidos de Perfuração à Base de água e Argila*. 2001 Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia de Processos) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2001.

ANDRADE, D. L. A. S. *Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita Através da Técnica de Intercalação Por Fusão*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2003.

ANDREOPOULOS, A. G.; TARANTILI, P. A. *Water Sorption Characteristics of Epoxy Resin-UHMPE Fibers Composites*. J. Appl. Polym. Sci, v. 70, p. 747-755, 1998.

ANON 1 < <http://www.vimalorganic.com/bentonit.html> > acesso em 29/03/2003

ANON < <http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/rtorresi/portugues/interesse/nanocomp.htm> > acesso em 29/03/03.

ATKINSON, P. A.; HAINES, P. J.; SKINNER, G. A. *Inorganic Tin Compounds As Flame Retardants And Smoke Suppressants For Polyester Thermosets*,. Thermochim Acta v.360, p. 29-40, 2000.

BAILLET, C. Polym. Degrad. Stabil. v. 37, p. 149-158, 1992.

BATISTA, W. W.; CARVALHO, L. H.; ALSINA, O. L. S.; ROCHA, A. P. T. *Efeito das Condições de Pré-secagem nas Propriedades Mecânicas de Compósitos*

Poliéster/Juta. Anais do IV Congresso Brasileiro de Polímeros, p.161-162, Salvador- BA, 1997.

BEALL, G. W. *A New Model for Interpreting Nanocomposite Behavior*. ANTEC, p. 2195-2202, 1999.

BELLENGER, V.; VERDU, J.; MOREL, E. *Estructure-Properties Relationships for Densely Cross-Linked Epoxide-Amine Systems Based on Epoxide or Amine Mixtures. Part 2 Water Absorption and Diffusion*, Journal of Materials Science, v. 24, p. 63-68, 1989.

BEYER, G. *Nanocomposites: A New Class of Flame Retardants for Polymers*. Plastics Additives Compounding, p. 22-28, 2002.

BILLMEYER, Jr, F. W. *Textbook of Polymer Science*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.

BOYDE, S. A.; MORTLAND, M. M.; CHIOU, C. T. *Sorption Characteristics of Organic Compounds on Hexadecyltrimethylammonium-Smectite*. Soil Science Society. American Journal, v. 54, p. 652-657, 1988.

BLASS, A. *Processamento de Polímeros*, 2.ed. Florianópolis: UFSC, 1988.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. *Composites Reinforced with Cellulose Based Fibers* Progress. J. Appl. Polym. Sci v. 24, p. 221-274, 1999.

BHARADWAJ, R. K.; MEHRABI, A. R.; HAMILTON, C.; TURJILLO, C.; MURGA, M.; FAN, R.; CHAVIRA, A.; THOMPSON, A. K. *Structure-Property Relationships in Cross-Linked Polyester-Clay Nanocomposites*. *Polymer* v. 43, p. 3699-3705, 2002.

BRYDSON, J. A. *Materiais Plásticos*. 1992. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 1992.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*. 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.

CARVALHO, L. H.; SANTOS, M.; ARRUDA, G. S. *Annals of the 2nd Ibero-American Polymer Symposium*, v. 1, p. 102-104, Gramado-RS, Brasil, 1994.

CARVALHO, L. H. *Envelhecimento de Compósitos Poliéster/Juta Pultrusados*, Projeto de Iniciação Científica, UFPB/CCT/DEMA, 1998.

CARVALHO, L. H.; CAVALCANTI, A.; SANTOS, M. A. *Efeito de uma Modificação Superficial e Absorção de Água nas Propriedades de Compósitos Unidirecionais Poliéster/Juta*. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, VI SEMEL, p. 2205- 2214, Curitiba- PR, 1998.

CARVALHO, L. H.; BATISTA, W. W. *Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliéster-Juta Efeito de Tratamentos Superficiais no Reforço*. Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros, v. 2, 892, 1995.

CARVALHO, L. H. *Chemical Modification of Fiber for Plastic Reinforcement in Composites*. In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E.; *Lignocellulosic – Plastics Composites*, p. 97-222 USP – UNESP, 1997.

CARVALHO, W.; BRETAS, R. *Correlação Morfológica/Propriedades Dinâmicas e Mecânicas de Compósitos de Termoplásticos com Fibras de Carbono*. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, p. 457-459, Campinas-S. Paulo, 1988.

CARRIÈRE, J. *Perspectives de Développement des Charges Minérales Pour les Polymères - Mineral and Organic Functional Fillers in Polymers*. International Symposium, Le mans, p. 231-235, 1991.

CAVALCANTI, W. S. *Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliéster/Juta: Efeitos de Tratamentos Superficial, Envelhecimento Térmico e Absorção de Água*. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2000.

CAVALCANTI, W. S.; ALSINA, O. L. S.; CARVALHO, L. H. *Influência de Modificações Superficiais do Reforço na Cinética de Sorção de Água em Compósitos Poliéster/Juta*. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros/ 9º International Macromolecular Colloquium, p. 628-631, Gramado- RS, 2001.

CHEN, T. J.; SOUZA SANTOS, P. de; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R., CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. *Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros Pelo Azul de Metileno e Sua Correlação Com Algumas Propriedades Tecnológicas. Cerâmica*, v. 20, p. 79, 1974

CHO, J. W.; PAUL, D. R. *Nylon 6 Nanocomposites by Melt Compounding, Polymer*, v. 42, p.1083-1094, 2001.

COSTA, R.; SANTOS, M. A.; CARVALHO, L. H. *Propriedades mecânicas de compósitos unidirecionais poliéster/cordões de juta. 5º Congresso Brasileiro de Polímeros*, p. 847-852, Águas de Lindóia-São Paulo, 1999.

COSTA, R. *Compósitos Poliéster/juta Efeitos de Modificação Químicas no Reforço e na Matriz Poliéster*. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-BB, 1997.

CRANK, J.; PARK, G. S. *Diffusion in Polymers*. New York: Academic Press, 1968.

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford, Oxford University, Press, 1975.

D'ALMEIDA, M. L. O. *Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica.*, SENAI, IPT, vol. 1, S. Paulo, 1981.

D'ALMEIDA, M. L. O. *Propriedades Mecânicas de Fibras de Juta (Corchorus Capsularis)*. *Ciência e Cultura*, v. 39, p.1023-1025, 1987.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, 5.ed. Houston: Gulf Publishing Company, Texas, 1988.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. *Effect of Melt Processing Conditions on the Extent of Exfoliation in Organoclay-Based Nanocompósitos*. *Polymer*, v. 42, p. 9513-9522, 2001.

DEWIMILLE, B.; BUNSELL, A. R. *The Modelling of Hygrothermal Aging in Glass Fibre Reinforced Epoxy Composites*, Journal of PhysicsD: Applied Physics, v. 15, p. 2079-2091, 1982.

ECOPER QUÍMICA LTDA. *Poliéster: Características e Aplicações*. APL-001, Rev. 01, p. 1-35, janeiro, 2002.

ENGLISH, L. K. *Fabricating the Future with Composite Materials – part IV: the interface*. Mater. Eng. v. 104, p. 41-45, 1987.

ERHARDT, T.; BLUCKE, A.; BURGER, W.; MARKLIN, M.; QUINZIER, G. *Curso Técnico Têxtil*. E.P.U.- São Paulo, 1975.

FERNANDES Jr., V. J. *Estudos Termoanalíticos do Boro Como Retardante de Chama em Poliuretanas*. 1991. Tese (Doutorado) – Departamento de Química Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

FERNANDES, N. S.; FERNANDES Jr., V. J.; ARAUJO, A. S. *Análise Termoanalítica Do Bromo Como Retardante de Chama Para Compósitos de Poliéster Insaturado*. Anais Associação Brasileira de Química. v. 47(3), p. 186-192. 1998.

FERNANDES Jr., V. J., FERNANDES, N. S.; FONSECA, V. M.; ARAUJO, A. S.; SILVA, D. R. *Kinetic Evaluation of Decabromodiphenil Oxide as a Flame Retardant for Unsaturated Polyester*. Thermochim Acta v. 388, p. 283-288, 2002.

FOLKES, M. J. *Short Fiber Reinforced Thermoplastic*. New York: *Research Studies Press*. 1985.

FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. *Obtenção e Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativados Para Utilização no Descoramento de Óleos Vegetais*. Materials Research, v. 4 (3), p. 211-215, 2001a

FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. *Influência do Tipo de Ácido Usado e da Sua Concentração na Ativação de uma Argila Bentonítica*. Cerâmica v. 47, p. 304, 2001b.

FONSECA, V. M. *Desenvolvimento de Sistema Antichama Aplicado a Compósitos de Poliéster Insaturado Reforçado com Fibra de Sisal*. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. *Nylon 6 Nanocomposites: the Effect of Matrix Molecular Weight*. Polymer, v. 42, p. 929-940, 2001.

FLINN, R.; TROJAN, P. *Engineering Materials and their Applications*. Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.

FRANCA, V. V.; BUCHLER, P. M. *Organoclays as Adsorbents of Organic Compounds in Residues*. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química (CD-Rom), Porto Alegre-RS, 1998.

GOWDA, T.; M.; NAIDU, A. B. C.; CHHYA, R. *Some Mechanical of Untreated Jute Fabric – Reinforced Polyester Composites. Part A*, Applied Science and Manufacturing, v. 30, p.237-248, 1999.

GORRASI, G.; TORTORA, M.; VITTORIA, V.; POLLET, E.; LEPOITTEVIN, B.; ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. *Vapor Barrier Properties of Polycaprolactone Montmorillonites: Effect of Clay Dispersion*. Polymer, v. 44, p. 2271-279, 2003.

GRIN, R. E.; NUVEN, N. *Bentonites Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, 1978.

GRIN, R. E. *Applied Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill Book Co., 1962.

HANCOX, N. L.; MAYER, R. M. *Design Data for Reinforced Plastics*. London: Chapman e Hall, 1989.

HAGE, JR. E. *Compósitos e Blendas Poliméricas*, Campinas. Instituto Latino Americano e IBM, 1989.

HULL, D.; CLYNE, T. W. *Composites Materiales*. 2.ed. Chapman & Hal, Cambridge University Press, 1996.

IAOIA, *International Antimony Oxide Industry Association*. v. 1, Issue 3, 2002.

JIANGQING, P.; HONGMEI, X.; JUYING, Q.; JINFEN, C.; ZHENMIN, M. *Study of CaCO₃ Filler Polypropylene Composite with Long Use Life Time*. Polymer Degradation and Stability, v. 33, p. 67-75, 1991.

JORDAN, J. W. *Organophilic Bentonites: I. Swelling in Organic Liquids*. J. Phys. Coll Chem. v. 53(2), p. 294-306, 1949.

JOSÉ, C. L. V. *Characterization and Adsorption of Phenol by Organophilic Clays*. International Latin-American Conference on Powder Technology, v. 3, 2001.

JOSEPH, K. MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. *Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal*. 5º Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia. São Paulo, p. 693-698, 1999.

JOSEPH, K.; CARVALHO, L. H. *Propriedades de Compósitos Poliéster Insaturado/Tecido Híbrido de Juta/Algodão*, 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, ABPol, p. 834-839, Águas de Lindóia, São Paulo, 1999b.

KAEMPFER, D.; THOMANN, R.; MULHAUPT, R. *Melt Compounding of Syndiotactic Polypropylene Nanocomposites Containing Organophilic Layered Silicates and in Situ Formed Core/Shell Nanoparticles*. Polymer, v. 43, p. 2909-2916, 2002.

KAVIRATNA, H.; PINNAVAIA, T. J. *Acid Hydrolysis of Octahedral Mg²⁺ Sites in 2:1 Layered Silicates: An Assessment of Edge Attack and Gallery Access Mechanism*. Clay Miner. v. 42, p. 717-723, 1994.

KEMMLEIN, S.; HAHN, O.; JANN, O. 2003. *Emissions Of Organophosphate and Brominated Flame Retardants from Selected Consumer Products and Building Materials*. Atmospheric Environment v. 37, p. 5485–5493., 1998.

KOZAK, L.; DOMKA, L. *Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 65, p.441-445, 2003.

KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. *Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid.*, Mater. Res., v. 8, p. 1185-1189, 1993.

KORNMANN, X., *Synthesis and Characterization Of Thermoset-Clay Nanocomposites*, Introduction – Publicação interna, Lulea Tekniska Universite. 1999.

LABA, D. *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*. New York:: Editora Marcel Dekker, 1993.

LeBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: an Overview.* Applied Clay Science v. 15, p. 11-29, 1999.

LEE, S., R.; PARK, H. M.; LIM, H.; KANG, T.; LI, X.; CHO, W. J. *Microstructure, Tensile Properties, and Biodegradability of Aliphatic Polyester/Clay.* Polymer v. 43, p. 2495-2500, 2002.

LARANJEIRA, E. *Avaliação dos Efeitos do Agente de Acoplamento (Titanoto) no Sistema Polipropileno/Atapulgita*. 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 1992.

LINARES, A.; ACOSTA, J.; VIGO, J. *Influência de Compuesto Organominerales em las Propiedades Químicas, Tecnológicas y Reológicas de Composites – III. Influencia de la Sepiolita Original y Orgafilizada sobre la Viscosidade de Poliésteres Termoendurecibles. Aplicación de Diseños de Experiencias y Optimización de Variables.* Plástico Moderno v. 310, p. 397-408, 1982a.

LUCHMAN, P. F.; ROSSI, S. *The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspension*, Advances in Colloid and Interface Science v. 82, p. 43-92, 1999.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. *Drilling Fluids Optimization. A Practical Field Approach*. Tulsa: Pennwell Publishing Company, Oklahoma, 1986.

MANO, E. *Introdução a Polímeros* ., São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1991.

- MATTOSO, L. H. C.; FRAGALLE, E. P. *Polímeros: Ciências e Tecnologia*, p. 9-16, 1996.
- MAUERSBERGER, H. R. *Textile Fibres*. Ney York, :John Wiley & Sons. Inc., 1974.
- McGENITY, P.; HOOPER, N.; PAYTNER, C.; RILEY, A.; NUTTBEM, C.; ELTON, N.; ADAMS, J. *The Nucleation and Crystallisation in Polypropylene by Mineral Fillers, Mineral and Organic Functional Fillers in .Internation Symposium*. Le Mans, p. 213-218, 1991.
- MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. *Efeito de Envelhecimento Térmico nas Propriedades Tênséis de Compósitos Poliéster/juta Pultrusados*. 5º Congresso Brasileiro de Polímeros. Águas de Lindóia, S. Paulo, ABPol, p. 724-725, 1999.
- MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. *Synthesis and Barrier Properties of Poly (ϵ -Caprolactone) - Layered Silicate Nanocompósitos*. J. Appl. Polym. Sci. Part A, v. 33, p. 1047-1057, 1995.
- MODESTI, M.; LORENZETTI, A. *Halogen-Free Flame Retardants for Polymeric Foams*. Polymer Degradation and Stability, v. 78, p. 167-173, 2002
- MOHANTY, A. K.; KHAN, M. A.; HINRICHSEN, G. *Surface Modification of Jute and its Influence on Performance of Biodegradable Jute-fabric/Biopol Composites*. Composites Science and Technology, v. 60, p. 1115-1124, 2000.
- MORAIS, S. A. *Argila Esmectítica Como Carga Para o Polipropileno. Efeitos de Modificações Ácidas na Carga*. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 1995.
- MORASSI, O. J. *Fibras Naturais Aspectos Gerais e Aplicação na Indústria Automobilística*. 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p.1259-1262, 1994.
- MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. *Effects of Organoclay Soxhlet Extraction on Mechanical Properties, Flammability Properties And Organoclay Dispersion Of Polypropylene Nanocompósitos*. Polymer, v. 44: p. 2313-2320, 2003.

MORLEY, J.; MILLAN, R. *The Application of Self Adjusting Interfaces to the Desing of Fibrous/Composites*. Journal of Materials Science, v. 9, p.1171-1182, 1974.

MURTY, V. M.; De, S. K. *Rubber Chem. Technol.* 55, 287, 1982. . In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E.; *Lignocellulosic – Plastics Composites*, USP – UNESP, 1997.

NEOGI, P. *Diffusion in Polymers*. Marc Decker, Inc. p. 175, 1996.

NETO, J. R. A. *Influência da Adição de Uma Carga Nanoparticulada no Desempenho de Compósitos Poliuretano/Tecido de Juta*. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2002.

NÓBREGA, M. M. S. *Propriedades Mecânicas de Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Tecidos Híbridos Juta/Vidro*. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2000.

NOVAK, B. *Hybrid Nanocomposites Materials – Between Inorganic Glasses and Organic Polymers*. Adv.Mater., v. 5, p. 422-432, 1993.

OKADA, A.; KAWASUMI, M.; USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. *Nylon 6-Clay Hybrid*“, Mater. Res. Soc. Proc., v. 171, p. 45-50, 1990.

ORÉFICE, R. L.; ARNOLD, J.; ZAMORA, M.; MILLER, T.; BRENNAN, A.B. *Designed Composite Interfaces Using Novel Polymeric Coupling Agents*. Polymer Preprints, v. 38(2), p. 157-8, 1997.

PAL, P. K. *Jute Reinforced Plastics: A Low Cost Composite Material*. Plastics and Rubber Processing and Aplication, v. 4, p. 215-219, 1984.

PITA , P. A. N. *Fibras Têxteis*. SENAI-CETIQT, Rio de Janeiro, 1996.

PRITCHARD, G. *Plastics Additives: An A-Z Reference*. London: Chapman & Hall, 1998.

RAO, R. M. G. K.; BALASUBRAMANIAN, N.; CHANDA, M. *Moisture Absorption Phenomenon in Permeable Fiber Polymer Composites*. J. Appl. Polym. Sci., v. 26, p. 4069-4079, 1981.

RICHARDSON, P. N. *Plastics Processing* en Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology, v. 18, p.184-206, 1989.

RONG, M. Z.; LI, R. K. Y.; TJONG S. C.; MAI, Y. W.; ZENG, H. M. *Effect of Fibre Pretreatment on the Impact Fracture Toughness of Sisal Fibre Reinforced Polymer Composites*. In Proc. First Asian-Australian Conference on Composite Materials, p. 433-1-4, 1998.

ROWELL, R. M.; SANADI, A.; CAULFIELD, D. F.; JACOBSON, R. E. *Utilization Of Natural Fibers In Plastic Composites Problems An Opportunities*. First International Lignocellulosics Plastics Composites, São Paulo, 1996.

RUTHEVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. Ney York: John Wiley & Song, 1984.

SADHAN , C. J.; SACHIN, J. *Dispersion of Nanoparticles in High Performance Polymers Using Thermosetting Resins*, Departament of Polymer Engineering, University of Akron, Akron, 2001.

SAHA, A. K.; MITRA, B. C. *Studies on Cyanoethylation of Jute*. Journal Applied Polymer Science, v. 62, p. 733-742, 1996.

SHAH, A. N.; LAKKAD, S. C. *Mechanical Properties of Jute Reinforced Plastics*. Fiber Science and Tecnology, v.15, p. 41-46, 1981.

SHEN, Z.; SIMON, G. P.; CHENG, Y. B. *Comparison of Solution Intercalation and Melt Intercalation Of Polymer-Clay Nanocomposites*, Polymer, in press, 2002

SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. *Interfacial Effects on the Reinforcement Properties of Polymerorganoclay Nanocomposites*. Chem. Mater., v. 8, p.1584-1587, 1996.

- SHIA, D.; HUI, C. Y.; BURNSIDE, S. D.; GIANNELIS, E. P. *An Interface Model for the Prediction of Young's Modulus of Layered Silicate-Elastomer Nanocomposites*. Polym. Comp., v. 19, p. 608-617, 1998.
- SODERHOLM, K. J.; CALVERT, P. D. *Effects of Water on Glass-Filled Methacrylate Resins*, Journal of Materials Science, v. 18, p. 2957-2962, 1983.
- SONI, R. P.; SONI, M. *Studies on Natural Fibre Reinforced Phenolic Composites*. J. of Sci. & Ind. Res., v. 58, p. 34-36, 1999.
- SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1989. 1v.
- SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1992. 2v.
- SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M.G.; THOMAS, S. *Water Sorption In Oil Palm Fiber Reinforced Phenol Formaldehyde Composites*. Composites, Part A, v. 33, p. 763-777, 2002.
- SRIDHAR, N. K.; BASAVARAPPA, G.; KASTURI, S. C.; BALASUBRAMANIAN, N. *Mechanical Properties of Jute-Poliester Composites*. In: J. Tech., v. 22, p. 213-21, 1984.
- SUH, D. J.; LIM, Y. T.; PARK O. O. *The Property and Formation Mechanism of Unsaturated Polyester-Layered Silicate Nanocomposite Depending on the Fabrication Methods*. Polymer, v. 41, p. 8557-8563, 2000.
- THEOCARIS, P. *The Mesophase Concept in Composite*. Springer-Verlag, Polymer/Properties and Applications, v. 11, 1987.
- TIDJANI, A.; WILKIE C. A. *Photo-oxidation of Polymeric – Inorganic., Nanocomposite: Chemical, Thermal Stability and Fire Retardancy Investigation*. Polym. Degrad. and Stab., v. 74, p. 33-37, 2001.
- TKAC, I.; KOMADEL, P.; MULLER, D. *Acid Treated Montmorillonites: A Study ^{29}Si e ^{27}Al MAS-NM.*, Clay Minerals, v. 29, p. 11-19, 1994.

TROTIGNON, J. P.; DEMDOUM, L.; VERDU, J. *Effect of Mineral Fillers in Low Concentration on the Mechanical Properties of Polymeric Materials. Part II. Fatigue of Polypropylene Kinetic Aspects.* Composites, v. 23(5), p. 319-325, 1992.

USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. *Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid.* J.of Mater. Res., v. 8, p. 1179-1184, 1993.

USUKI, A.; KOIWAI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. *Interaction Of Nylon 6-Clay Surface And Mechanical Properties Of Nylon 6-Clay Hybrid.* J. Appl. Polym.Sci., v. 55, p. 119-123, 1995.

U2I-94 Teste for Flamability of Plastic Materials, Underwriters Laboratories Northbrook, 1982.

VAIA, R. A; GIANNELIS, E. P. *Polymer Melt Intercalation In Organically Modified Layered Silicates: Model Predications And Experiment.* Macromolecules, v. 30, p. 8000-8009, 1997.

VALENZUELA DÍAZ, F. R. *Obtenção De Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário De Amônio ARQUAD 2HT-75*, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.

VALENZUELA DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de; SOUZA SANTOS, H. A *Importância das Argilas Industriais Brasileiras.* Química Industrial, v. 42, p. 33-37, 1992

VAN, OLPHEN, H. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2.ed. New York:: Interscience, 1977.

VOLZONE, C.; LÓPEZ, J. M.; PEREIRA, E. *Activación Ácida de un Material Esmectítico.* Rev. Latinoam, Ing. Quím. Apl.; v. 16, p. 205-215, 1986.

WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. *Effect of Different Clay Treatment on Morphology and Mechanical Properties of PVC-Clay Nanocomposites.* Polymer Testing, v. 22: p. 453-461, 2003.

WANG, K. H.; CHOI, M.H.; KOO, C. M.; CHOI, Y.S.; CHUNG, I. J. *Synthesis And Characterization Of Maleated Polyethylene/Clays Nanocomposito*. Polymer; v.42: p. 9819-9826, 2001.

WANG, D.; WILKIE, A. *In - Situ Blending To Prepare Polystyrene – Clay And Polypropylene – Clay Nanocompositos*. Polymer Degradation and Stability; v. 80, p. 171-182, 2003

XAVIER, S.; SCHULTZ, J.; FRIEDRICH, K. *Fracture Propagation in Particulate Filled Polypropylene Composites. – I. Influence of Filler Nature*; J. Appl. Polym. Sci., v. 25, p.2411-2420, 1990.

YAO, K. J.; SONG, M.; HOURSTON, D. J.; LUO, D. Z. *Polymer/Layered Clay Nanocomposites: 2 Polyurethane Nanocomposites*. Polymer, v. 43, p. 1017-1020, 2002.

ZANDONADI, A. R. *Estudo Tecnológico de Argilas Montmoriloníticas Brasileiras*. Tese (Doutorado) - Instituto da Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1982.

ZILG, C. REICHERT, P., DIESTSCHE, F. ENGELHARD, T.; MULHANPT, R. *Pesquisadores Desenvolvem Nanocompositos que Atuam como Cargas com Diferentes Finalidades*. Plástico Industrial, v. 2, p. 64-74, 2000.

ANEXO I

Propriedades Mecânicas

Tabela 1– Propriedades dos compósitos em função do teor de fibras e direção teste.

Teor de fibra (%em peso)	Direção do Teste	R. à Tração (MPa)	Módulo de Elastic.(GPa)	Alongamento na Rup. (%)	R. ao Impacto (J/m)
0	–	34,80 ± 2,51	1,36 ± 0,08	2,07 ± 0,13	22,34 ± 4,81
1	L	55,56 ± 4,72	3,45 ± 0,20	3,29 ± 0,64	118,78 ± 22,13
	T	5,27 ± 1,44	1,98 ± 0,17	0,31 ± 0,07	23,29 ± 4,95
20	L	110,23 ± 4,12	3,45 ± 0,16	3,33 ± 0,17	339,43 ± 58,63
	T	8,14 ± 0,65	1,96 ± 0,12	0,36 ± 0,01	21,39 ± 2,09
30	L	139,68 ± 12,93	4,84 ± 0,14	4,36 ± 0,38	439,08 ± 28,87
	T	3,94 ± 0,66	1,73 ± 0,14	0,33 ± 0,13	41,25 ± 8,37
40	L	141,97 ± 8,76	5,61 ± 0,33	4,25 ± 0,15	1.135,32 ± 28,89
	T	3,82 ± 1,33	1,86 ± 0,33	0,39 ± 0,14	52,01 ± 3,12
50	L	161,78 ± 3,33	5,58 ± 0,52	5,34 ± 0,07	1.295,46 ± 67,73
	T	0,43 ± 0,12	0,98 ± 0,21	0,18 ± 0,01	147,68 ± 11,89

L – Longitudinal

UP – Poliéster puro

T – Transversal

BN .- Bentonita natural

Tabela 2 – Efeito da secagem da bentonita nas propriedades mecânicas dos compósitos poliéster/bentonita Brasgel.

Amostras	R. Tração (MPa)	Módulo de Elastic.(GPa)	Alongamento na Rup. (%)	R. ao Impacto (J/m)
Poliéster (puro)	34,80 ± 2,51	1,36 ± 0,08	2,07 ± 0,13	22,34 ± 4,81
UP/ 2% BN 110 °C/1h	38,67 ± 0,50	1,68 ± 0,04	4,88 ± 1,60	102,09 ± 9,52
UP/ 5% BN 110 °C/1h	32,04 ± 4,70	1,95 ± 0,11	2,74 ± 0,61	60,12 ± 17,92
UP/ 2% BN 200 °C/1h	26,80 ± 1,83	1,27 ± 0,04	3,08 ± 0,6	85,43 ± 6,19
UP/ 5% BN 200 °C/1h	26,27 ± 0,73	1,43 ± 0,30	2,04 ± 0,21	48,32 ± 11,92

Tabela 3 – Propriedades mecânicas do sistema poliéster/bentonita Brasgel natural (não tratada) e tratada.

Amostras	R. à Tração (MPa)	Módulo de Elastic.(GPa)	Alongamento na Rup. (%)	R. ao Impacto (J/m)
Poliéster (puro)	34,80 ± 2,51	1,36 ± 0,08	2,07 ± 0,13	22,34 ± 4,81
UP/ 2% Bent Nat	38,67 ± 0,50	1,68 ± 0,04	4,88 ± 1,60	102,09 ± 9,52
UP/ 2% BentHCl 0,3N	32,48 ± 0,66	1,37 ± 0,04	14,63± 2,34	132,34 ± 13,38
UP/ 2% Bent DOD	29,48 ± 0,55	1,31 ± 0,04	20,86± 3,29	144,93 ± 7,69
UP/ 2% Bent CET	35,06 ± 3,08	1,57 ± 0,08	4,24 ± 0,90	54,73 ±1,07
UP/ 5% Bent Nat	32,04 ± 4,70	1,65 ± 0,11	2,74 ± 0,61	60,12 ± 17,92
UP/ 5% BentHCl 0,3N	25,60 ± 0,45	1,47± 0,05	10,31± 0,98	120,53 ± 16,38
UP/ 5% Bent DOD	32,38 ± 2,52	1,56 ± 0,09	2,94 ± 0,36	34,35 ± 2,45
UP/5% Bent CET	34,65 ± 2,66	1,61 ± 0,07	3,44 ± 0,36	46,61 ± 5,58

Tabela 4 – Propriedades mecânicas do híbrido poliéster/juta30%/bentonita Brasgel 2%, em peso.

Amostras	Direção Teste	R. à Tração (MPa)	Módulo de Elast. (GPa)	Alongamento na Ruptura (%)	R. ao Impacto (J/m)
UP (puro)	–	34,80 ± 2,51	1,36 ± 0,08	2,07 ± 0,13	22,34 ± 4,81
	L	139,68 ± 2,93	4,84 ± 0,14	4,36 ± 0,38	439,08 ± 28,87
UP/Juta	T	3,94 ± 0,66	1,73 ± 0,14	0,33 ± 0,13	41,25 ± 8,37
	A	48,92 ± 2,70	1,99 ± 0,12	2,18 ± 0,18	255,90 ± 52,13
UP/Juta/ 2% Bent Nat	L	141,03 ± 11,43	4,63 ± 0,47	4,56 ± 0,36	376,95 ± 15,44
	T	6,22 ± 1,42	1,59 ± 0,06	0,44 ± 0,09	14,73 ± 1,87
	A	51,06 ± 8,86	3,29 ± 0,28	2,26 ± 0,21	231,48 ± 35,45
UP/Juta/2% BentHClO ₃ N	L	128,25 ± 11,26	4,60 ± 0,44	3,45 ± 0,28	786,21 ± 34,27
	T	4,54 ± 0,39	1,65 ± 0,07	0,38 ± 0,02	25,26 ± 0,16
	A	46,16 ± 4,92	2,75 ± 0,18	2,43 ± 0,30	189,96 ± 27,35
UP/Juta/2% Bent DOD	L	127,93 ± 13,13	4,37 ± 0,39	4,07 ± 0,60	697,59 ± 29,10
	T	6,72 ± 1,05	1,54 ± 0,14	0,66 ± 0,11	38,29 ± 3,84
	A	47,92 ± 4,33	2,84 ± 0,18	2,31 ± 0,23	248,78 ± 36,14

Tabela 5 – Propriedades mecânicas do híbrido poliéster/juta30%/bentonita Brasgel 5%, em peso.

Amostras	Direção Teste	R. à Tração (MPa)	Módulo de Elast. (GPa)	Alongamento na Ruptura (%)	R. ao Impacto (J/m)
UP (puro)	–	34,80 ± 2,51	1,36 ± 0,08	2,07 ± 0,13	22,34 ± 4,81
	L	139,68 ± 2,93	4,84 ± 0,14	4,36 ± 0,38	439,08 ± 28,87
UP/Juta	T	3,94 ± 0,66	1,73 ± 0,14	0,33 ± 0,13	41,25 ± 8,37
	A	48,92 ± 2,70	1,99 ± 0,12	2,18 ± 0,18	255,90 ± 52,13
	L	139,34 ± 6,55	4,87 ± 0,03	4,28 ± 0,75	360,26 ± 39,69
UP/Juta/ 5% Bent Nat	T	5,08 ± 0,61	1,64 ± 0,07	0,34 ± 0,05	28,77 ± 4,66
	A	51,32 ± 3,50	3,37 ± 0,17	2,35 ± 0,32	250,64 ± 27,33
	L	135,37 ± 12,60	4,77 ± 0,43	4,25 ± 0,17	502,90 ± 45,72
UP/Juta/ 5%BHC10,3N	T	7,95 ± 0,62	1,67 ± 0,06	0,54 ± 0,03	22,89 ± 1,24
	A	46,32 ± 5,26	2,78 ± 0,20	2,40 ± 0,23	279,87 ± 45,97
	L	131,89 ± 6,24	4,90 ± 0,26	3,91 ± 0,22	386,22 ± 43,15
UP/Juta 5% Bent DOD	T	8,27 ± 0,42	1,67 ± 0,08	0,58 ± 0,02	17,49 ± 2,25
	A	43,56 ± 3,01	3,69 ± 0,12	1,76 ± 0,11	142,83 ± 22,01

Tabela 6 – Efeito da adição do retardante de chama nas propriedades da resina poliéster e dos compósitos poliéster/juta 30% longitudinal/bentonita.

Amostras	R. Tração na Rup. (MPa)	Módulo de Elastic.(GPa)	Alongamento na Rup. (%)	Resistência ao Impacto (J/m)
Poliéster (puro)	34,80 ± 2,51	1,36 ± 0,08	2,07 ± 0,13	22,34 ± 4,81
UP/ RC 5%	38,13 ± 1,26	1,68 ± 0,09	5,54 ± 0,79	118,46 ± 11,79
UP/ RC 6%	35,11 ± 0,72	1,55 ± 0,05	5,06 ± 0,40	117,11 ± 14,73
UP/ RC 7,5%	34,22 ± 0,88	1,69 ± 0,07	4,38 ± 0,21	106,67 ± 6,52
UP/ RC 5%/BN 5%	27,87 ± 0,80	1,51 ± 0,11	3,22 ± 0,46	38,66 ± 2,26
UP/ RC 5%/BCET 5%	26,33 ± 0,61	1,28 ± 0,05	6,20 ± 1,31	115,17 ± 4,95
UP/Juta 30% L/ RC5%	131,43 ± 10,19	5,28 ± 0,17	4,16 ± 0,99	511,38 ± 33,29
UP/ Juta 30% L/ RC5%/BN 5%	144,46 ± 11,66	4,74 ± 0,22	4,43 ± 0,38	549,92 ± 63,34
UP/ Juta 30% L/ RC5%/BN 5%	128,67 ± 2,52	4,41 ± 0,15	4,29 ± 0,09	742,71 ± 54,52

RC.- Retardante de chama

BN -. Bentonita natural

ANEXO II

Sorção de Água

Exemplos de Gráficos de Sorção de água para Cálculos de Coeficientes de Difusão

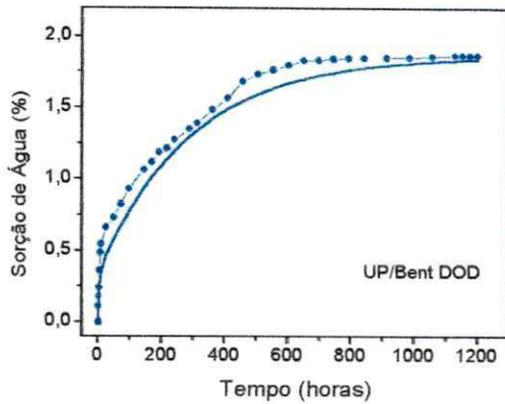


Figura 1

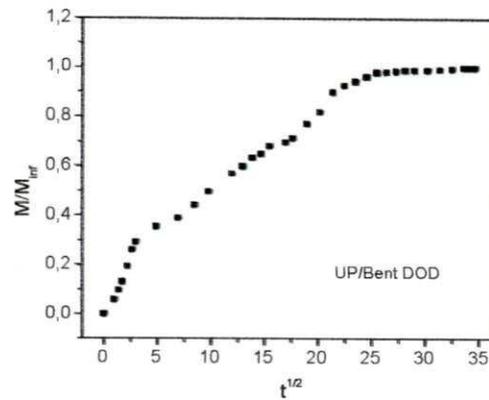


Figura 2

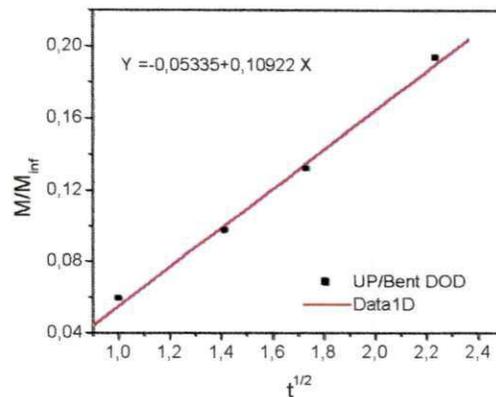


Figura 3

[25/07/04 02:27 "/BCurto" (2453211)]

Polynomial Regression for DATA1_D:

$$Y = A + B1 * X$$

Parameter Value Error

A -0,05335 0,00883

B1 0,10922 0,00532

R-Square(COD) SD N P

099527 0,00481 4 0,00237

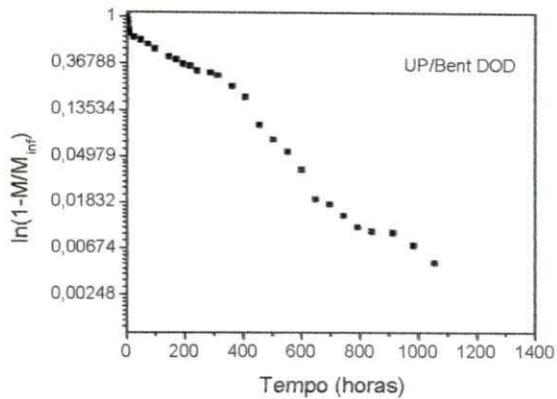


Figura 4

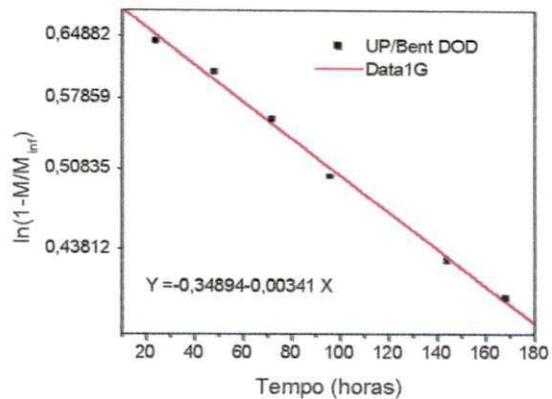


Figura 5

[25/07/04 02:20 "/Blongo" (2453211)]

Polynomial Regression for DATA1_G:

$$Y = A + B1 * X$$

Parameter Value Error

A	-0,34894	0,01126
B1	-0,00341	1,07143E-4

R-Square(COD) SD N P

0,99606	0,01332	6	<0.0001
---------	---------	---	---------

Tabela 1- Coeficiente de Difusão de Água – Para Tempos Curtos

Amostras	$D \times 10^{12} \text{m}^2/\text{s}$	R	SD
Poliéster (puro)	$5,99 \pm 0,41$	0,98337	0,01505
UP/ Juta	$2,85 \pm 0,34$	0,299545	0,00395
UP/ Bent Nat	$2,65 \pm 0,10$	0,99981	0,00082
UP/ Bent HCl	$2,02 \pm 0,10$	0,99788	0,00221
UP/Bent DOD	$2,26 \pm 0,20$	0,93566	0,02365
UP/Bent CET%	$1,69 \pm 0,14$	0,99734	0,00321
UP/ Juta/Bent Nat	$1,13 \pm 0,23$	0,99787	0,18705
UP/Juta/Bent HCl	$2,43 \pm 0,10$	0,99855	0,0243
UP/ Juta/Bent DOD	$2,67 \pm 0,10$	0,93566	0,02365

Tabela 2- Coeficiente de Difusão de Água – Para Tempos Longos

Amostras	$D \times 10^{12} \text{m}^2/\text{s}$	R	SD
Poliéster (puro)	$1,29 \pm 0,11$	0,96852	0,03046
UP/Juta	$1,06 \pm 0,14$	0,94459	0,18316
UP/ Bent Nat	$1,28 \pm 0,09$	0,9787	0,18705
UP/ Bent HCl	$1,20 \pm 0,07$	0,93119	0,13208
UP/Bent DOD	$1,15 \pm 0,05$	0,9582	0,2565
UP/Bent CET	$1,13 \pm 0,14$	0,94541	0,2171
UP/ Juta/Bent Nat	$1,23 \pm 0,16$	0,90519	0,50518
UP/Juta/Bent HCl	$1,039 \pm 0,10$	0,90065	0,429833
UP/ Juta/Bent DOD	$1,05 \pm 0,04$	0,99452	0,03319