

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

MARCOS VINÍCIOS HIROSHI TAGUTI

**CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
POLIURETANA ENRIQUECIDA COM CARBONATO DE CÁLCIO**

DISSERTAÇÃO

CORNÉLIO PROCÓPIO

2015

MARCOS VINÍCIOS HIROSHI TAGUTI

**CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
POLIURETANA ENRIQUECIDA COM CARBONATO DE CÁLCIO**

Dissertação apresentada à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Cornélio Procópio, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Romeu Rony Cavalcante da Costa

CORNÉLIO PROCÓPIO

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

- T128 Taguti, Marcos Vinícios Hiroshi
Caracterização e modelagem do comportamento mecânico de poliuretana enriquecida com carbonato de cálcio / Marcos Vinícios Hiroshi Taguti. – 2015.
93 p. : il. ; 30 cm
- Orientador: Romeu Rony Cavalcante da Costa
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Cornélio Procópio, 2015.
Bibliografia: p. 90-93
1. Biopolímeros. 2. Compostos poliméricos. 3. Simulação (Computadores). Dissertações. I. Taguti, Marcos Vinícios Hiroshi, orient. II. Costa, Romeu Rony Cavalcante da, III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD (22. ed.) 547.7



Título da Dissertação Nº 003:

“Caracterização E Modelagem Do Comportamento Mecânico De Poliuretana Enriquecida Com Carbonato De Cálcio”.

por

Marcos Vinícios Hiroshi Taguti

Orientador: **Prof. Dr. Romeu Rony Cavalcante Da Costa**

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA** – Área de Concentração: **Ciências Mecânicas**, linha de pesquisa: **Caracterização dos Materiais Aplicados em Engenharia**, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Cornélio Procópio, às 08h do dia 11 de maio de 2015. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos professores:

Prof. Dr. Romeu Rony Cavalcante Da Costa
(Orientador – UTFPR-CP)

Profa. Dra. Sandra Mara Domiciano
(Coorientadora -UTFPR-CP)

Prof. Dr. Amauri Bravo Fereda
(UTFPR-CP)

Prof. Dr. Volnei Tita
(USP – São Carlos/SP)

Visto da coordenação:

Prof. Dr. Edson Hideki Koroishi
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
UTFPR Campus Cornélio Procópio

"A folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa."

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Registro aqui meus profundos e sinceros agradecimentos:

Primeiramente a Deus por me proporcionar saúde, determinação e estar sempre iluminando meu caminho.

A minha família por todo amor, apoio e incentivo.

Ao Professor Romeu Rony Cavalcante da Costa pela orientação, todo conhecimento passado a mim e sua paciência.

A Professora Sandra Mara Domiciano pelo auxílio nas correções e sugestões na escrita deste trabalho.

A UFSCAR e ao Professor Rodrigo Bresciani Canto pela permissão na utilização do software ABAQUS.

Ao colega Eduardo Sato pela incessante ajuda nos ensaios e nas simulações.

Ao colega Danilo Montilha pelo ensinamento da técnica de correlação de imagens.

Aos meus colegas de curso e a todos professores do PPGEM.

A todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida durante o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

TAGUTI, Marcos, V. H. **Caracterização e modelagem do comportamento mecânico de poliuretana enriquecida com carbonato de cálcio**. 2015. 88 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procopio, 2015.

Os biopolímeros são vistos atualmente como uma alternativa aos polímeros derivados do petróleo, pois possuem a vantagem de serem obtidos a partir de uma fonte de carbono renovável. Desta forma a poliuretana (PU) derivada de óleo de mamona torna-se uma opção interessante. Porém, para que a mesma seja aplicada em projetos de componentes estruturais é necessário um estudo a respeito de suas propriedades e comportamento mecânico. Neste trabalho se fez uma varredura do comportamento da PU com adição de carbonato de cálcio nas proporções de 0% (polímero puro), 10%, 20% e 30% em massa e foram realizados ensaios monotônicos de tração, compressão e flexão. Para a obtenção dos deslocamentos e cálculo das deformações dos corpos de prova foram utilizados dois extensômetros nos ensaios de tração e para os ensaios de compressão e flexão aplicou-se a técnica de extensometria óptica por correlação de imagens. Através do Método de Elementos Finitos e com os dados obtidos experimentalmente foram realizadas simulações computacionais, aplicando-se o modelo de plasticidade de Drucker-Prager e o modelo de von Mises com efeitos viscoplásticos com o objetivo de verificar a capacidade destes modelos em representar o comportamento mecânico dos materiais estudados. Por fim os resultados computacionais foram comparados com os resultados experimentais e a validação dos modelos foram discutidas, mostrando que o modelo de von Mises com viscoplasticidade apresentou uma melhor simulação do comportamento dos materiais estudados quando comparados com os resultados obtidos pelo modelo de Drucker-Prager para todos os tipos de solicitações e para qualquer teor de carbonato de cálcio.

Palavras-chaves: Biopolímero. Compósito polimérico. Ensaios mecânicos. Extensometria óptica por correlação de imagens. Simulação computacional.

ABSTRACT

TAGUTI, Marcos, V. H. **Characterization and modeling of the mechanical behavior of polyurethane enriched with calcium carbonate**. 2015. 88 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2015.

The biopolymers can be an alternative to petroleum-derived polymers, because they have the advantage of being obtained from a renewable carbon source. In this way the polyurethane (PU) derived from castor oil becomes a strategic option. However, for application in projects of structural components is necessary a study about its properties and mechanical behavior. In this work it made an investigation of the behavior of PU with addition of calcium carbonate in the proportions of 0% (pure polymer), 10%, 20% and 30% by mass were carried out, considering tensile, compressive and flexure monotonic tests. To obtain the displacements and calculation of the strain of the specimens were used two gages in tensile tests and for compressive and flexure tests the technique of optical extensometer by images correlation were used. Based on the Finite Element Method and with the experimentally obtained data were performed computer simulations, applying the model of plasticity of Drucker-Prager and the model of von Mises with viscoplastic effects in order to verify the ability of these models to simulate the mechanical behavior of the studied materials. Finally the computational results were compared to the experimental results and the validation of models was discussed, showing the model of von Mises with viscoplasticity showed a better simulation of the behavior of the materials as compared with the results obtained by the Drucker-Prager model for all types of requests and for any calcium carbonate content.

Keywords: Biopolymer. Polymer composite. Mechanical tests. Optical extensometer by images correlation. Computational simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação de cisalhamento para material Newtoniano, não-Newtoniano e plástico	27
Figura 2 - Modelo de Maxwell com os elementos em série e a deformação a uma solicitação de tensão	29
Figura 3 - Modelo de Voigt (Kelvin) com os elementos em paralelo e a deformação a uma solicitação de tensão	30
Figura 4 - Modelo de Maxwell-Voigt e a deformação a uma solicitação de tensão ...	31
Figura 5 - Superfície de escoamento do modelo de Drucker-Prager	32
Figura 6 - Evolução da superfície de escoamento	33
Figura 7 - Idealização unidimensional do modelo viscoplástico	34
Figura 8 - Esquema representativo dos materiais e métodos empregados no trabalho	37
Figura 9 - Moldes flexíveis em silicone e seus modelos de corpos de prova utilizados na fabricação de: (a) tração; (b) compressão; (c) flexão	40
Figura 10 - Dimensões do corpo de prova de tração [mm]	44
Figura 11 - Posicionamento dos extensômetro para determinação do coeficiente de Poisson	45
Figura 12 - Dimensões do corpo de prova de compressão [mm]	45
Figura 13 - Dimensões do corpo de prova de flexão [mm]	46
Figura 14 - Montagem do dispositivo de flexão	47
Figura 15 - Posição das marcações utilizadas na análise de correlação de imagens nos ensaios de: (a) compressão; (b) flexão	48
Figura 16 - Malha e geometria utilizada na simulação de tração com as devidas condições de contorno	52
Figura 17 - Malha e geometria utilizada na simulação de compressão com as devidas condições de contorno	53
Figura 18 - Geometria utilizada na simulação de flexão com as devidas condições de contorno	55
Figura 19 - Comparação dos diagramas tensão-deformação de engenharia e verdadeira sob tração	57
Figura 20 - Ajuste linear para obtenção do módulo de elasticidade	58
Figura 21 - Comparação entre a tensão de engenharia e tensões verdadeiras	60

Figura 22 - Curva deformação transversal verdadeira versus deformação longitudinal verdadeira para cálculo do coeficiente de Poisson em tração para: (a) poliuretana pura; (b) compósito com 10% de carbonato de cálcio; (c) compósito com 20% de carbonato de cálcio e (d) compósito com 30% de carbonato de cálcio.....	61
Figura 23 - Diagrama tensão-deformação verdadeira sob tração para poliuretana pura e compósitos.....	62
Figura 24 - Variação do limite de resistência à tração e sua respectiva deformação em relação a porcentagem de carbonato de cálcio.....	63
Figura 25 - Variação do módulo de elasticidade à tração e do coeficiente de Poisson em relação a porcentagem de carbonato de cálcio.....	64
Figura 26 - Diagrama tensão-deformação de engenharia sob compressão para poliuretana pura e compósitos.....	65
Figura 27 - Variação do deslocamento das marcações nos corpos de prova sujeitos à compressão através da análise por correlação de imagens.....	66
Figura 28 - (a) Diagrama tensão-deformação verdadeira sob compressão para poliuretana pura e compósitos; (b) - Comparação entre o diagrama tensão-deformação de engenharia e verdadeira sob compressão.....	67
Figura 29 - (a) distribuição da deformação em um corpo sob compressão; (b) comparação entre o deslocamento do travessão da máquina de ensaio <i>versus</i> extensometria óptica por correlação de imagens para ensaio de compressão.....	68
Figura 30 - (a) comparação entre diâmetro teórico <i>versus</i> diâmetro pela correlação de imagens; (b) diagrama tensão verdadeira <i>versus</i> tempo.....	70
Figura 31 - Curva deformação transversal verdadeira versus deformação longitudinal verdadeira para cálculo do coeficiente de Poisson em compressão para: (a) poliuretana pura; (b) compósito com 10% de carbonato de cálcio; (c) compósito com 20% de carbonato de cálcio e (d) compósito com 30% de carbonato de cálcio.....	71
Figura 32 - Comparação entre os diagramas tensão-deformação verdadeiras sob compressão obtidas pelo deslocamento do travessão da máquina de ensaios e pelas análises da extensometria óptica por correlação de imagens.....	72
Figura 33 - Diagrama força-deslocamento sob flexão.....	74
Figura 34 - Diagrama tensão-deformação sob flexão para poliuretana pura e compósitos.....	76
Figura 35 - Comparação entre o deslocamento da máquina de ensaio x correlação de imagens para ensaio de flexão.....	77

Figura 36 - (a) deslocamento do corpo de prova no ensaio de flexão, (b) deslocamento das marcações dos apoios do corpo de prova de flexão através da correlação de imagens	78
Figura 37 - Resultados das simulações dos ensaios de tração para: (a) poliuretana pura; (b) compósito com 10% de carbonato de cálcio; (c) compósito com 20% de carbonato de cálcio e (d) compósito com 30% de carbonato de cálcio.....	82
Figura 38 - Resultados das simulações dos ensaios de compressão para: (a) poliuretana pura; (b) compósito com 10% de carbonato de cálcio; (c) compósito com 20% de carbonato de cálcio e (d) compósito com 30% de carbonato de cálcio.....	84
Figura 39 - Resultados das simulações dos ensaios de flexão para: (a) poliuretana pura; (b) compósito com 10% de carbonato de cálcio; (c) compósito com 20% de carbonato de cálcio e (d) compósito com 30% de carbonato de cálcio.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos corpos de prova	42
Tabela 2 - Valores médios das propriedades obtidas nos ensaios de tração para poliuretana pura	61
Tabela 3 - Valores médios das propriedades obtidas nos ensaios de tração para os compósitos.	62
Tabela 4 - Valores médios das propriedades obtidas nos ensaios de compressão. .	67
Tabela 5- Comparação entre as diferenças médias relativas das propriedades obtidas nos ensaios de compressão através do deslocamento do travessão da máquina de ensaios e pela extensometria por correlação de imagens.....	73
Tabela 6 - Valores médios das propriedades obtidas nos ensaios de flexão.....	76
Tabela 7 - Valores médios obtidos pela extensometria óptica por correlação de imagens para ensaio de flexão.....	78
Tabela 8 - Parâmetros do modelo de Drucker-Prager.....	80
Tabela 9 - Parâmetro "f" do modelo viscoplástico	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

Cp - corpo de prova

EVA - Espuma Vinílica Acetinada

MDI - Difenilmetano Diisocianato

MEF - Método de Elementos Finitos

PMMA - Polimetil-metacrilato

PU - Poliuretana

$CaCO_3$ - Carbonato de Cálcio

PU/0CaCO₃ - poliuretana pura

PU/10CaCO₃ - poliuretana com adição de 10% de carbonato de cálcio em massa

PU/20CaCO₃ - poliuretana com adição de 20% de carbonato de cálcio em massa

PU/30CaCO₃ - poliuretana com adição de 30% de carbonato de cálcio em massa

LISTA DE SÍMBOLOS

σ_{eng} - tensão de engenharia

ε_{eng} - deformação de engenharia

$\dot{\varepsilon}$ - taxa de deformação

σ_v - tensão verdadeira

ε_v - deformação verdadeira

η - viscosidade

τ_{cis} - tensão de cisalhamento

$\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento

E - módulo de elasticidade ou módulo de Young

F - carga aplicada

A_0 - área da seção transversal inicial

A - área da seção transversal instantânea

w_i - largura instantânea

t_i - espessura instantânea

ν - coeficiente de Poisson

h_0 - comprimento inicial do corpo de prova;

Δh - variação do comprimento do corpo de prova.

D_0 - diâmetro inicial do corpo de prova;

D - diâmetro instantâneo do corpo de prova;

$\varepsilon_{long}^{c,v}$ - deformação longitudinal verdadeira sob compressão

$\varepsilon_{transv}^{c,v}$ - deformação transversal verdadeira sob compressão

σ_{verd}^c - tensão verdadeira sob compressão

σ^f - tensão devido à flexão

E^f - módulo de Elasticidade transversal devido à flexão

I - momento de inércia do corpo de prova.

ψ - ângulo de dilatação do material

β - ângulo de atrito interno do material

d - coesão do material

E^t - módulo de Elasticidade instantâneo

ε_p - deformação plástica

ε_t - deformação verdadeira total

σ_{av} - tensão verdadeira atuante no regime plástico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 TEMA.....	17
1.2 PROBLEMAS	17
1.3 HIPÓTESES	18
1.4 OBJETIVOS.....	18
1.4.1 Objetivo Geral.....	18
1.4.2 Objetivos Específicos	18
1.5 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO.....	19
1.6 DELIMITAÇÃO DO ESTUDO	19
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 BIOPOLÍMEROS	21
2.2 APLICAÇÃO DA POLIURETANA.....	22
2.3 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS	25
2.4 MODELOS MECÂNICOS	28
2.4.1 Modelo viscoelástico de Maxwell.....	28
2.4.2 Modelo viscoelástico de Voigt (Kelvin)	29
2.4.3 Modelo viscoelástico de Maxwell-Voigt	30
2.4.4 Modelo de Drucker-Prager	31
2.4.5 Modelo de von Mises com viscoplasticidade.....	33
2.5 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE POLÍMEROS	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 MATERIAIS	38
3.2 MÉTODOS.....	39
3.2.1 Fabricação dos moldes e corpos de prova.....	39
3.2.2 Ensaio monotônicos	42

3.2.3	Extensometria óptica por correlação de imagens.....	47
3.2.4	Análise computacional.....	49
4.	RESULTADOS	56
4.1	RESULTADOS DOS ENSAIOS MONOTÔNICOS	56
4.1.1	Resultados dos ensaios de tração.....	56
4.1.2	Resultados dos ensaios de compressão	64
4.1.3	Resultados dos ensaios de flexão	73
4.2	RESULTADO DAS SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS.....	79
4.2.1	Parâmetros dos modelos.....	79
4.2.2	Resultados das simulações de tração	81
4.2.3	Resultados das simulações de compressão.....	83
4.2.4	Resultados das simulações de flexão	85
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	87
5.1	CONCLUSÕES.....	87
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
	REFERÊNCIAS.....	90

1. INTRODUÇÃO

Atualmente os polímeros vêm substituindo os materiais convencionais em diversas aplicações devido às suas propriedades físicas, químicas e principalmente seu baixo custo de fabricação. Porém seu uso indiscriminado e descarte de forma inadequada vêm causando graves problemas ambientais. Diante deste cenário houve um grande aumento no desenvolvimento de novos materiais poliméricos, sintetizados a partir de matérias primas renováveis, que beneficiam não só o meio ambiente, mas também a sociedade.

Desta forma surgem como opção os biopolímeros, que são polímeros formados a partir de uma fonte de carbono renovável. Como exemplo podemos citar o milho, cana-de-açúcar, celulose, quintina entre outras (BRITO et al., 2011), bem como a poliuretana (PU) derivada do óleo de mamona (*Ricinus communis*). Este biopolímero foi desenvolvido e vem sendo estudado desde 1984 pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) do Instituto de Química de São Carlos da USP. O mesmo caracteriza-se por ser biodegradável, não poluente e derivado de biomassa (AZEVEDO et al., 2009).

A matéria prima utilizada na produção deste polímero, o óleo de mamona (óleo de rícino), está disponível em grande quantidade na natureza, possui um baixo custo de cultivo e é renovável (HABLOT et al., 2008).

A poliuretana possui importante aplicação como matriz polimérica na formação de materiais compósitos. Os compósitos são definidos como sendo materiais formados por dois ou mais materiais que exibem uma combinação de propriedades, que podem ser mais vantajosas que as propriedades individuais de cada componente (CALLISTER, 2007).

Neste trabalho a poliuretana derivada do óleo de mamona foi enriquecida com carbonato de cálcio, mineral de baixo custo, em diferentes proporções em massa. Desta forma buscou-se a diminuição do custo total da mistura e melhora das propriedades mecânicas do compósito.

Para que a poliuretana adicionada com carbonato de cálcio possa ser utilizada como um produto de forma segura e confiável, faz-se necessário a realização de um estudo referente ao seu comportamento e propriedades mecânicas. Portanto, a presente dissertação visa apresentar a caracterização

mecânica do compósito através de ensaios monotônicos de tração, compressão e flexão. Os corpos de prova de tração foram instrumentados com um extensômetro eletrônico do tipo garra longitudinal e um transversal enquanto que para os ensaios de compressão e flexão utilizou-se a técnica de extensometria óptica por correlação de imagem. Os resultados encontrados experimentalmente serviram de parâmetros para calibrar modelos matemáticos que foram utilizados na modelagem do comportamento mecânico do referido material via Método dos Elementos Finitos (MEF) utilizando um software de análise computacional (ABAQUS®). Por fim os resultados computacionais foram comparados com os resultados experimentais.

1.1 TEMA

Caracterização das propriedades e do comportamento mecânico da poliuretana derivada do óleo da mamona adicionada com diferentes proporções em massa de carbonato de cálcio.

1.2 PROBLEMAS

As propriedades mecânicas da poliuretana podem ser modificadas com a adição de carbonato de cálcio após a homogeneização e cura do biopolímero. A homogeneização da mistura é dificultada pelo aumento da proporção de carga de carbonato de cálcio, podendo resultar em uma mistura com elevado número de bolhas de ar em sua superfície e em seu interior assim como partículas de carbonato de cálcio não dissolvido em sua estrutura interna, fatores estes que podem comprometer o tensor constitutivo e valores de resistência do material.

É necessário também conhecer as propriedades e o comportamento mecânico da mistura para que esta possa ser utilizada em diversas aplicações com segurança e confiabilidade.

1.3 HIPÓTESES

O processo de manipulação e homogeneização da mistura deverá ser realizado em ambiente controlado (temperatura e umidade relativa do ar). Umidade relativa do ar muito elevada promove um aumento excessivo na formação de bolhas (FERNEDA, 2006; COSTA, 2007) e é absorvida pelo carbonato de cálcio, dificultando sua dissolução completa na poliuretana.

A adição de carbonato de cálcio pode prejudicar ou melhorar algumas propriedades do material, portanto, é necessário investigar o efeito dessa adição nas propriedades finais da mistura.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste projeto de pesquisa é o levantamento das propriedades mecânicas da poliuretana pura e dos compósitos obtidos a partir da adição de carbonato de cálcio e posterior validação dos resultados através da comparação com a análise computacional via Método de Elementos Finitos.

1.4.2 Objetivos Específicos

O trabalho foi dividido nas seguintes etapas que representam os objetivos específicos:

- Utilizar a tecnologia de moldes flexíveis em silicone para fabricar os corpos de prova (Cp) de poliuretana com adição de carbonato de cálcio em diferentes proporções em massa (0, 10, 20 e 30%);
- Realizar os ensaios experimentais quase-estáticos monotônicos de tração auxiliados com extensômetros eletrônicos;
- Realizar os ensaios experimentais quase-estáticos monotônicos de compressão e flexão utilizando a extensometria óptica por correlação de

imagens e comparar os dados obtidos com os valores fornecidos pelo travessão da máquina de ensaios;

- Pesquisar em literatura específica modelos aplicados ao comportamento mecânico de polímeros e selecionar modelos que serão avaliados;
- Analisar via MEF o desempenho dos modelos selecionados. Identificar parâmetros dos modelos com base nos ensaios experimentais.
- Comparar os resultados computacionais com os resultados experimentais.

1.5 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO

Do ponto de vista ambiental, o biopolímero derivado do óleo de mamona tem se mostrado promissor na substituição dos polímeros derivados do petróleo. A matéria prima deste biopolímero é um material renovável e natural. Devido à sua estrutura molecular, a poliuretana estudada é susceptível ao ataque de microorganismos, o que lhe confere a característica de polímero biodegradável (CANGEMI et al., 2008).

É evidente o potencial e versatilidade deste biopolímero, que possui diversas aplicações. Para que o mesmo seja capaz de ser utilizado em projetos de componentes capazes de suportar esforços mecânicos sem que haja falha ou ruptura em serviço, o mesmo deve ser caracterizado mecanicamente a fim de se levantar suas propriedades.

Diante dos fatos abordados e a capacidade de prever o comportamento mecânico da mistura da poliuretana com carbonato de cálcio, o pesquisador se sentiu motivado para a realização desta pesquisa.

1.6 DELIMITAÇÃO DO ESTUDO

O presente trabalho está pautado na análise das propriedades e comportamento mecânico do biopolímero derivado do óleo de mamona com adição

de carbonato de cálcio através de ensaios experimentais e posterior comparação com a simulação computacional. Considerações a respeito da síntese do polímero, propriedades de biocompatibilidade e biodegradabilidade, aplicações, entre outros, são aqui citadas neste trabalho com a finalidade de embasamento teórico da pesquisa e motivação por parte do pesquisador.

A utilização da extensometria óptica por correlação de imagens se restringiu apenas em sua aplicação como ferramenta de medição do campo dos deslocamentos e não foram realizadas abordagens a respeito do desenvolvimento do sistema de aquisição de imagens, por não ser o foco deste trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOPOLÍMEROS

O crescimento do uso de polímeros é estimulado pelas mesmas vantagens que estes apresentam na substituição de outros tipos de materiais. O desenvolvimento e estudos referentes a estes materiais vêm sendo influenciados pela atual preocupação com a preservação ambiental e pela poluição causada pelo descarte inadequado dos polímeros derivados do petróleo.

Em trabalho realizado por Tabone et al. (2010) alguns polímeros foram comparados entre si utilizando-se a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), ferramenta capaz de quantificar os danos e impactos ambientais oriundos da produção, uso e descarte de um determinado material, utilizando-se como base os princípios de projetos sustentáveis como os "12 Princípios da Química Verde" e os "12 Princípios da Engenharia Verde". Foram utilizados doze polímeros, entre eles sete derivados do petróleo, quatro biopolímeros e um híbrido formado por uma matéria-prima de combustível fóssil e outra biológica. O estudo mostrou que os biopolímeros respeitam vários princípios, como o uso de recursos renováveis e regionais, baixas emissões de substâncias cancerígenas e baixos níveis de emissões de partículas.

Diversas matérias-primas vêm sendo utilizadas na síntese dos biopolímeros, como o milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outros (BRITO et al., 2011). Um dos biopolímeros mais conhecidos e estudados atualmente é a poliuretana, que pode ser obtida a partir de diversas fontes de matérias-primas renováveis. Na literatura podem ser encontrados diversos trabalhos e estudos a respeito da aplicação deste polímero derivado dos mais diversos tipos de matérias-primas, como, por exemplo, o óleo de mamona (FERNEDA, 2006; COSTA, 2007), resíduos liquefeitos de bambu (GAO et al., 2010), farinha de soja (MU et al., 2011), óleo de canola (KONG; LIU; CURTIS, 2011), óleo de tungue (SILVA et al., 2013), óleo de amendoim, milho, soja, linhaça (GARRISON; KESSLER; LAROCK, 2014).

Por sua versatilidade em diversas aplicações e pelas suas características, como a biodegradabilidade e por derivar de matéria-prima renovável, a poliuretana derivada do óleo de mamona vem atraindo a atenção de diversos pesquisadores e grupos de pesquisa. Este polímero foi desenvolvido pelo Grupo de Química Analítica

e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos da USP, liderados pelo professor Gilberto Orivaldo Chierice. O material apresenta a patente PI 0006544 referente ao “Poliuretano Biocompatível Derivado de Óleo de Vegetal e Processo de Obtenção do Poliuretano”.

O uso dos biopolímeros atualmente é bem visto já que possuem vantagens como a preservação dos recursos petroquímicos. Esses materiais são oriundos de matérias-primas renováveis e são biodegradáveis, porém ainda há muito que se estudar sobre estes materiais.

2.2 APLICAÇÃO DA POLIURETANA

Uma das principais características da poliuretana, que lhe confere objeto de estudo de diversos pesquisadores, é a sua capacidade de se combinar com fibras e cargas naturais e formar compósitos com propriedades e características melhoradas. Estes compósitos de poliuretana são estudados em forma de filmes, películas, espuma, elastômero e na forma rígida.

Bai, Khakhar, Nadkarni (1997) realizaram o estudo da poliuretana adicionada com poliestireno em diferentes proporções. O estudo mostrou que as propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento, módulo de elasticidade, resistência ao desgaste, resistência ao rasgo e dureza Shore tipo A) mostraram melhoras significativas com a adição de 25% em peso de estireno.

A poliuretana derivada do óleo de mamona, que é o objeto de estudo da presente dissertação, foi estudada por Costa (2007) através de ensaios mecânicos de tração, compressão, flexão (monotônicos e cíclicos) e análise dinâmico-mecânica. O pesquisador comparou os resultados obtidos com modelos de plastificação via MEF e obteve resultados satisfatórios para os ensaios de tração monotônicos, com erro de 0,61% até o limite do "softening", e de compressão monotônica, com erro de 1,5%.

Um elastômero de poliuretana obtido através da mistura de óleo de mamona com glicerol foi submetido a ensaio de tração e verificou-se que a resistência à tração e o módulo de elasticidade da poliuretana aumentou com a diminuição da taxa de glicerol aplicada. (TERAMOTO et al., 2010).

No trabalho de Sheikh et al. (2010) foi estudado uma forma de fabricação de nanofibras de poliuretano contendo nanopartículas de cobre. O estudo mostrou que a mistura possui um bom efeito bactericida, podendo ser utilizado como membranas de filtro de água com boas propriedades antimicrobianas.

Filmes a base de compósito de poliuretana derivada do óleo de mamona com adição de fosfato de zircônio- α foram sintetizados por método de moldagem em solução e caracterizados mecanicamente por testes de tração. Ma et al. (2010) concluíram que houve um aumento considerável da resistência à tração do compósito em relação à poliuretana pura e, portanto, dependendo do tipo de aplicação o fosfato de zircônio- α torna-se um material de carga interessante quando combinado com a poliuretana a base de óleo de mamona.

Foi estudado por Choi et al. (2011) as propriedades da mistura de poliuretana/líquido a base de uréia, em forma de películas, para ser empregado como material para curativos. O estudo mostrou que a resistência à tração da película aumentou e a taxa de absorção de água diminuiu. Os pesquisadores observaram que estes curativos ofereceram um ambiente úmido adequado para evitar a formação de crosta e desidratação da ferida e, assim, tornando a mistura poliuretana/líquido a base de uréia um grande potencial como material para curativos de feridas.

Espuma rígida de poliuretano derivado de farinha de soja foi caracterizada térmica e mecanicamente e apresentou melhores propriedades em relação ao poliuretano sintetizado a partir de proteína isolada de soja. A espuma de PU preparada com farinha de soja mostrou alto limite de resistência à compressão, baixa condutividade térmica e uma melhor estabilidade dimensional. Devido à abundância mundial e baixo custo da soja, poliuretano derivado de farinha de soja pode ser considerado como uma alternativa aos poliuretanos convencionais (MU et al., 2011).

O compósito poliuretana/fosfato de zircônio- α foi estudado por Ma et al. (2011) na forma de filmes e os resultados mostraram que este possui boa capacidade de se misturar e que, em ensaio de tração, a adição de fosfato de zircônio- α em até 0,6% em peso aumenta significativamente o limite de resistência à tração. Valores de adição acima de 0,6% causam um excesso de material de enchimento na matriz polimérica e há uma diminuição da resistência mecânica dos filmes do compósito.

Wang et al. (2012) estudaram o compósito poliuretana/nanotubos de carbono e verificaram que com o aumento da proporção da carga, o módulo de elasticidade é aumentada e a estabilidade térmica é melhorada. No mesmo estudo os autores mostraram a eficiência da fabricação do compósito poliuretana/nanotubos de carbono através de secagem por pulverização.

Espuma de poliuretana viscoelástica a base de óleo de tungue e reforçada com casca de arroz foi preparada e estudada por Silva et al. (2013). O trabalho mostrou que a densidade das espumas variou de acordo com a posição da amostra em relação à direção de crescimento da espuma e da concentração da carga. O módulo de compressão, resistência à compressão e o módulo de armazenamento da espuma aumentaram com o aumento da densidade da espuma. Porém, esses valores das propriedades da espuma diminuem à medida que se aumenta a concentração de casca de arroz.

O biopolímero derivado do óleo de mamona pode também ser utilizado como matriz polimérica de compósitos. A poliuretana foi misturada com fibras de coco em proporção de 30% em peso e mostrou excelente adesão na interface matriz/fibra através de imagens por microscopia eletrônica de varredura (RAMIRES; OLIVEIRA; FROLLINI, 2013).

É visível a gama de aplicação da poliuretana, o que tem atraído a atenção de diversos pesquisadores. A poliuretana é hoje vista como um dos mais estratégicos materiais poliméricos aplicados na indústria, podendo ser utilizado como adesivos, revestimentos, em construções, aplicações eletrônicas, entre outras. Na utilização como matriz polimérica, ainda é necessário estudos mais avançados para a compreensão das interações interfaciais entre nanopartículas e a matriz, isto irá ajudar a estabelecer a estrutura das propriedades para novos materiais nanoestruturados (GAO et al., 2011). Portanto, além das pesquisas já citadas, neste trabalho estudou-se a poliuretana derivada do óleo de mamona como matriz polimérica de compósitos com carga de carbonato de cálcio e foi realizada uma análise comparativa das propriedades mecânicas de tração, compressão e flexão em relação à porcentagem de adição do mineral na mistura.

2.3 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

Os polímeros são amplamente utilizados nas mais diversas aplicações devido, principalmente, ao seu vantajoso custo/benefício relacionados às suas propriedades mecânicas. Por isso, torna-se fundamental um estudo mais aprofundado a respeito das propriedades e comportamento mecânico destes materiais. Pequenas modificações na estrutura dos polímeros, com o objetivo de se conseguir alguma propriedade desejada, podem afetar outras propriedades de maneira negativa. Além da composição química, fatores estruturais e variáveis externas (ambientais) exercem grande influência sobre as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos (NIELSEN; LANDEL, 1994).

Comparados com outros tipos de materiais, como os metais e cerâmicas, o comportamento dos polímeros é mais difícil de ser descrito pois são fortemente dependentes da temperatura e do tempo em que são submetidos. (NIELSEN; LANDEL, 1994; MEYERS; CHAWLA, 2009).

De acordo com Baer (1964) o comportamento mecânico dos polímeros é descrito em termos de dois tipos de materiais, o sólido elástico e o líquido viscoso; esta característica recebe o nome de viscoelasticidade. No sólido elástico ideal as relações entre tensão e deformação são independentes da taxa a qual o material é deformado:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \neq f(t) \quad (1)$$

ou seja, a tensão (σ) é proporcional à deformação (ε) e independente do tempo e a constante de proporcionalidade é o módulo de elasticidade ou módulo de Young (E). Já o líquido viscoso ideal é caracterizado pela proporcionalidade entre a tensão e a taxa de deformação:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \cdot \dot{\varepsilon} \quad (2)$$

onde a viscosidade (η) é a constante de proporcionalidade e $\dot{\varepsilon}$ é a taxa de deformação.

Sendo assim, em um material viscoelástico, a tensão pode ser descrita como sendo uma função da deformação e do tempo:

$$\sigma = f(\varepsilon, t) \quad (3)$$

A viscosidade pode ser considerada uma propriedade que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento. Esta propriedade resulta em uma perda de energia por atrito, que irá se dissipar na forma de calor (MEYERS; CHAWLA, 2009).

Para líquidos simples, a relação entre tensão de cisalhamento (τ_{cis}) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é descrita como:

$$\tau_{cis} = \eta \dot{\gamma} \quad (4)$$

onde a taxa de cisalhamento é:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (5)$$

Se a viscosidade de um material não se altera com a taxa de deformação, então é chamado de material Newtoniano e a sua viscosidade é chamada de viscosidade Newtoniana (BAER, 1964). Caso contrário, quando a tensão não é diretamente proporcional à taxa de deformação, o material é chamado de material não-Newtoniano e sua curva de resposta é não-linear. E para materiais que apresentam uma resposta de tensão independente da taxa de deformação, temos um material plástico (Figura 1).

Para os materiais com curva não-linear temos:

$$\tau_{cis} = \eta \dot{\gamma}^n \quad (6)$$

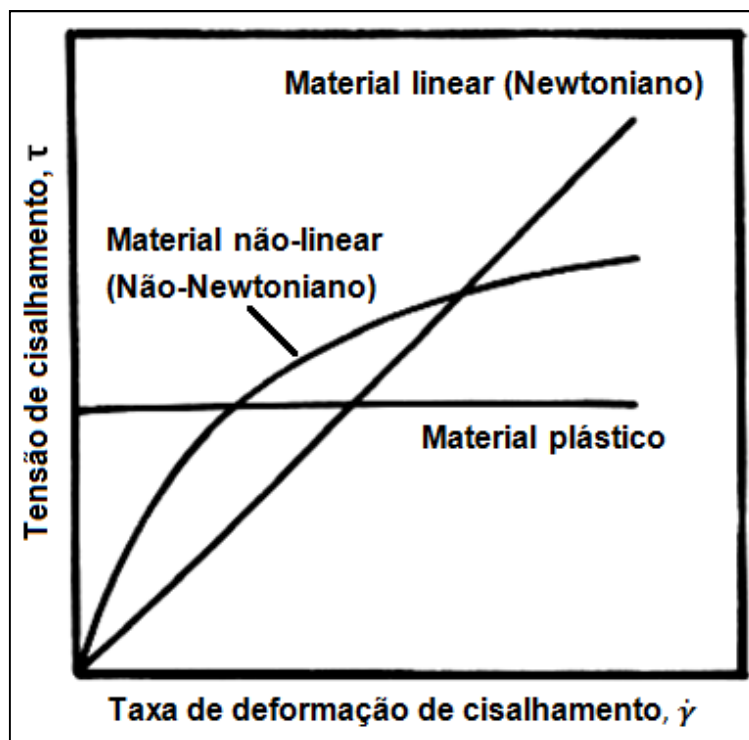


Figura 1 - Curva tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação de cisalhamento para material Newtoniano, não-Newtoniano e plástico
 Fonte: Meyers e Chawla (2009)

A dependência das propriedades mecânicas dos polímeros com o tempo pode ser observada (CANEVAROLO JR., 2006):

- em um ensaio de fluência, quando é aplicada uma tensão constante em um corpo de prova e a deformação é registrada em função do tempo. As moléculas escoam umas sobre as outras devido à sua mobilidade natural e há um aumento contínuo da deformação com o tempo;
- no ensaio de relaxação de tensão, quando uma deformação é gerada instantaneamente na amostra e mantida constante durante todo o ensaio. A tensão gerada pela amostra é registrada com o tempo. A tensão necessária para manter a deformação constante diminui com o tempo devido à relaxação individual das moléculas.

Para descrever a relaxação de tensão o modelo de Maxwell é mais apropriado enquanto que para a fluência o modelo de Voigt é mais adequado (BAER, 1964), estes modelos serão apresentados posteriormente.

2.4 MODELOS MECÂNICOS

O comportamento mecânico dos polímeros pode ser reproduzido fisicamente através de modelos matemáticos. A viscoelasticidade linear pode ser representada por um sistema de mola (componente elástico) e amortecedor (componente viscoso). O componente elástico é descrito em termos da lei de Hooke, ou seja, a deformação é diretamente proporcional à tensão aplicada. O comportamento elástico ideal é descrito pela Equação (1). O componente viscoso é descrito em termos da lei de Newton, onde a tensão é diretamente proporcional à taxa de deformação e descrita pela Equação (2).

A energia necessária para que ocorra uma deformação nas ligações entre os átomos da cadeia polimérica está relacionada com o módulo de elasticidade do material E , ou seja, quanto mais rígido o material maior o valor de E . Já a viscosidade η está relacionada com o atrito gerado entre as moléculas durante a deformação e quanto maior o atrito maior será o valor de η . A seguir serão discutidos alguns dos modelos clássicos (CANEVAROLO JR., 2006).

2.4.1 Modelo viscoelástico de Maxwell

O modelo de Maxwell é representado por uma associação em série de uma mola e um amortecedor (Figura 2). De acordo com este modelo, ao se aplicar uma tensão constante durante certo intervalo de tempo, a resposta será uma deformação que é dependente da parcela elástica representada pela mola e da viscosidade η do amortecedor.

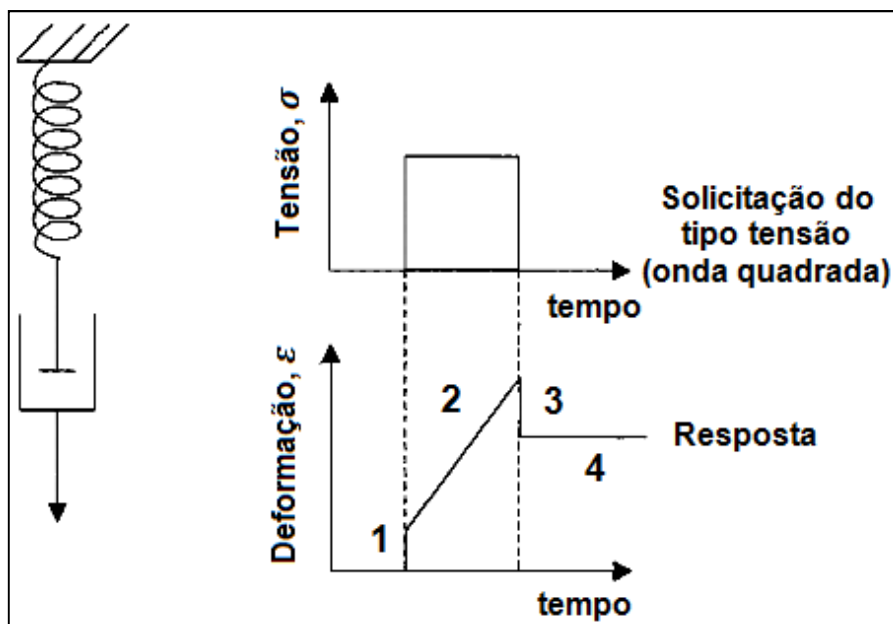


Figura 2 - Modelo de Maxwell com os elementos em série e a deformação a uma solicitação de tensão
 Fonte: Canevarolo Jr. (2006)

O diagrama deformação *versus* tempo é composto pelo comportamento individual de cada componente. A parte 1 é referente à deformação elástica instantânea da mola, a parte 2 é referente à deformação plástica dependente do tempo do amortecedor, a parte 3 refere-se à recuperação elástica instantânea total da mola e a parte 4 refere-se à deformação plástica residual do amortecedor.

2.4.2 Modelo viscoelástico de Voigt (Kelvin)

O modelo proposto por Voigt, conhecido também como modelo de Kelvin, é composto por uma mola e um amortecedor associados em paralelo. Ao se aplicar uma tensão constante durante certo intervalo de tempo, obtém-se uma resposta de acordo com a Figura 3.

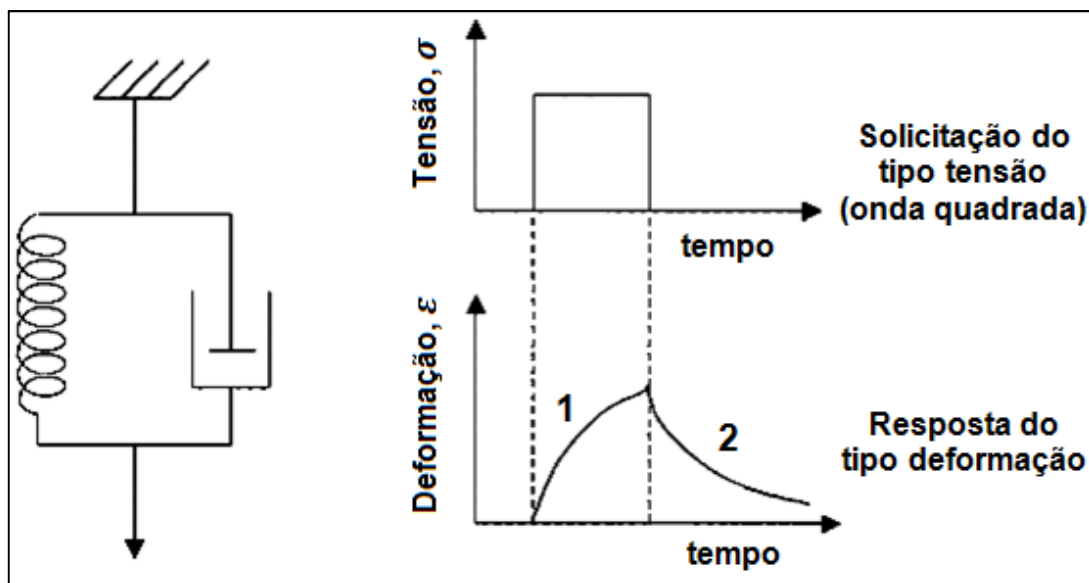


Figura 3 - Modelo de Voigt (Kelvin) com os elementos em paralelo e a deformação a uma solicitação de tensão
 Fonte: Canevarolo Jr. (2006)

O diagrama deformação *versus* tempo é função da ação conjunta da mola e do amortecedor. A parte 1 do diagrama representa a deformação elástica retardada por uma componente viscosa e a parte 2 representa a recuperação elástica retardada pela mesma componente viscosa anterior.

2.4.3 Modelo viscoelástico de Maxwell-Voigt

Este modelo é composto pelos modelos de Maxwell e de Voigt associados em série (Figura 4). Os modelos analisados separadamente não representam bem todos os casos de comportamento real dos viscoelásticos, desta forma, sugeriu-se a associação dos dois modelos.

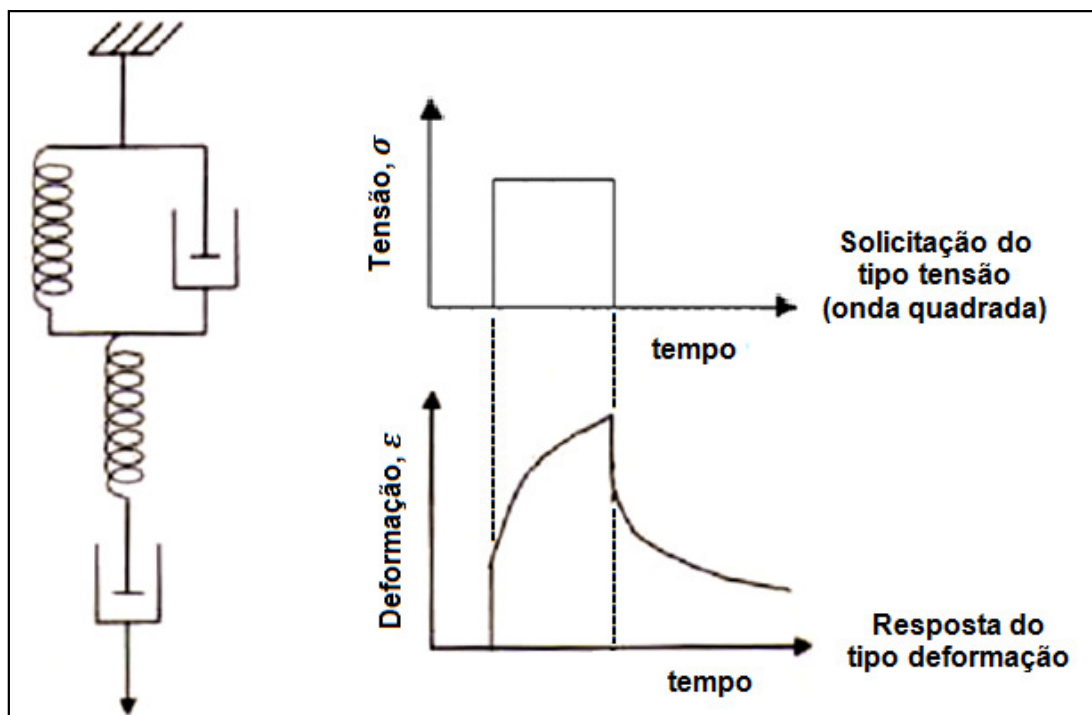


Figura 4 - Modelo de Maxwell-Voigt e a deformação a uma solicitação de tensão
 Fonte: Canevarolo Jr. (2006).

O diagrama deformação *versus* tempo é composto em função de um elemento individual ou da ação combinada de dois elementos. Neste modelo, é considerada a existência de uma resposta elástica instantânea e uma deformação plástica residual, portanto, o comportamento mecânico do material pode ser previsto com mais exatidão.

2.4.4 Modelo de Drucker-Prager

De acordo com Hibbitt, Karlsson, Sorensen (2012) o modelo de Drucker-Prager pode ser utilizado para modelar materiais granulares, como solos e rochas, e para materiais que apresentam tensão de escoamento sob compressão maior que sob tração. Em trabalhos recentes é possível observar que este modelo vem mostrando eficiência na modelagem do comportamento de materiais poliméricos e compósitos que possuem níveis de escoamento significativamente diferentes quando sofrem solicitação de tração e compressão (GOLDBERG; ROBERTS; GILAT, 2003; EPEE et al. 2011).

O software ABAQUS® possui este modelo implementado e permite ao material apresentar o fenômeno de hardening (endurecimento) ou softening

(amolecimento) de forma isotrópica, além da possibilidade de ser utilizado juntamente com o modelo elástico, o que lhe confere a característica de um modelo elastoplástico.

O comportamento plástico dos materiais é caracterizado em função de três conceitos (BAER, 1964):

- critério de escoamento: define um estado de tensão para a qual as deformações plásticas ocorram, ou seja, define um limite para as deformações elásticas.
- lei de fluxo: aplica-se quando o material alcança a região plástica, diz respeito à relação entre tensão e deformação na região plástica.
- lei de endurecimento: define o estado de tensão após o escoamento para as deformações plásticas adicionais.

No software ABAQUS® (HIBBITT; KARLSSON; SORENSEN, 2012) o critério de escoamento do modelo de Drucker-Prager é definido por uma superfície de escoamento linear formado por uma reta que pode ser ajustada de acordo com os valores obtidos através dos ensaios, Figura 5. A reta é gerada no plano dos invariantes de tensão p - t (tensão hidrostática *versus* tensão desviadora) e intercepta o eixo das ordenadas em d (coesão do material) com inclinação β (ângulo de atrito interno do material).

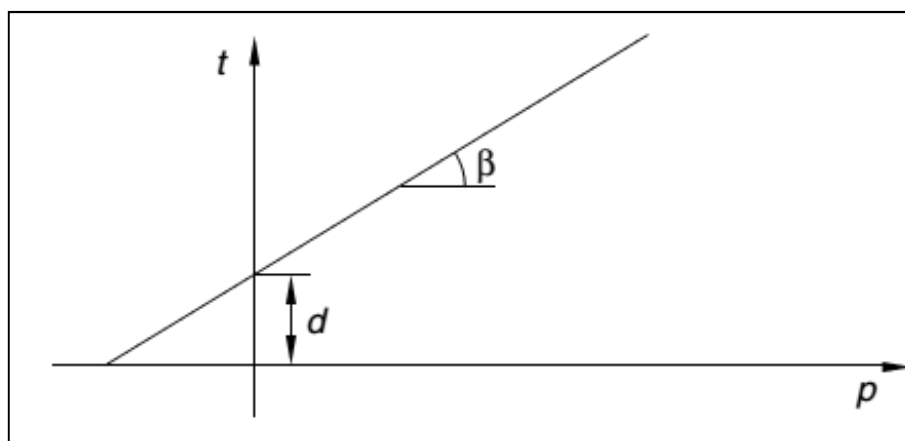


Figura 5 - Superfície de escoamento do modelo de Drucker-Prager
 Fonte: Hibbitt, Karlsson, Sorensen (2012).

A superfície de escoamento é definida como:

$$F = t - p \cdot \operatorname{tg}(\beta) - d = 0 \quad (7)$$

Outro parâmetro importante é o ângulo de dilatação ψ gerado pela mudança volumétrica do material devido à evolução das deformações plásticas. Caso o ângulo de dilatação seja igual à zero ($\psi=0$) o material é não dilatante, caso seja igual ao ângulo de atrito interno do material ($\psi = \beta$) diz-se que o fluxo é do tipo associado e caso contrário ($\psi \neq \beta$) o fluxo é não associado, ou seja, o fluxo não é normal em relação à reta da superfície de escoamento (Figura 6).

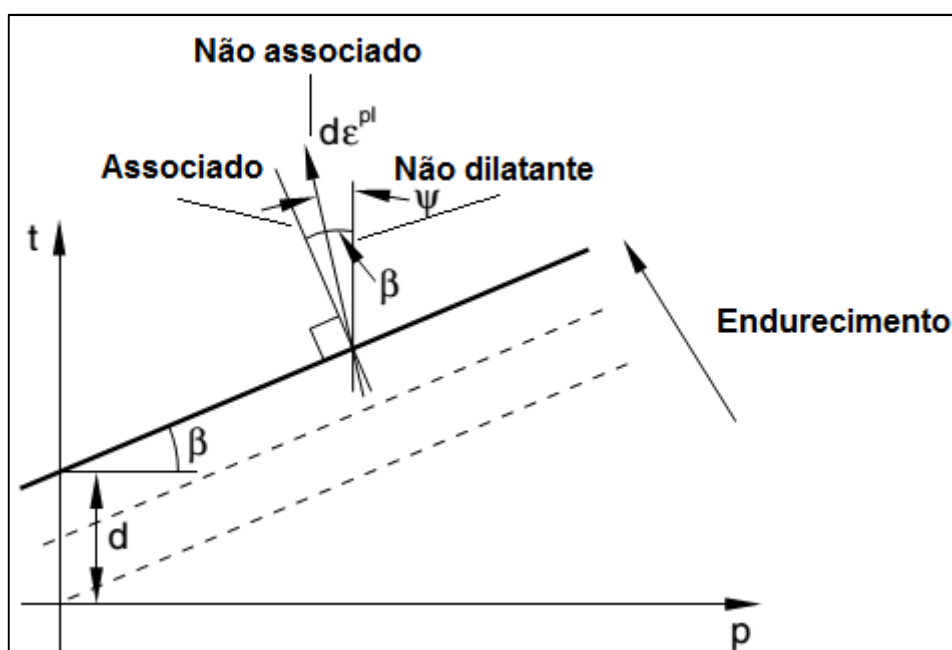


Figura 6 - Evolução da superfície de escoamento
 Fonte: Adaptado de Hibbitt, Karlsson, Sorensen (2012).

Para a lei de endurecimento no software ABAQUS® é possível definir o comportamento do hardening por meio da seleção de alguns pontos dentro da região de plastificação e, como já mencionado, o modelo implementado de Drucker-Prager é capaz de simular o fenômeno de hardening ou softening isotrópico.

2.4.5 Modelo de von Mises com viscoplasticidade

Este modelo baseia-se no critério de plastificação de von Mises e é destinado para modelar materiais que apresentam um comportamento dependente do tempo significativo. Consiste em um rede elastoplástica em paralelo com uma

rede viscoelástica e o comportamento do material é dividido em três partes: elástica, plástica e viscosa. A Figura 7 mostra uma idealização deste modelo de material.

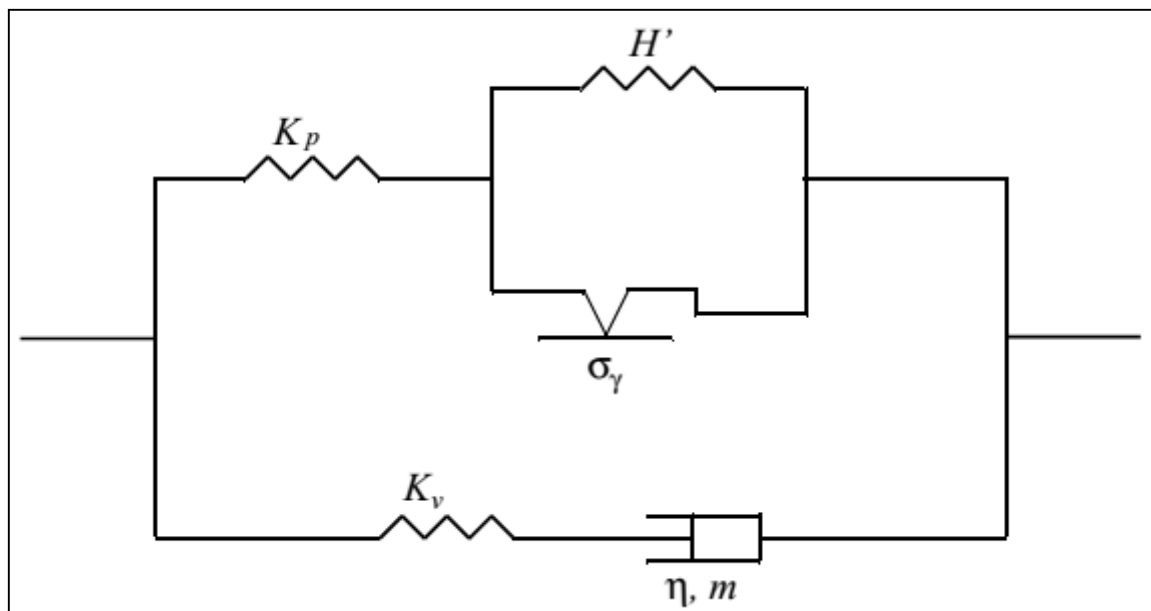


Figura 7 - Idealização unidimensional do modelo viscoplástico
Fonte: Hibbitt, Karlsson, Sorensen (2012).

A parte elástica da resposta para as duas redes é especificada pela elasticidade isotrópica linear. A parte plástica pode ser utilizada para fornecer os dados de endurecimento estático do modelo de material. O comportamento viscoso do material pode ser regido por uma lei de fluência (HIBBITT; KARLSSON; SORENSEN, 2012).

A calibração dos parâmetros do modelo é realizado através de ensaios de tração uniaxial sob diferentes taxas de deformação, sendo que o endurecimento é assumido como linear.

2.5 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE POLÍMEROS

No desenvolvimento de novos materiais poliméricos é de fundamental importância o levantamento de todos os parâmetros do material, sejam eles químicos, elétricos ou mecânicos. Para o presente trabalho, o foco é a caracterização mecânica, tendo em vista a possibilidade de aplicação da poliuretana derivada do óleo de mamona e dos compósitos como componentes estruturais. Com

isso faz-se a identificação dos parâmetros do modelo de material e em seguida a modelagem computacional através do Método dos Elementos Finitos com o intuito de simular o comportamento mecânico do material utilizando suas propriedades e, assim, torna-se possível à realização de projetos de componentes estruturais mais confiáveis visando à diminuição do tempo de processo de desenvolvimento do produto.

Existe uma grande dificuldade em se prever o comportamento mecânico dos polímeros, pois eles são muito sensíveis a taxas de deformação e de temperatura. Torna-se necessário, portanto, modelos matemáticos específicos para serem empregados nas modelagens computacionais, principalmente devido a novos polímeros desenvolvidos e a compósitos de matriz polimérica. Isto vem motivando diversos pesquisadores na busca pela descrição das propriedades e do comportamento mecânico dos polímeros, tendo como consequência um grande número de trabalhos que exploram este assunto.

SERBAN et al. (2013) utilizaram um polímero termoplástico semicristalino derivado de poliamida-12 para se estudar a dependência de temperatura e tempo nas propriedades de tração do material. Valendo-se de dados obtidos de ensaios, foi implementado um modelo elastoplástico no software ABAQUS® e utilizaram-se como parâmetros de entrada o módulo de elasticidade dependente da temperatura, coeficiente de Poisson e plasticidade com temperatura e taxa dependentes do endurecimento isotrópico. Para todas as condições de testes, houve uma previsão precisa dos resultados.

Em trabalho desenvolvido por BHUIYAN et al. (2013) um compósito formado por polipropileno com nanotubos de carbono foi analisado via Método de Elementos Finitos com o objetivo de se verificar a eficiência do reforço na matriz polimérica. Utilizou-se um modelo de elementos finitos com volume representativo 3D, constituído por vários nanotubos de carbono dispersos na matriz do polímero, incorporados com funções de distribuição de probabilidade do diâmetro dos nanotubos, orientação, dispersão e ondulação. Isto permitiu uma melhor compreensão de como os nanotubos afetaram o módulo de elasticidade do compósito. As previsões do modelo foram comparadas com os dados obtidos experimentalmente de acordo com a norma ASTM D638 no regime linear elástico do diagrama tensão-deformação obtido. Os pesquisadores obtiveram uma boa concordância entre o modelo estudado e os dados experimentais do compósito,

chegando à conclusão de que a aleatoriedade da orientação e distribuição dos nanotubos de carbono na matriz polimérica, a presença de aglomerados de nanotubos e vazios internos são os principais fatores de redução da eficiência das propriedades do compósito.

O modelo de Drucker-Prager vem sendo utilizado para descrever o comportamento de materiais geotécnicos, porém diversos trabalhos mostram que este modelo também é eficiente para outros tipos de materiais. EPEE et al. (2011) estudaram um polipropileno semi cristalino adicionado com 20% de partículas de talco (silicato de magnésio hidratado) através de ensaios de tração e levantamento das propriedades do material para que fossem implementados no modelo de Drucker-Prager segundo o critério de plastificação no software comercial PAM CRASH®. As curvas força-deslocamento foram obtidas para três diferentes velocidades e utilizadas para comparar com os resultados numéricos, que foram muito próximos com as respostas experimentais.

Epóxi temperado e epóxi frágil, utilizados como matrizes poliméricas, foram caracterizados através de ensaios de tração e de cisalhamento a diferente taxas de deformação a fim de se obter as propriedades dos materiais e, assim, identificar parâmetros de um modelo modificado de Drucker-Prager. Os resultados obtidos a partir do modelo correlacionaram-se bem com os dados experimentais, mostrando que o modelo utilizado de Drucker-Prager modificado pode ser utilizado com eficiência em materiais poliméricos (GOLDBERG; ROBERTS; GILAT, 2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Um esquema representativo dos materiais e métodos empregados neste trabalho pode ser observado na Figura 8.

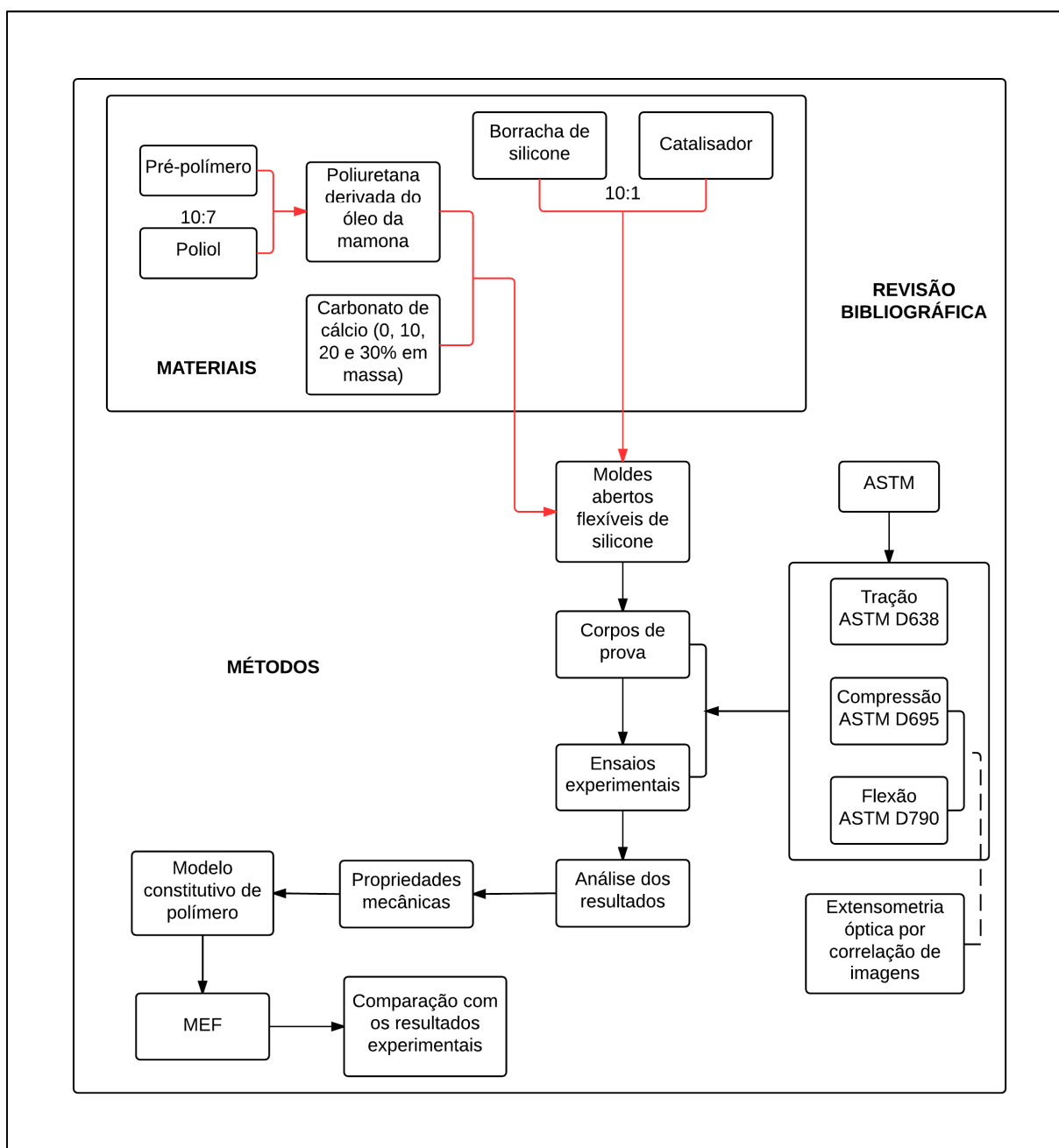


Figura 8 - Esquema representativo dos materiais e métodos empregados no trabalho
Fonte: Autoria Própria.

3.1 MATERIAIS

Para a fabricação dos corpos de prova foi utilizado a metodologia de moldes abertos flexíveis em silicone translúcido. Para este trabalho foi utilizado um silicone líquido da marca Moldflex®, modelo EZSil-44, em forma de bicomponente: borracha de silicone e catalisador, identificados como componente A e componente B respectivamente. Trata-se de um silicone líquido, atóxico, combinado na proporção estequiométrica de dez partes de borracha de silicone para uma parte de catalisador e sua cura ocorre pelo processo de poliadição à temperatura ambiente.

A poliuretana utilizada na fabricação dos corpos de prova foi desenvolvida e fornecida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos da USP.

A matéria-prima é um biopolímero bicomponente formado por polioli e pré-polímero. O polioli é sintetizado a partir do óleo de mamona e o pré-polímero é sintetizado a partir do difenilmetano diisocianato (MDI). Após a cura, o biopolímero possui aproximadamente uma massa específica de 1,1 g/cm³. A mistura é realizada na proporção estequiométrica de uma parte de pré-polímero para 0,7 parte de polioli (1:0,7).

Em ambientes com umidade relativa do ar acima de 40% há uma elevada formação de bolhas durante a manipulação da poliuretana. Este fenômeno ocorre pela liberação de CO₂ devido a reação do Isocianato com a água. Por esse motivo o polímero deve ser manuseado em ambiente controlado, com temperatura próxima de 25°C e sem exceder 40% de umidade relativa do ar (FERNEDA, 2006; COSTA 2007).

Para este trabalho adicionou-se carbonato de cálcio como carga na mistura da poliuretana. Foi utilizado carbonato de cálcio da marca SYNTH® identificado pelo código 01C1004.01.AH. Trata-se de um composto inorgânico de fórmula química CaCO₃, que possui uma estrutura molecular tetraédrica e é resultado da reação do óxido de cálcio com dióxido de carbono, Equação (8). Possui aparência de um pó branco, é inodoro, insípido, densidade de 2,83 g/cm³, ponto de fusão de 850 °C, baixa solubilidade em água de 14 mg/l e peso molecular de 100,09 g/mol.



3.2 MÉTODOS

Os métodos utilizados neste trabalho foram divididos nas seguintes etapas:

- Fabricação dos moldes e corpos de prova de poliuretana pura (PU/0CaCO₃) e compósitos com 10% (PU/10CaCO₃), 20% (PU/20CaCO₃) e 30% de carbonato de cálcio (PU/30CaCO₃) em massa.
- Ensaios monotônicos;
- Extensometria óptica por correlação de imagem;
- Análise computacional.

Ressalta-se que a extensometria óptica por correlação de imagem foi realizada para os ensaios de compressão e flexão e que nos ensaios de tração utilizou-se um extensômetro longitudinal e um transversal.

3.2.1 Fabricação dos moldes e corpos de prova

A fabricação dos moldes e dos corpos de prova foram realizadas no Laboratório de Projetos com Novos Materiais (LAPRONOMA).

Primeiramente foram confeccionados os moldes abertos flexíveis de silicone para que fosse possível a fabricação dos corpos de prova. As cavidades dos moldes foram obtidas através de modelos em aço com as geometrias e dimensões dos corpos de prova de tração, compressão e flexão. A Figura 9 mostra os moldes obtidos em silicone e seus respectivos modelos utilizados.

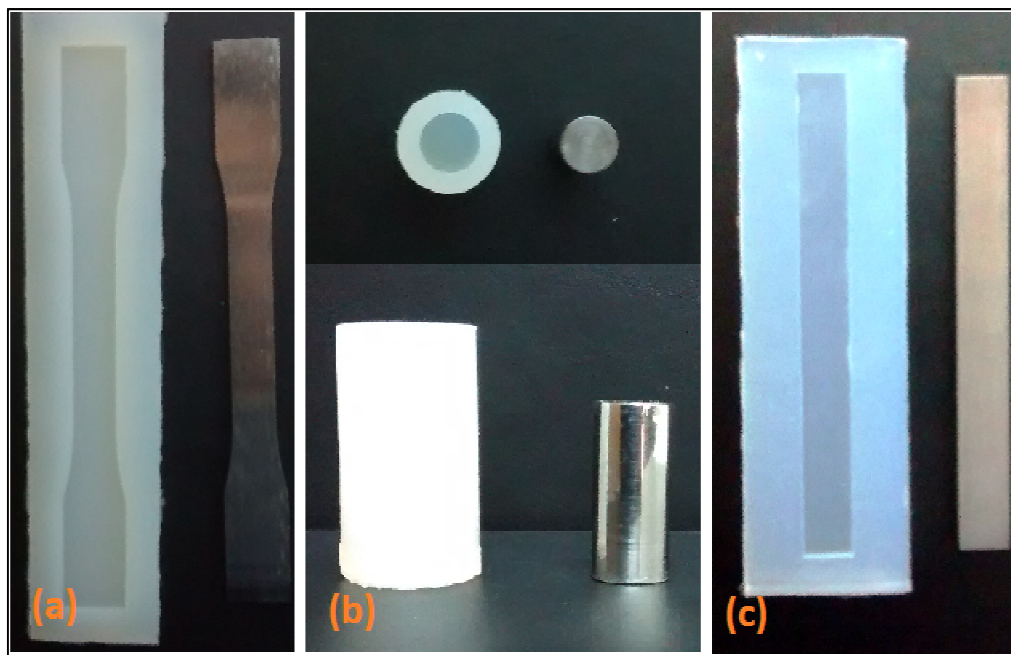


Figura 9 - Moldes flexíveis em silicone e seus modelos de corpos de prova utilizados na fabricação de: (a) tração; (b) compressão; (c) flexão
Fonte: Autoria Própria

O manuseio dos materiais foi realizado em ambiente controlado com temperatura aproximada de 25°C e umidade relativa do ar de no máximo 40%. Ressalta-se que a exposição do carbonato de cálcio e da poliuretana acima destes níveis provoca dificuldades na manipulação da mistura. Em tais ambientes a umidade relativa é absorvida pelo carbonato de cálcio provocando a formação de aglomerados do mineral e é também absorvida pela poliuretana, gerando elevada quantidade de bolhas.

Os aglomerados de carbonato de cálcio são dificilmente homogeneizados na mistura e, portanto, podem gerar corpos de prova com frações do mineral não dissolvido. Este material não dissolvido totalmente e as bolhas que permanecem nos corpos de prova tornam-se pontos de concentração de tensão e impedem a transmissão uniforme das cargas aplicadas durante os ensaios, afetando assim os resultados finais.

O carbonato de cálcio foi misturado com a poliuretana em diferentes proporções em massa (Tabela 1), exceto para a poliuretana pura. Para a preparação dos corpos de prova de tração, compressão e flexão, seguiram-se as seguintes etapas de preparação:

- Primeiramente, em uma balança de precisão SHIMADZU® modelo BL320H, o mineral foi separado e levado em uma estufa à vácuo a 70°C. Após 30 minutos o carbonato de cálcio passou por peneiramento em uma peneira granulométrica da marca Bertel® ABNT/ASTM 30, com o objetivo de separar aglomerados;
- O carbonato de cálcio foi introduzido na devida proporção de poliol e misturado até a completa homogeneização da mistura e então acrescentado junto à parte de pré-polímero. Durante esta etapa há a formação natural de bolhas, formada pelas reações químicas e pela agitação manual da mistura;
- A mistura foi levada em um dessecador acoplado com uma bomba de vácuo da marca EDWARDS, modelo RV8, com capacidade de pressão de 0,2 MPa e vazão de ar de 11,7 m³/h, onde foi mantido por aproximadamente 5 minutos até a expulsão do máximo possível de bolhas presentes na mistura antes do polímero exceder seu *pot life* (período durante o qual os produtos químicos permanecem com viscosidade possível de manipulação para preenchimento das cavidades dos moldes).
- A mistura foi vertida nos moldes cuidadosamente para se preencher toda a cavidade e evitar espaços vazios. Para os corpos de prova de tração e flexão a mistura é vertida no sentido de uma extremidade para a outra e para os corpos de prova de compressão a mistura é vertida pela parede da cavidade até seu completo preenchimento. São aplicadas folhas plásticas sob os moldes com o intuito de se retirar o excesso da mistura e para garantir uma superfície de qualidade no corpo de prova.
- Os moldes com a mistura são levados a um vaso de pressão para minimizar o máximo possível o efeito de formação de bolhas. Após estudos preliminares foram estabelecidos valores ótimos de pressão. Para os corpos de prova de poliuretana pura aplicou-se uma pressão de 2,5 kgf/cm², para os compósitos com 10 e 20% de carbonato de cálcio uma pressão de 3 kgf/cm² e para os compósitos com 30% de mineral utilizou-se uma pressão de 5 kgf/cm². Os moldes com a mistura

permanecem no vaso de pressão por cerca de 9 horas até a cura da poliuretana;

- Após este tempo, foi realizado a desmoldagem e catalogação individual dos corpos de prova contendo índices que os identificavam e informações que identificavam as suas características construtivas (data da moldagem, numeração, proporção de carbonato de cálcio e pressão submetida no vaso de pressão);
- Por fim, os corpos de prova foram fresados com o objetivo de se garantir uma uniformidade dimensional.
- Para a fabricação dos corpos de prova de poliuretana pura seguiu-se a mesma metodologia, porém sem as etapas que envolviam a adição de carbonato de cálcio.

Tabela 1 - Composição dos corpos de prova

Componente	Proporção da mistura em massa (%)			
	100	90	80	70
Poliuretana	100	90	80	70
Carbonato de cálcio	0	10	20	30
Designação	PU/0CaCO ₃	PU/10CaCO ₃	PU/20CaCO ₃	PU/30CaCO ₃

Fonte: Autoria Própria

3.2.2 Ensaio monotônicos

Após a fabricação dos corpos de prova foram realizados os ensaios experimentais monotônicos de tração, compressão e flexão para se obter as propriedades mecânicas da poliuretana pura e dos compósitos formados com a adição de carbonato de cálcio. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaio e Análise de Materiais (LEAM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UTFPR-CP em uma máquina de ensaios universal marca Time Group, modelo WDW-100 com capacidade de 10 toneladas, associada ao sistema de coleta de dados WinWDW Software.

Para cada tipo de ensaio utilizou-se:

- 7 corpos de prova de poliuretana pura;

- 7 corpos de prova do compósito de poliuretana com 10% de carbonato de cálcio;
- 7 corpos de prova do compósito de poliuretana com 20% de carbonato de cálcio;
- 7 corpos de prova do compósito de poliuretana com 30% de carbonato de cálcio.

Os resultados foram analisados em software de planilha eletrônica para levantamento de diagramas e gráficos, para assim obter as propriedades mecânicas do material.

Tanto para a fabricação dos corpos de prova, no que diz respeito a geometria, quanto para realização dos ensaios foram utilizadas as seguintes normas da ASTM (American Society for Testing and Materials):

- ASTM D638 – 96 (tipo I) – ensaio de tração;
- ASTM D695-96 – ensaio de compressão;
- ASTM D790-96 (método I) – ensaio de flexão;

Segundo as normas da ASTM, as seguintes informações devem ser identificadas para a realização de cada tipo de ensaio:

- Material testado e catalogação dos corpos de prova;
- Modo de preparo dos corpos de prova;
- Condições atmosféricas na sala de ensaio;
- Número de corpos de prova;
- Velocidade de teste.

3.2.2.1 Ensaios monotônicos de tração

Para os ensaios monotônicos de tração utilizou-se a norma ASTM D638-96 do tipo gravata com a geometria e dimensões em milímetro mostradas na Figura 10. A velocidade sugerida pela norma e utilizada neste trabalho foi de 5 mm/min.

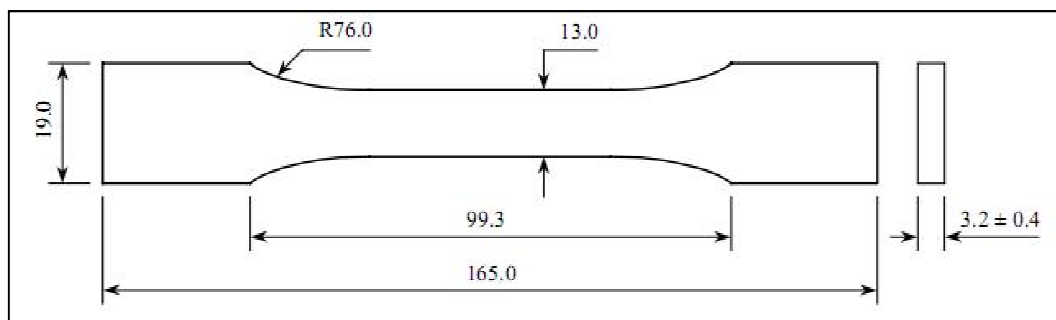


Figura 10 - Dimensões do corpo de prova de tração [mm]
Fonte: Costa (2007).

Através dos ensaios de tração foi possível obter os diagramas tensão-deformação e assim as seguintes propriedades:

- Módulo de Elasticidade à tração (E);
- Tensão de escoamento em tração;
- Deformação na tensão de escoamento;
- Coeficiente de Poisson.

O coeficiente de Poisson, estabelecido pela relação entre a deformação transversal pela deformação longitudinal, foi obtido através da aplicação de dois extensômetros durante os ensaios. O primeiro extensômetro foi posicionado longitudinalmente no comprimento útil de medição do corpo de prova, com comprimento de 50 milímetros, e o segundo transversalmente conforme mostra a Figura 11.

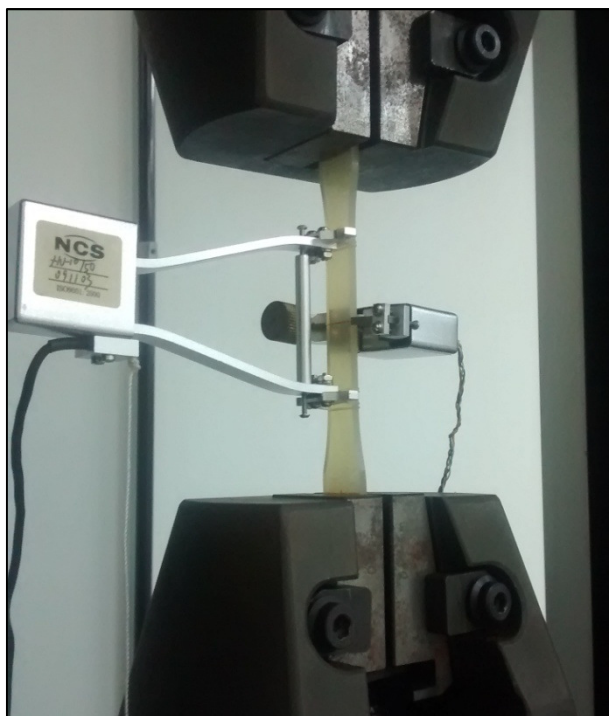


Figura 11 - Posicionamento dos extensômetro para determinação do coeficiente de Poisson
Fonte: Autoria Própria.

3.2.2.2 Ensaios monotônicos de compressão

Para os ensaios de compressão adotou-se a norma ASTM D695-96 que sugere um corpo de prova cilíndrico com as dimensões de acordo com a Figura 12, a qual estabelece um comprimento equivalente ao dobro do diâmetro. A velocidade de ensaio foi de 1,3 mm/min. com um deslocamento de 10 milímetros do travessão da máquina.

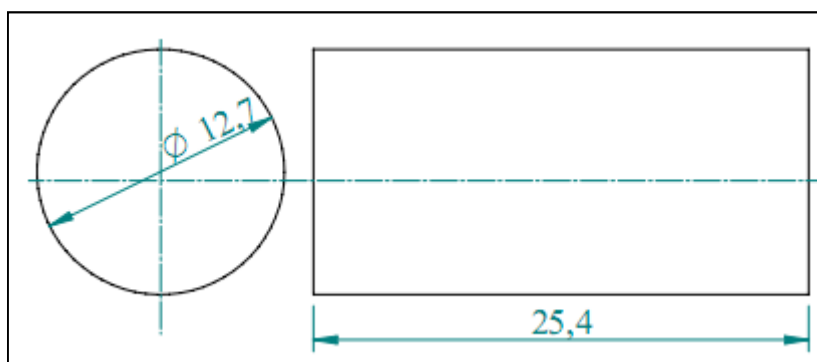


Figura 12 - Dimensões do corpo de prova de compressão [mm]
Fonte: Costa (2007).

A deformação longitudinal foi obtida através do deslocamento do travessão da máquina de ensaio e com este valor obteve-se as seguintes propriedades:

- Módulo de elasticidade à compressão;
- Tensão de escoamento em compressão;
- Deformação na tensão de escoamento.

Nos ensaios de compressão foram aplicados a técnica de extensometria óptica por correlação de imagens, com a qual foram adquiridos os deslocamentos e deformações dos corpos de prova e que foram comparadas com os valores obtidos através do deslocamento do travessão da máquina de ensaios. Maiores informações a respeito desta técnica serão discutidas no tópico 3.2.3.

3.2.2.3 Ensaio monotônicos de flexão 3 pontos

A norma utilizada nos ensaios de flexão por três pontos foi a ASTM D790-96 (método I) com geometria e dimensões conforme a Figura 13. De acordo com essa norma, o ensaio é realizado até que a ruptura ocorra na superfície oposta à aplicação da carga ou até uma deformação de 5%. Neste trabalho a velocidade adotada foi de 1,3 mm/min. com um deslocamento de 10 milímetros do travessão da máquina de ensaios.

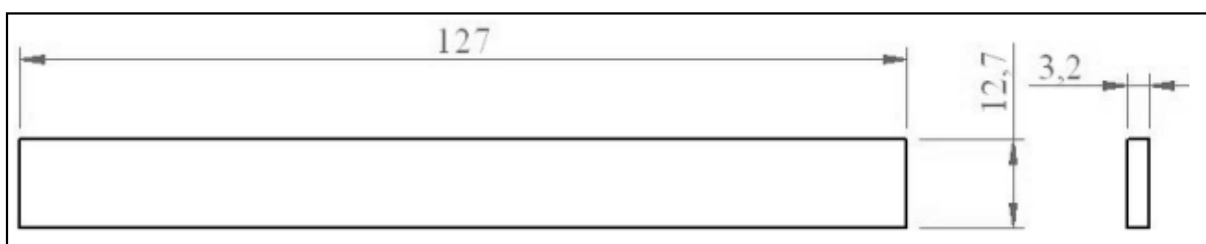


Figura 13 - Dimensões do corpo de prova de flexão [mm]
Fonte: Costa (2007).

Para a realização dos ensaios de flexão utilizou-se um conjunto de dispositivos composto por dois apoios e por um aplicador de carga, com diâmetros dos cilindros de 10 milímetros. Cada apoio foi posicionado no limite do comprimento útil do corpo de prova (span), localizados a 51 milímetros entre eles, e o aplicador no centro desta região. A montagem do corpo de prova no dispositivo pode ser observada na Figura 14.

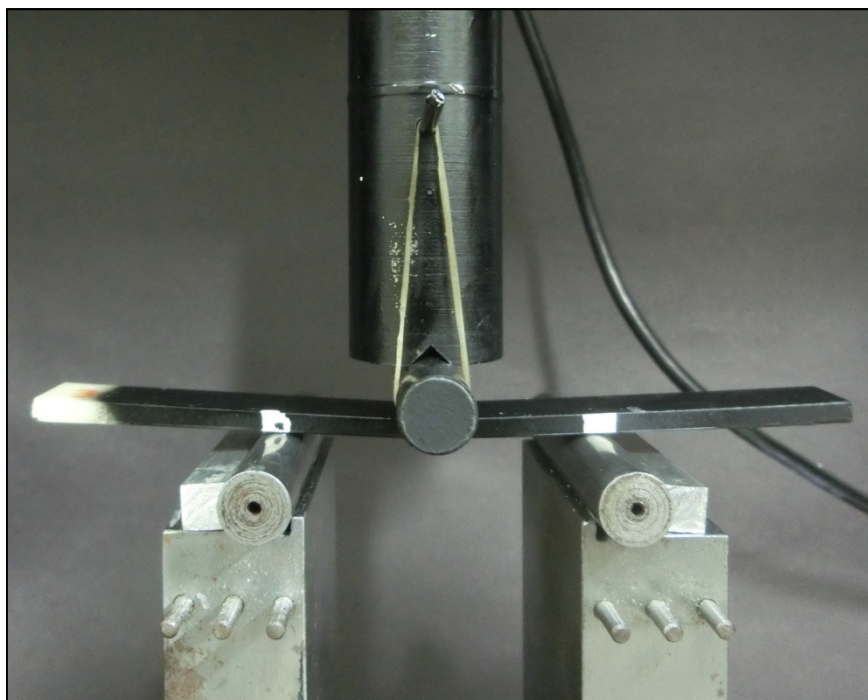


Figura 14 - Montagem do dispositivo de flexão
Fonte: Autoria Própria.

Com o auxílio do travessão da máquina foi possível obter as curvas tensão-deformação e as seguintes propriedades:

- Tensão devido à flexão (σ^f);
- Deformação devido à flexão (ε^f);
- Módulo de Elasticidade transversal devido à flexão (E^f).

A técnica de extensometria óptica por correlação de imagem foi aplicada nos ensaios de flexão e os resultados foram comparadas com os valores obtidos através do deslocamento do travessão da máquina de ensaios. Maiores informações a respeito desta técnica serão discutidas no tópico 3.2.3.

3.2.3 Extensometria óptica por correlação de imagens

A extensometria óptica por correlação de imagens é uma técnica capaz de determinar o deslocamento de um ponto de referência presente em um corpo de prova através de imagens geradas durante o ensaio. Neste trabalho utilizou-se o método implementado em uma rotina no software MATLAB® desenvolvida por Leonardi (2015), nos ensaios de compressão e flexão três pontos. O programa analisa as imagens em escala de preto e branco e necessita de marcações

destacadas pré-definidas no corpo de prova que servirão de alvo da análise. Por esse motivo os corpos de prova foram pintados na cor preta e as marcações na cor branca e fixadas conforme a Figura 15. No corpo de prova de compressão foram posicionadas duas marcações laterais feitas a partir de espuma vinílica acetinada (EVA) que mediram a variação do diâmetro e uma marcação central para a captação da variação da altura da amostra. No corpo de prova de flexão foram posicionadas uma marcação em cada apoio e uma marcação central alinhada ao aplicador de carga, devido à geometria da amostra houve a possibilidade das marcações serem feitas com tinta de cor branca. No fundo do ambiente onde foram realizados os ensaios foi fixado um papel do tipo cartolina de cor preta e as gravações foram realizadas com iluminação controlada por duas luminárias constituídas por uma lâmpada fluorescente do tipo 3U de 9 watts cada. É importante que não exista nenhum outro componente ou objeto na cor branca dentro da área de gravação e deve-se evitar qualquer tipo de reflexo, pois estes fatores podem influenciar de forma negativa na análise da correlação de imagens.

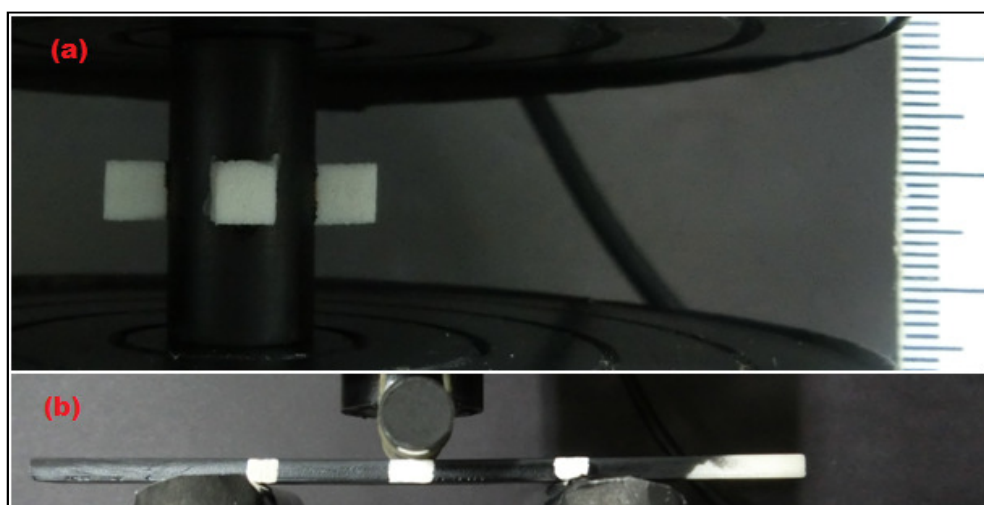


Figura 15 - Posição das marcações utilizadas na análise de correlação de imagens nos ensaios de: (a) compressão; (b) flexão
Fonte: Autoria Própria.

Os ensaios foram filmados com uma câmera da marca CASIO® modelo EXILIM EX-ZR700, 16.1 megapixels com qualidade de gravação de alta definição de 1920x1080 pixels, posicionada na base da máquina de ensaios a aproximadamente 100 milímetros dos corpos de prova. O vídeo é carregado no programa que o analisa frame a frame na mesma frequência de aquisição dos dados da máquina de ensaios e por isso é importante sincronizar o início da gravação com o início do ensaio. Os

dados foram gerados a uma frequência de 500 milissegundos, ou seja, a uma taxa de duas imagens por segundo.

A correlação ocorre pela comparação entre uma imagem do corpo de prova já deformado e a imagem inicial de referência, o programa reconhece o centroide das marcações e compara seus deslocamentos sofridos em relação ao seu posicionamento inicial. Este processo é realizado durante todo o intervalo da gravação e o programa capta os deslocamentos das marcações em pixels, assim é importante que se posicione uma escala milimétrica no mesmo plano das superfícies das marcações e que cubra todo o comprimento vertical da tela do vídeo conforme mostra a Figura 15 (a). Desta forma o programa relaciona o número de pixels pelo comprimento da tela, fornecendo no fim os deslocamentos das marcações em milímetros. Para os ensaios de compressão foram necessárias duas escalas, uma no plano da superfície da marcação central e outra no plano das superfícies das marcações laterais. Para os ensaios de flexão apenas uma escala foi necessária já que as três marcações se encontravam no mesmo plano.

Nos ensaios de compressão e flexão os dados obtidos pelo deslocamento axial da correlação de imagens foram comparados com os valores do deslocamento do travessão da máquina de ensaio, assim como também foram comparadas as propriedades obtidas a partir destes deslocamentos. Os dados dos deslocamentos das marcações laterais dos corpos de prova de compressão foram utilizados para a determinação da variação diametral e para o cálculo das deformações transversais ao carregamento.

3.2.4 Análise computacional

De posse dos valores das propriedades do material obtidos experimentalmente, os modelos de material foram avaliados via Método dos Elementos Finitos através do software comercial ABAQUS®, que possui os modelos selecionados implementados. Os resultados dos ensaios monotônicos serviram tanto para calibrar e obter os parâmetros dos modelos como também para verificar se os modelos simularam o comportamento dos materiais através dos diagramas tensão-deformação obtidos experimentalmente.

Para o presente trabalho foram selecionados o modelo de plasticidade de Drucker-Prager e o modelo de von Mises com viscoplasticidade. Os parâmetros necessários para a calibração do modelo de Drucker-Prager são o ângulo de atrito interno do material, ângulo de dilatação e a coesão do material. Estes parâmetros foram calculados a partir da reta que representa a superfície de escoamento do modelo e foram obtidas através dos ensaios monotônicos de tração e compressão. Para a calibração do modelo viscoplástico são necessários quatro parâmetros (f , A , n e m), sendo que parâmetro f é obtido experimentalmente e os três últimos podem ser obtidos através de tentativa e erro. Maiores informações a respeito do modelo e da obtenção dos parâmetros podem ser encontradas em Ferneda (2006) e Costa (2007). Para o parâmetro f calcula-se o módulo de elasticidade do material sob diferentes velocidades e analisa-se o intervalo onde o módulo não mais varia aplicando a seguinte equação:

$$f = \frac{E - E^t}{E} \quad (9)$$

onde considera-se E o módulo de elasticidade para a velocidade mais elevada e E^t o módulo instantâneo de menor valor.

O comportamento elástico de ambos modelos são calibrados com os valores do módulo de elasticidade obtido até o fim da linearidade da curva tensão-deformação e do coeficiente de Poisson do material. Para o comportamento plástico são selecionados alguns pares de pontos de tensão-deformação no regime plástico, onde a deformação plástica (ε_p) é dada por:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_t - \left(\frac{\sigma_{av}}{E} \right) \quad (10)$$

onde ε_t é a deformação verdadeira total e σ_{av} é a tensão verdadeira atuante no regime plástico.

Para o modelo de Drucker-Prager utilizou-se a opção Drucker-Prager Hardening, onde foram inseridos os dados plásticos, e a lei de fluxo associativo. Para o modelo viscoplástico utilizou-se a lei de deformação.

3.2.4.1 Simulação do ensaio de tração

A geometria utilizada para analisar o comportamento do material sob tração refere-se ao comprimento útil do corpo de prova, ou seja, a região onde ocorreram as medições com o extensômetro. Devido ao fato de haver simetria nesta região considerou-se 1/8 do volume útil, ou seja, comprimento de 25 milímetros, largura de 6,5 milímetros e espessura de 1,6 milímetros, considerando as devidas condições de simetria e compatibilidade com o tamanho original. Assim a malha e a geometria utilizada na simulação e as condições de contorno impostas podem ser observada na Figura 16. As condições de contorno foram aplicadas de modo que as deformações no corpo de prova fossem devidamente representadas. Desta forma aplicou-se as seguintes restrições: deslocamento da face 1 restrito ao eixo X, deslocamento da face 2 restrito ao eixo Y, deslocamento da face 3 restrito ao eixo Z e na face 4 aplicou-se um deslocamento de 5 mm na direção do eixo X. Para que houvesse o efeito de estrição nas simulações foi feita uma redução em um dos lados da geometria do corpo de prova.

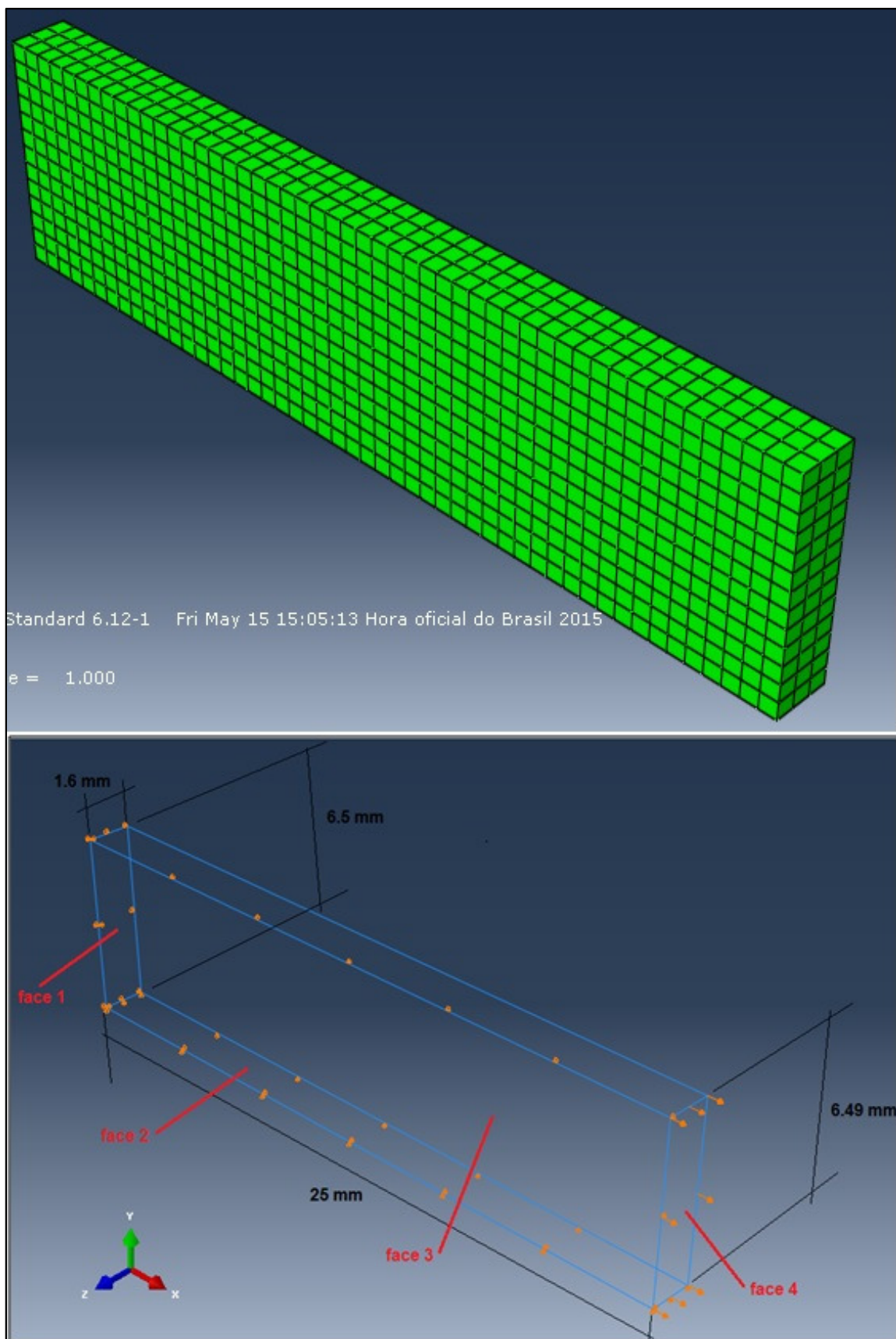


Figura 16 - Malha e geometria utilizada na simulação de tração com as devidas condições de contorno
Fonte: Autoria Própria.

Os elementos utilizados na simulação de tração são do tipo sólido hexaédricos do tipo C3D8R, que possuem 8 nós com 3 graus de liberdade cada (translação em x, y e z).

3.2.4.2 Simulação do ensaio de compressão

A geometria do corpo de prova foi baseada nas dimensões estipuladas pela norma da ASTM D695-96, com diâmetro de 12,7 milímetros e comprimento de 25,4 milímetros, e foram aplicadas condições de contorno conforme a Figura 17. Os aplicadores foram considerados como superfícies rígidas, sendo que o aplicador inferior é mantido engastado, não sofre nenhum tipo de deslocamento e deformação, e no aplicador superior foi imposto um deslocamento no ponto de referência de -10 milímetros na direção do eixo Y e restrição de deslocamento dos eixos X e Z. Nas regiões entre o aplicador e o corpo de prova foi imposta uma condição de contato que simulasse o atrito gerado. Desta maneira o corpo de prova está livre para se contrair na direção do eixo Y e se expandir nas direções dos eixos X e Z.

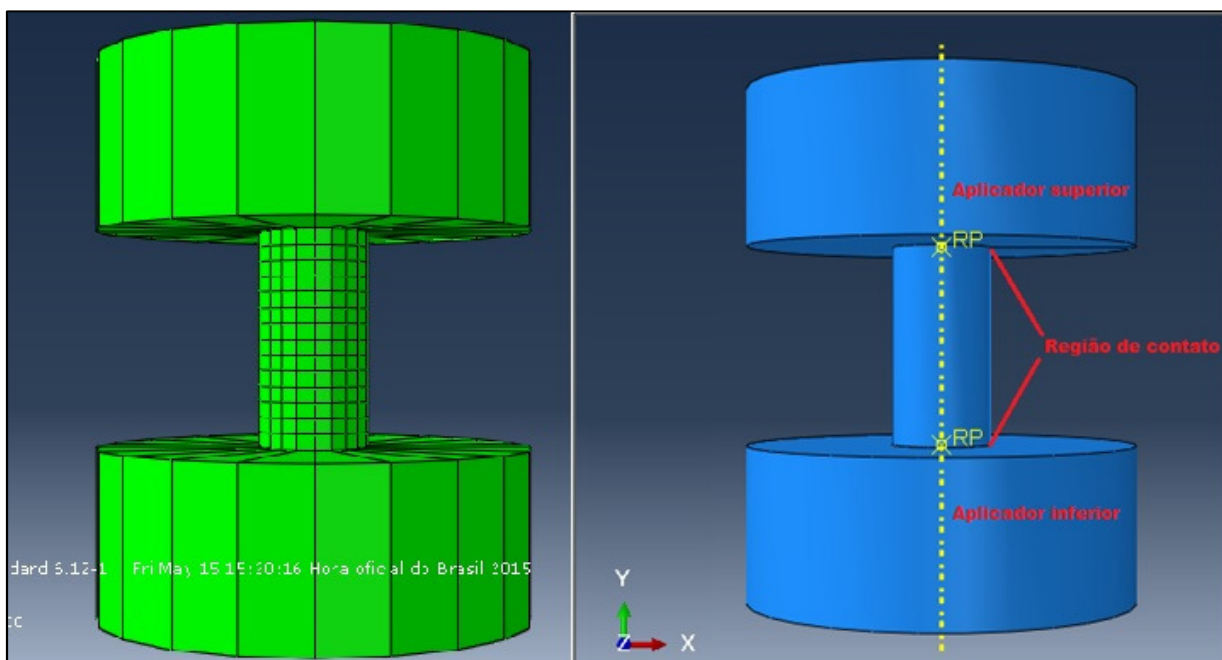


Figura 17 - Malha e geometria utilizada na simulação de compressão com as devidas condições de contorno
Fonte: Autoria Própria.

A simulação de compressão foi realizada com elementos do tipo hexaédricos do tipo C3D8R, que possuem 8 nós com 3 graus de liberdade cada (translação em x, y e z).

3.2.4.3 Simulação do ensaio de flexão

A geometria utilizada nas simulações de flexão foi baseada na norma ASTM D790-96 com comprimento de 127 milímetros, largura de 12,7 milímetros, espessura de 3,2 milímetros e distância entre os apoios de 51 milímetros entre si. Na Figura 18 é possível observar a malha e a geometria utilizada com as condições de contorno atribuídas. Com o intuito de simular da melhor forma o comportamento real da amostra de flexão durante o ensaio foram impostos restrições de deslocamento no sentido dos eixos Y e Z na região de contato do corpo de prova com os apoios, simulando assim o deslizamento sofrido pelo corpo de prova nos apoios no sentido do eixo X. Na região de contato entre o corpo de prova e o aplicador foi imposto um deslocamento de -10 milímetros no sentido do eixo Z, com restrição de deslocamento nos eixos X e Y.

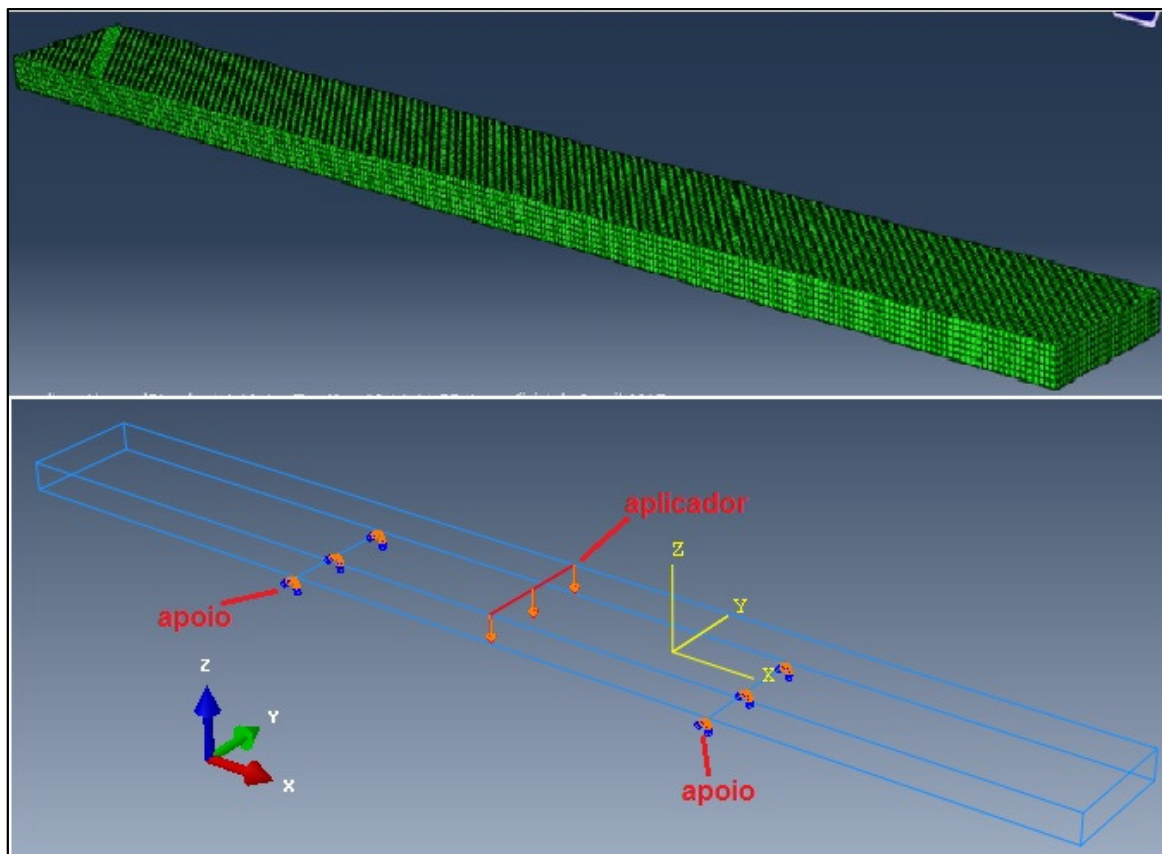


Figura 18 - Geometria utilizada na simulação de flexão com as devidas condições de contorno
Fonte: Autoria Própria.

Os modelos utilizados foram constituídos por elementos do tipo hexaédricos do tipo C3D8R, que possuem 8 nós com 3 graus de liberdade cada (translação em x, y e z).

4. RESULTADOS

Após a fabricação dos moldes flexíveis em silicone foi possível obter os corpos de prova e assim realizar os ensaios monotônicos. Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos experimentalmente dos corpos de prova de poliuretana pura com os da poliuretana enriquecida com carbonato de cálcio e as análises realizadas através da extensometria óptica por correlação de imagens. Também, será realizada uma comparação entre os resultados experimentais e os resultados computacionais, verificando a possibilidade ou não dos modelos representarem o comportamento do material. Ainda relatar-se-á as dificuldades encontradas durante os procedimentos.

4.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS MONOTÔNICOS

4.1.1 Resultados dos ensaios de tração

Os ensaios monotônicos de tração foram realizados seguindo-se a norma ASTM D638-96 (tipo 1) que estipula uma velocidade de ensaio de 5 mm/min. Como descrito no tópico 3.2.2.1, os corpos de prova foram instrumentados com 2 extensômetros tipo clipe para medir a elongação dos corpos de prova no sentido longitudinal e a estrição no sentido transversal.

Para a obtenção dos valores de tensão de engenharia (σ_{eng}) e deformação de engenharia (ε_{eng}), utilizaram-se as equações que consideram as configurações iniciais (comprimento inicial e área da seção transversal inicial):

$$\sigma_{eng} = \frac{F}{A_0} \quad (11)$$

$$\varepsilon_{eng} = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (12)$$

onde:

F - valor da força aplicada;

A_0 - área da seção transversal inicial do corpo de prova;

l_0 - comprimento inicial de referência (abertura inicial do extensômetro).

Para o cálculo da tensão verdadeira (σ_v) e da deformação verdadeira (ε_v) ao longo de todo ensaio foram utilizadas as seguintes equações:

$$\sigma_v = \sigma_{eng}(1 + \varepsilon_{eng}) \quad (13)$$

$$\varepsilon_v = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} = \ln(1 + \varepsilon_{eng}) \quad (14)$$

É importante observar da Equação (11) até a Equação (14) são aplicados os valores obtidos pelo extensômetro longitudinal e que a Equação (13) baseia-se na conservação do volume durante o processo de deformação plástica.

A comparação entre os diagramas tensão-deformação de engenharia e tensão-deformação verdadeira para o polímero puro pode ser observada na Figura 19. É possível visualizar que para o regime elástico as curvas convergem, porém para grandes deformações as curvas divergem. Fica evidente também que há uma significativa diferença para os valores do limite de resistência comparados entre as curvas de engenharia e verdadeira.

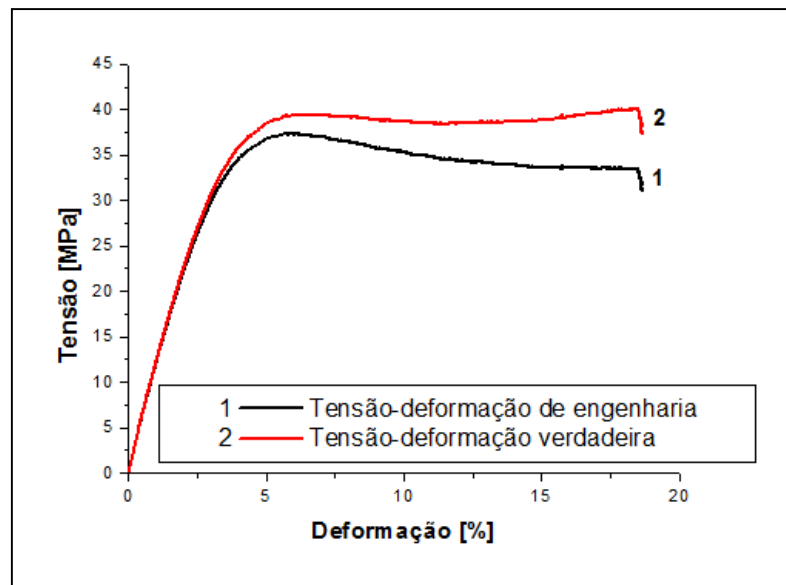


Figura 19 - Comparação dos diagramas tensão-deformação de engenharia e verdadeira sob tração
 Fonte: Autoria Própria.

Como pode ser observado na Figura 19 a poliuretana sob tração apresenta um comportamento de material dúctil, apresentando escoamento após a região elástica, atingindo um valor de resistência bem visível e depois se deforma viscoelastoplasticamente até sua ruptura. Ainda é possível observar pela curva tensão-deformação verdadeira que logo após um pico de tensão próximo a 6% de deformação ser atingido há a ocorrência de softening, ou seja, uma perda de rigidez, e sequencialmente há a presença de hardening, causado pelo encruamento do material.

O módulo de elasticidade foi obtido a partir do diagrama tensão-deformação verdadeira através de um ajuste linear na região elástica até o limite de 0,5% de deformação e pelo coeficiente angular da reta gerada, conforme mostrado na Figura 20. Diversos materiais poliméricos são considerados como linearmente viscoelásticos para deformações abaixo de 0,5% e o ponto A pode ser considerado como a tensão de escoamento do material (MEYERS; CHAWLA, 2009).

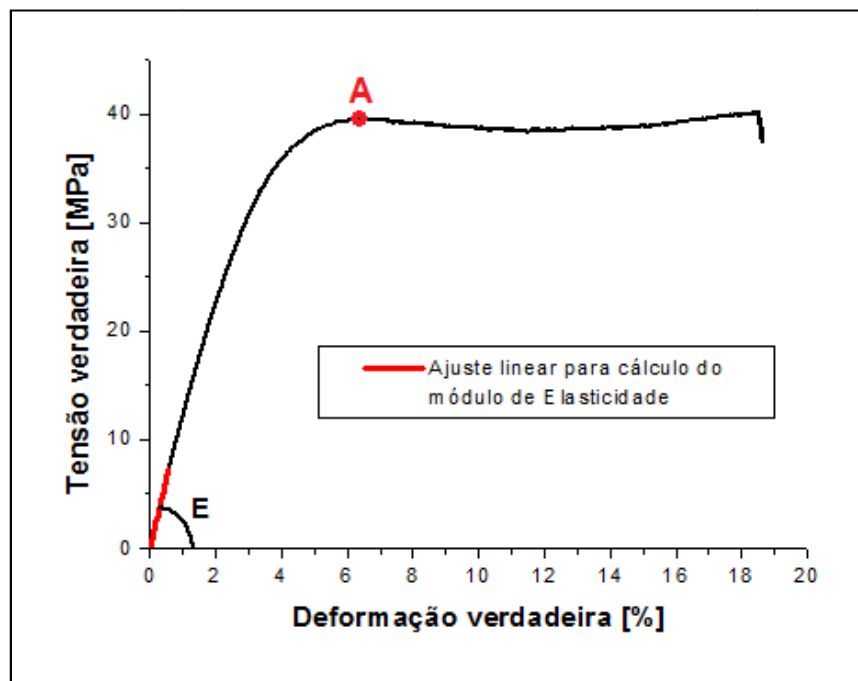


Figura 20 - Ajuste linear para obtenção do módulo de elasticidade
Fonte: Autoria Própria.

Com o uso do segundo extensômetro foi possível determinar os valores dos deslocamentos transversais e assim aplicar a seguinte equação:

$$\sigma_v = \frac{F}{A} \quad (15)$$

onde:

A - área da seção transversal instantânea do corpo de prova.

Para os cálculos da deformação transversal verdadeira (ε_v^{trans}) foram utilizados os valores obtidos a partir do extensômetro posicionado transversalmente.

A área instantânea A é dada por:

$$A = w_i \cdot t_i \quad (16)$$

onde a largura instantânea w_i e a espessura instantânea t_i são obtidas da seguinte maneira:

$$w_i = w_0 \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon_v^{trans}}{100}\right) \quad (17)$$

$$t_i = t_0 \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon_v^{trans}}{100}\right) \quad (18)$$

sendo w_0 a largura inicial e t_0 a espessura inicial do corpo de prova. A deformação transversal verdadeira é dividida por 100, pois os valores de deformação são calculados em porcentagem (%).

Como não foi possível obter a variação da deformação no sentido da espessura do corpo de prova, adotou-se a hipótese de que o material é transversalmente isotrópico.

A Figura 21 mostra a tensão de engenharia calculada a partir da Equação (11), comparada com as tensões verdadeiras obtidas pelas Equações (13) e (15). É possível observar que as curvas das tensões verdadeiras convergem significativamente entre si. Por isso optou-se em utilizar os valores da Equação (15) para o cálculo das propriedades do material, uma vez que são baseados nos dados fornecidos pelos extensômetros longitudinal e transversal e não apenas em um.

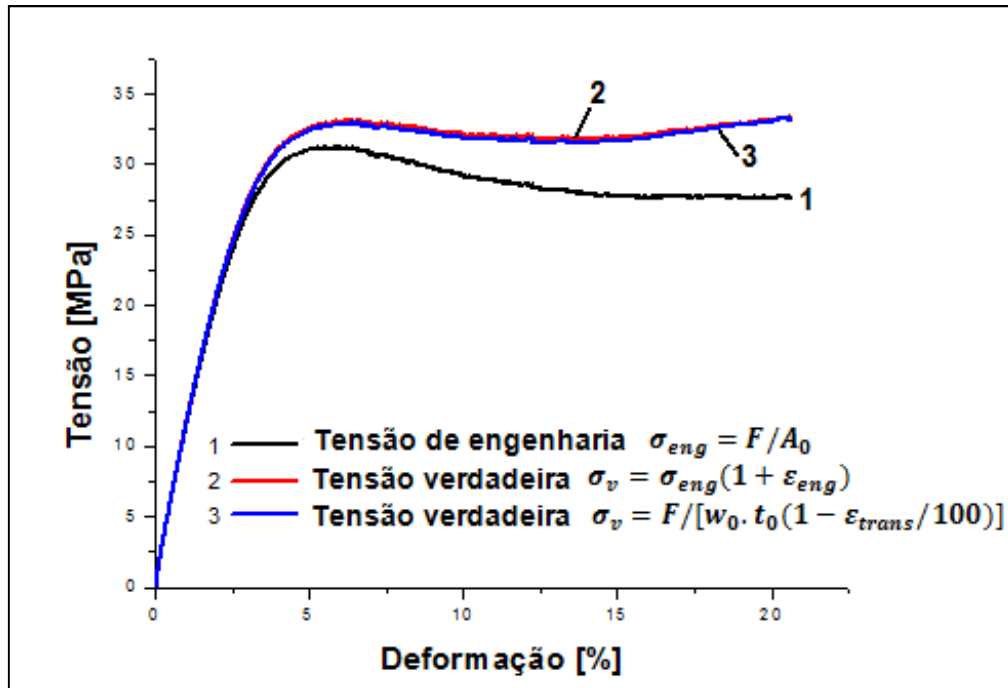


Figura 21 - Comparação entre a tensão de engenharia e tensões verdadeiras
Fonte: Autoria Própria.

O coeficiente de Poisson foi determinado pelos valores obtidos através dos extensômetros e calculado pela seguinte equação:

$$\nu = -\frac{\epsilon_{trans}}{\epsilon_{long}} \quad (19)$$

Outra maneira de se determinar o coeficiente de Poisson é através do gráfico da deformação transversal verdadeira *versus* deformação longitudinal verdadeira, onde o coeficiente de Poisson é igual ao coeficiente angular da reta obtida por ajuste linear (Figura 22). Desta forma, os valores médios das propriedades para a poliuretana pura podem ser observados na Tabela 2.

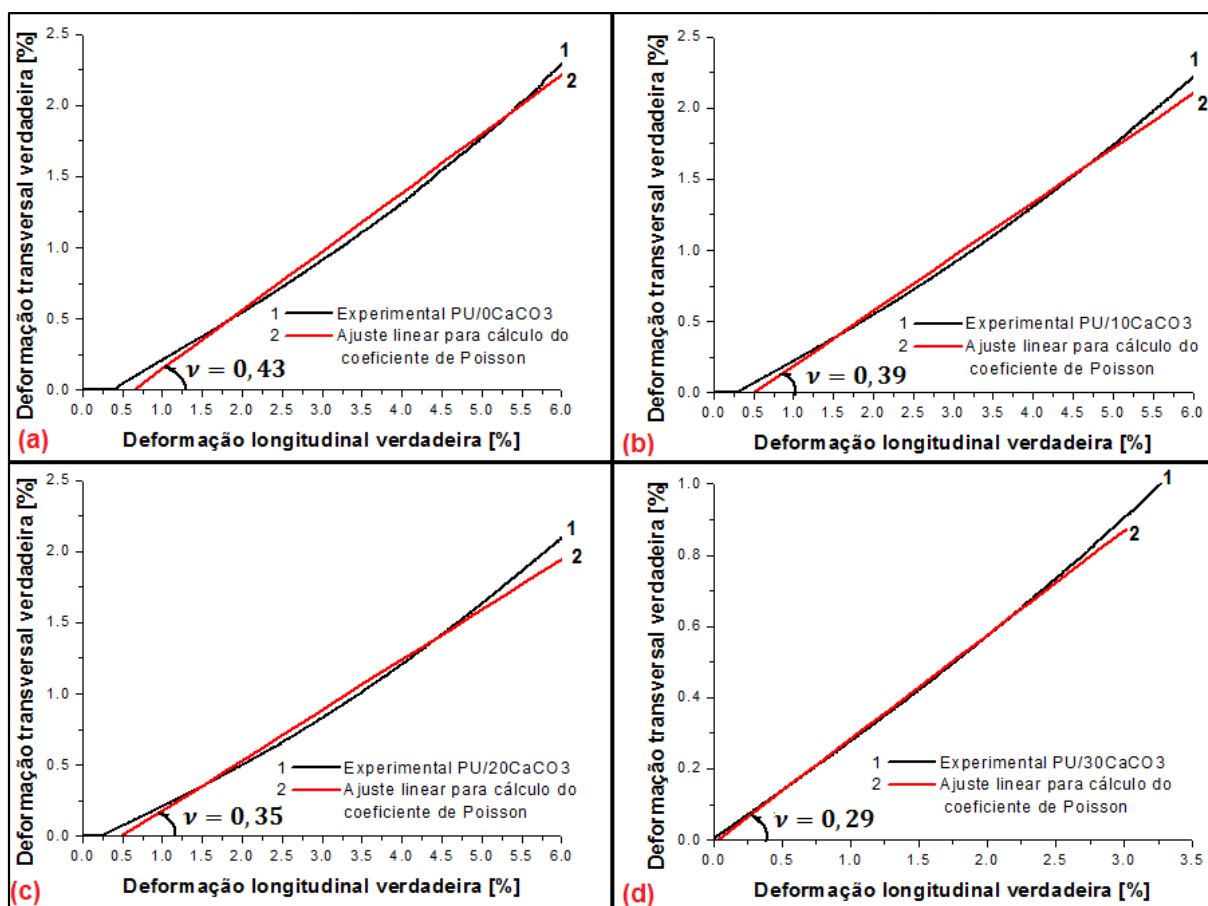


Figura 22 - Curva deformação transversal verdadeira versus deformação longitudinal verdadeira para cálculo do coeficiente de Poisson em tração para: (a) poliuretana pura; (b) compósito com 10% de carbonato de cálcio; (c) compósito com 20% de carbonato de cálcio e (d) compósito com 30% de carbonato de cálcio

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 2 - Valores médios das propriedades obtidas nos ensaios de tração para poliuretana pura

Propriedades	Resultados
Tensão de escoamento [MPa]	37,6
Deformação na tensão de escoamento [%]	6,25
Módulo de elasticidade [GPa]	1,28
Coeficiente de Poisson	0,43

Fonte: Autoria Própria.

Para as análises dos diagramas tensão-deformação verdadeira e das propriedades dos compósitos seguiu-se a mesma metodologia para a poliuretana pura. A Figura 23 exibe uma comparação dos diagramas tensão-deformação verdadeira para o polímero puro e com adição de carbonato de cálcio.

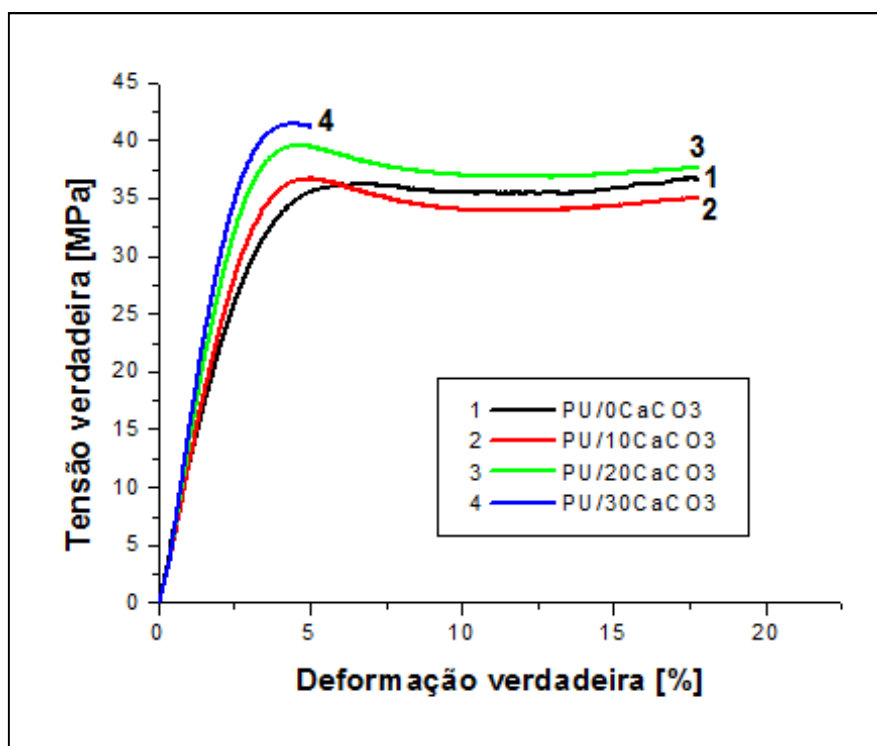


Figura 23 - Diagrama tensão-deformação verdadeira sob tração para poliuretana pura e compósitos
Fonte: Autoria Própria.

O diagrama para a poliuretana com 30% de carbonato de cálcio mostra que houve a ruptura do material logo após atingir o limite de escoamento e ao entrar na região de amolecimento. Nota-se uma similaridade ao comportamento mecânico do concreto, ou seja, com a adição de 30% em massa de carbonato de cálcio o material torna-se mais frágil, não suportando grandes deformações sob tração. Para os compósitos com 10 e 20% de adição de carbonato de cálcio o fenômeno de softening é mais acentuado ao passo que o hardening é mais suave comparado com o polímero puro. Os valores médios das propriedades encontradas para os compósitos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores médios das propriedades obtidas nos ensaios de tração para os compósitos.

Propriedades	PU/10CaCO ₃	PU/20CaCO ₃	PU/30CaCO ₃
Tensão de escoamento [MPa]	37,39	38,59	41,94
Deformação no escoamento [%]	4,89	4,19	3,68
Módulo de elasticidade [GPa]	1,49	1,74	2,29
Coefficiente de Poisson	0,39	0,35	0,29

Fonte: Autoria Própria.

Analisando a Tabela 2 e a Tabela 3 é possível observar que com o aumento de carbonato de cálcio inicialmente notou-se valores próximos de tensão de escoamento à tração e posteriormente um aumento para os compósitos com 20 e 30% de adição do mineral e uma diminuição da deformação nestes valores, a Figura 24 ilustra graficamente estas variações.

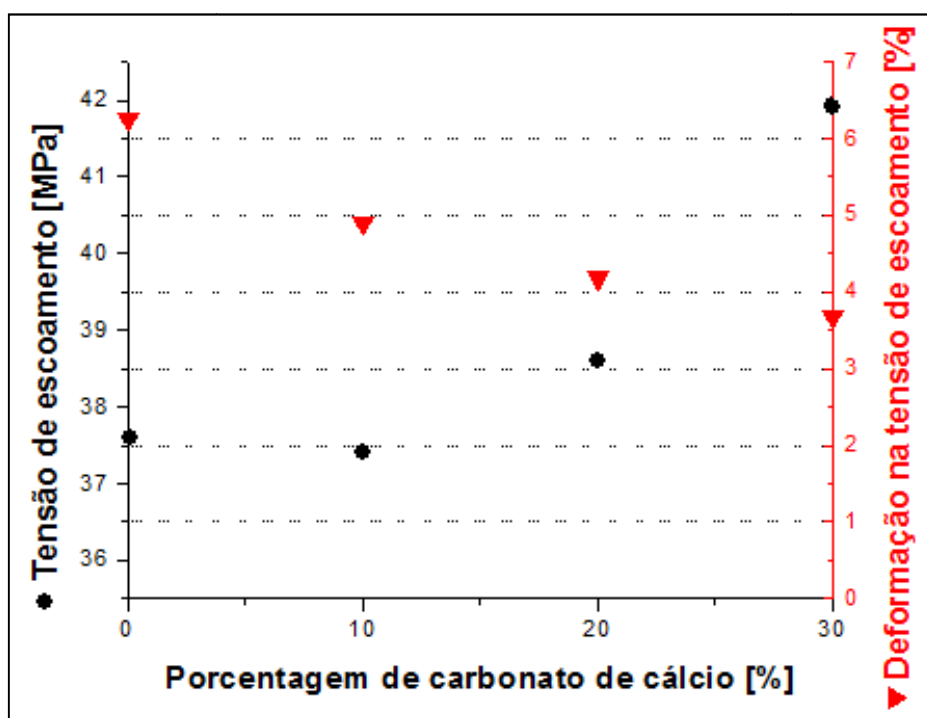


Figura 24 - Variação do limite de resistência à tração e sua respectiva deformação em relação a porcentagem de carbonato de cálcio
Fonte: Autoria Própria.

Os valores do módulo de elasticidade acompanharam o aumento da porcentagem de adição de carbonato de cálcio, evidenciando assim o aumento da rigidez do material e uma menor deformação no regime elástico. Já os valores do coeficiente de Poisson sofrem uma diminuição com o aumento da adição das cargas minerais como pode ser observada pela Figura 25.

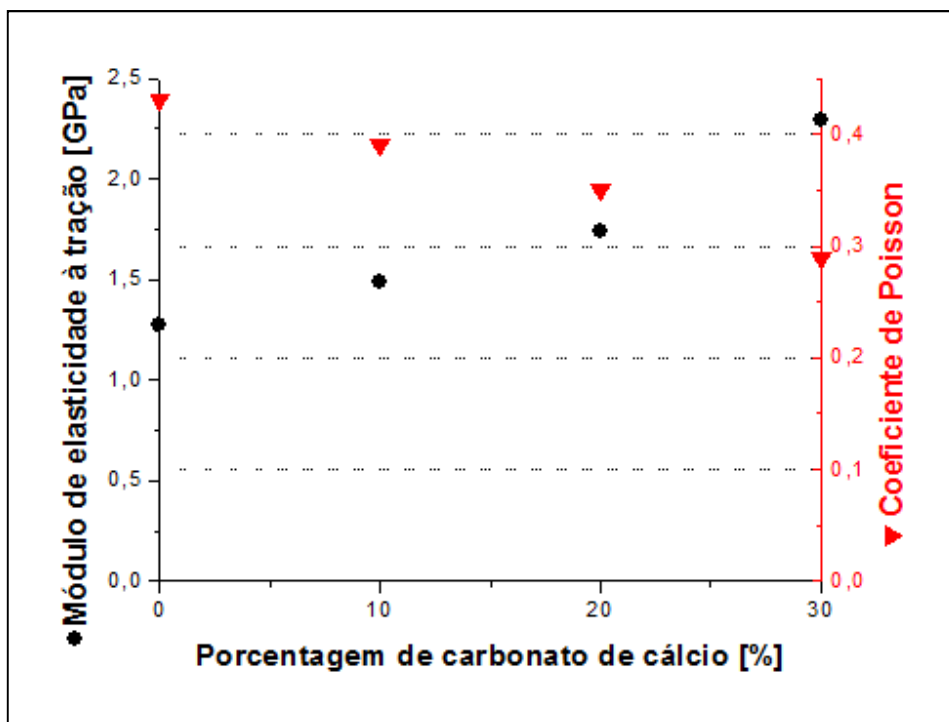


Figura 25 - Variação do módulo de elasticidade à tração e do coeficiente de Poisson em relação a porcentagem de carbonato de cálcio
Fonte: Autoria Própria.

4.1.2 Resultados dos ensaios de compressão

Os ensaios de compressão foram realizados de acordo com a norma ASTM D695-96 a uma velocidade de 1,3 mm/min. Juntamente com os resultados dos ensaios monotônicos de tração, os valores adquiridos dos ensaios de compressão foram utilizados para a obtenção dos parâmetros de calibração do modelo de Drucker-Prager.

Os primeiros ensaios foram analisados com a ajuda do deslocamento do travessão da máquina de ensaio. Os valores da deformação e tensão de engenharia foram obtidos através das Equações (11) e (12), considerando a variação do comprimento do corpo de prova em função do deslocamento do travessão da máquina de ensaios, e a curva resposta é exibida na Figura 26.

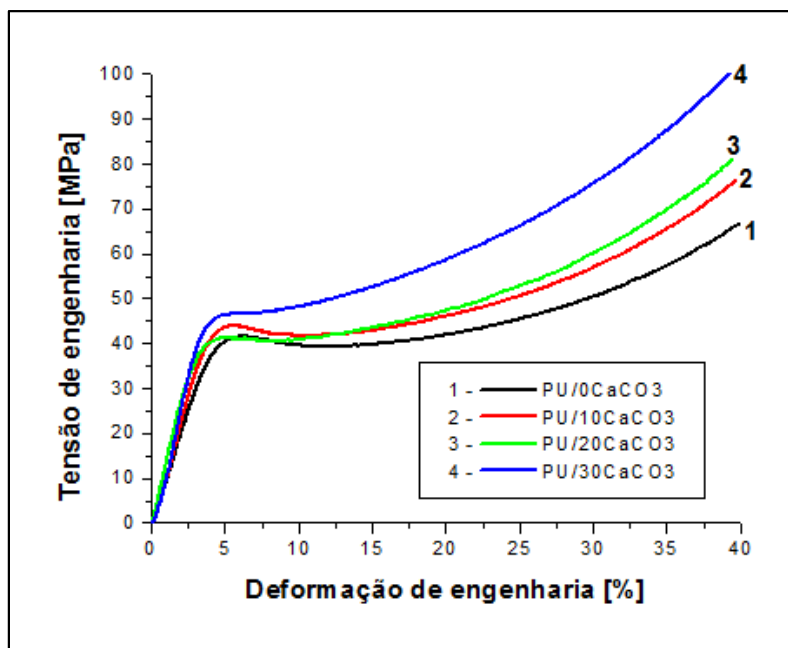


Figura 26 - Diagrama tensão-deformação de engenharia sob compressão para poliuretana pura e compósitos
Fonte: Autoria Própria.

Comparados com os resultados obtidos dos ensaios de tração, os corpos de prova apresentaram níveis superiores de tensão e deformação quando sofreram solicitação de compressão.

Sabe-se que os cálculos das tensões e deformações de engenharia não refletem os valores reais que ocorrem durante todo o ensaio, pois estes são obtidos considerando a geometria inicial do corpo de prova. Durante o ensaio de compressão o corpo de prova sofre um aumento de diâmetro e diminuição de comprimento logo após atingir seu limite de escoamento, ou seja, ao entrar na região plástica do material. Com isso utilizou-se a técnica de correlação de imagens para que fosse possível a verificação da variação do comprimento e do diâmetro do corpo de prova durante o procedimento de ensaio. Na Figura 27 é possível observar a variação da deformação através das marcações aplicadas nos corpos de prova de compressão.

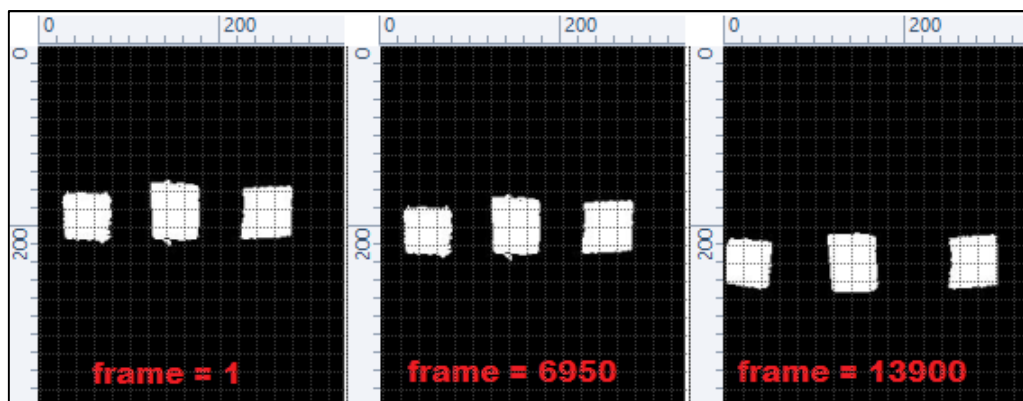


Figura 27 - Variação do deslocamento das marcações nos corpos de prova sujeitos à compressão através da análise por correlação de imagens

Fonte: Autoria Própria.

Com os valores dos deslocamentos longitudinais foi possível o cálculo da deformação longitudinal verdadeira ($\varepsilon_{long}^{c,v}$) em porcentagem dada por:

$$\varepsilon_{long}^{c,v} = 100 \cdot \ln \left(\frac{h_0 - \Delta h}{h_0} \right) \quad (20)$$

onde:

h_0 - comprimento inicial do corpo de prova;

Δh - variação do comprimento do corpo de prova.

Assim, foi possível obter os diagramas tensão-deformação verdadeira sob compressão para a poliuretana pura e compósitos, além de comparar a curva resposta verdadeira com a curva resposta de engenharia conforme Figura 28.

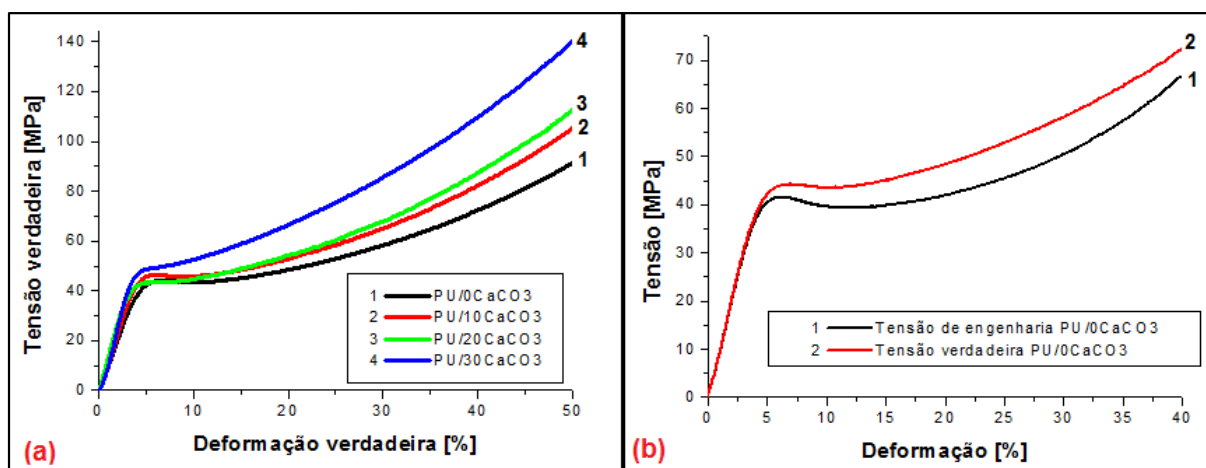


Figura 28 - (a) Diagrama tensão-deformação verdadeira sob compressão para poliuretana pura e compósitos; (b) - Comparação entre o diagrama tensão-deformação de engenharia e verdadeira sob compressão.

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 28 (a) mostra que os compósitos exibiram comportamento semelhante para a poliuretana pura, apresentando um pico de tensão após região elástica seguido de um amolecimento causado pela perda de rigidez do material e posterior endurecimento. Porém destaca-se que o fenômeno de softening é mais visível para os materiais com menores teores de carbonato de cálcio, para o compósito com 30% de adição do mineral o amolecimento é praticamente nulo. Pela Figura 28 (b) é possível comparar as curvas de engenharia e verdadeira e nota-se que no regime elástico as curvas se coincidem e que houve um aumento dos valores de tensão acompanhados de um softening menos acentuado para os valores verdadeiros.

Os valores das propriedades médias do polímero puro e dos compósitos com carbonato de cálcio são mostrados na Tabela 4, obtidos através das Equações (13) e (14) pelo deslocamento do travessão da máquina de ensaios.

Tabela 4 - Valores médios das propriedades obtidas nos ensaios de compressão.

Propriedades	PU pura	PU/10CaCO ₃	PU/20CaCO ₃	PU/30CaCO ₃
Tensão de escoamento [MPa]	44,932	47,479	43,371	47,553
Deformação na tensão de escoamento [%]	7,127	6,336	6,242	5,741
Módulo de elasticidade [GPa]	1,058	1,225	1,364	1,66

Fonte: Autoria Própria.

Pela extensometria óptica por correlação de imagens foi possível obter os deslocamentos das marcações centrais e laterais e assim levantar os diagramas tensão-deformação para o polímero puro e os compósitos. Através da marcação central obteve-se o deslocamento longitudinal do corpo de prova e pelas marcações laterais obteve-se a variação diametral. É importante observar que, ao se aplicar uma força de compressão em um corpo de prova, o mesmo sofre uma deformação distribuída igualmente a partir das bases da amostra como ilustra a Figura 29 (a). Isto significa que para um dado deslocamento do travessão da máquina de ensaios e para um material homogêneo e isotrópico, a marcação fixada no centro do corpo de prova irá sofrer um deslocamento equivalente à metade do deslocamento imposto pela máquina. Desta forma foi necessário duplicar os valores obtidos pela correlação de imagens para a marcação central. Assim foi possível comparar o deslocamento do travessão da máquina com os valores obtidos pela correlação de imagens, Figura 29 (b).

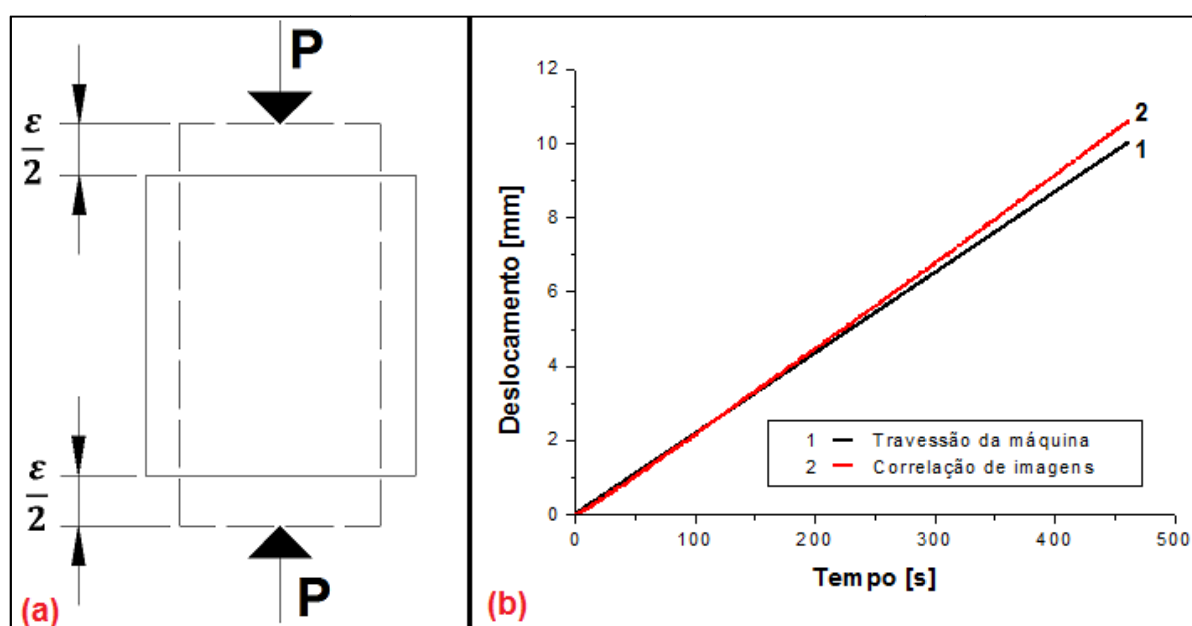


Figura 29 - (a) distribuição da deformação em um corpo sob compressão; (b) comparação entre o deslocamento do travessão da máquina de ensaio *versus* extensometria óptica por correlação de imagens para ensaio de compressão
Fonte: Autoria Própria.

Foi registrada uma diferença relativa média de 5,45% entre os valores de deslocamento da marcação central pela correlação de imagens e pelo deslocamento do travessão da máquina de ensaios. Como pode ser observada pela Figura 29 (b) a

divergência dos valores inicia-se aproximadamente a partir da metade do ensaio, onde há uma grande influência do deslocamento do travessão da máquina de ensaio e da iluminação utilizada nas gravações. O deslocamento do travessão gera uma sombra nas marcações e há uma mudança na geometria das marcações analisadas, causando uma mudança do centroide e conseqüentemente uma leitura dos valores com um erro que tende a aumentar conforme o deslocamento do travessão aumenta. No programa utilizado para a análise dos vídeos é possível ajustar o nível de tonalidade da cor branca utilizada para a análise, porém mesmo após diversas tentativas ainda notou-se uma pequena diferença entre os valores. Tentou-se contornar este problema utilizando uma iluminação mais focalizada nos corpos de prova, porém a mesma gerava um reflexo indesejado nas amostras devido à textura aleatória da superfície das mesmas. A iluminação foi ajustada antes das gravações de modo que não houvesse nenhum tipo de reflexo, pois estes são captados durante a análise das correlações de imagens e geram grandes erros ao interferirem no deslocamento dos centroides das marcações. Outra dificuldade encontrada durante as gravações foi a mudança de foco da câmera em alguns ensaios, principalmente no início das gravações, que contribuíram com a propagação dos erros.

Pelas marcações laterais foram obtidas as variações dos diâmetros dos corpos de prova e desta forma foi possível calcular os valores da deformação transversal verdadeira ($\varepsilon_{transv}^{c,v}$) sob compressão e da tensão verdadeira (σ_{verd}^c) sob compressão dadas por:

$$\varepsilon_{transv}^{c,v} = \ln \left(\frac{D}{D_0} \right) \quad (21)$$

$$\sigma_{verd}^c = \frac{4F}{\pi \left(D_0 \left(1 + \frac{\varepsilon_{transv}^{c,v}}{100} \right) \right)^2} \quad (22)$$

sendo:

D_0 - diâmetro inicial do corpo de prova;

D - diâmetro instantâneo do corpo de prova;

A variação do diâmetro obtido pela correlação de imagens foi comparada com a variação do diâmetro teórico. Os valores teóricos foram calculados a partir da

poliuretana pura aplicando-se os valores conhecidos na Equação (19) (cálculo do coeficiente de Poisson). Para o polímero puro utilizou-se um coeficiente de Poisson de 0,43 e os valores da deformação longitudinal verdadeira obtidos pela Equação (20). Com os valores das deformações transversais obteve-se os valores instantâneos para o diâmetro teórico através da equação da deformação transversal verdadeira sob compressão, Equação (21). A comparação entre a variação do diâmetro teórico e do diâmetro resultante da correlação de imagens pode ser observado pela Figura 30 (a). Nota-se que inicialmente as curvas coincidem-se porém após um certo período (aproximadamente aos 75 segundos) há uma divergência entre elas. Analisando a Figura 30 (b) é possível observar que esta diferença ocorre logo após o material atingir seu limite de escoamento, ou seja, houve uma convergência na região elástica e uma divergência na região plástica. Durante os ensaios notou-se que o corpo de prova sofreu uma deformação em forma de "S", onde o mesmo, na tentativa de encontrar um plano de cisalhamento, acomoda-se alterando sua direção axial. Acredita-se ser esse o motivo de tal diferença entre os valores, já que as marcações são posicionadas no centro do corpo de prova e onde é mais acentuado tal fenômeno.

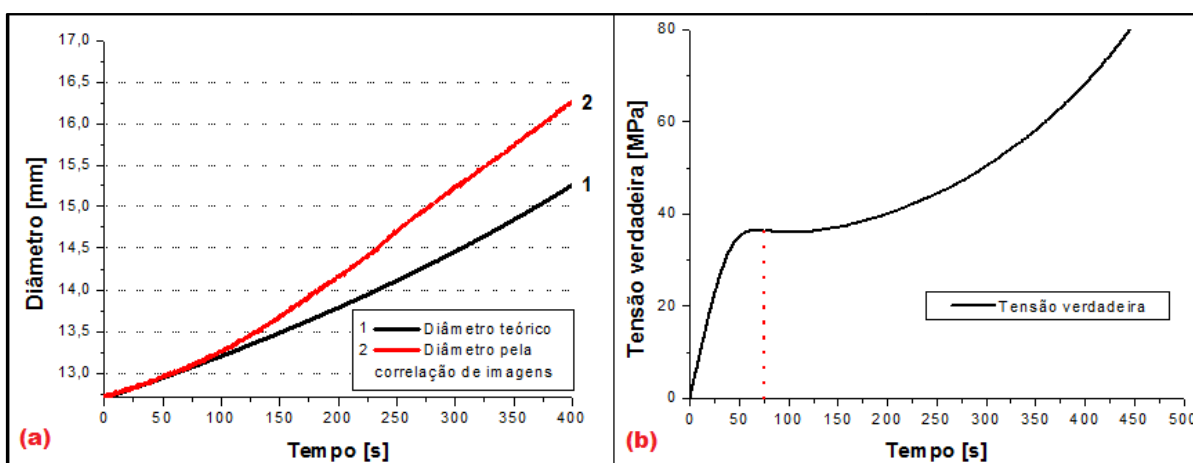


Figura 30 - (a) comparação entre diâmetro teórico versus diâmetro pela correlação de imagens; (b) diagrama tensão verdadeira versus tempo
 Fonte: Autoria Própria.

Com os valores da deformação transversal verdadeira também foi possível o cálculo do coeficiente de Poisson, Equação (19). Como já mencionado, o coeficiente de Poisson pode ser determinado através do gráfico da deformação transversal verdadeira versus deformação longitudinal verdadeira, onde o coeficiente de Poisson

é igual ao coeficiente angular da reta obtida por ajuste linear. Para os ensaios de compressão, os valores dos coeficientes de Poisson podem ser observados graficamente na Figura 31. Como pode ser observado, os valores do coeficiente de Poisson sob compressão apresentaram uma pequena diferença em relação aos valores obtidos sob tração.

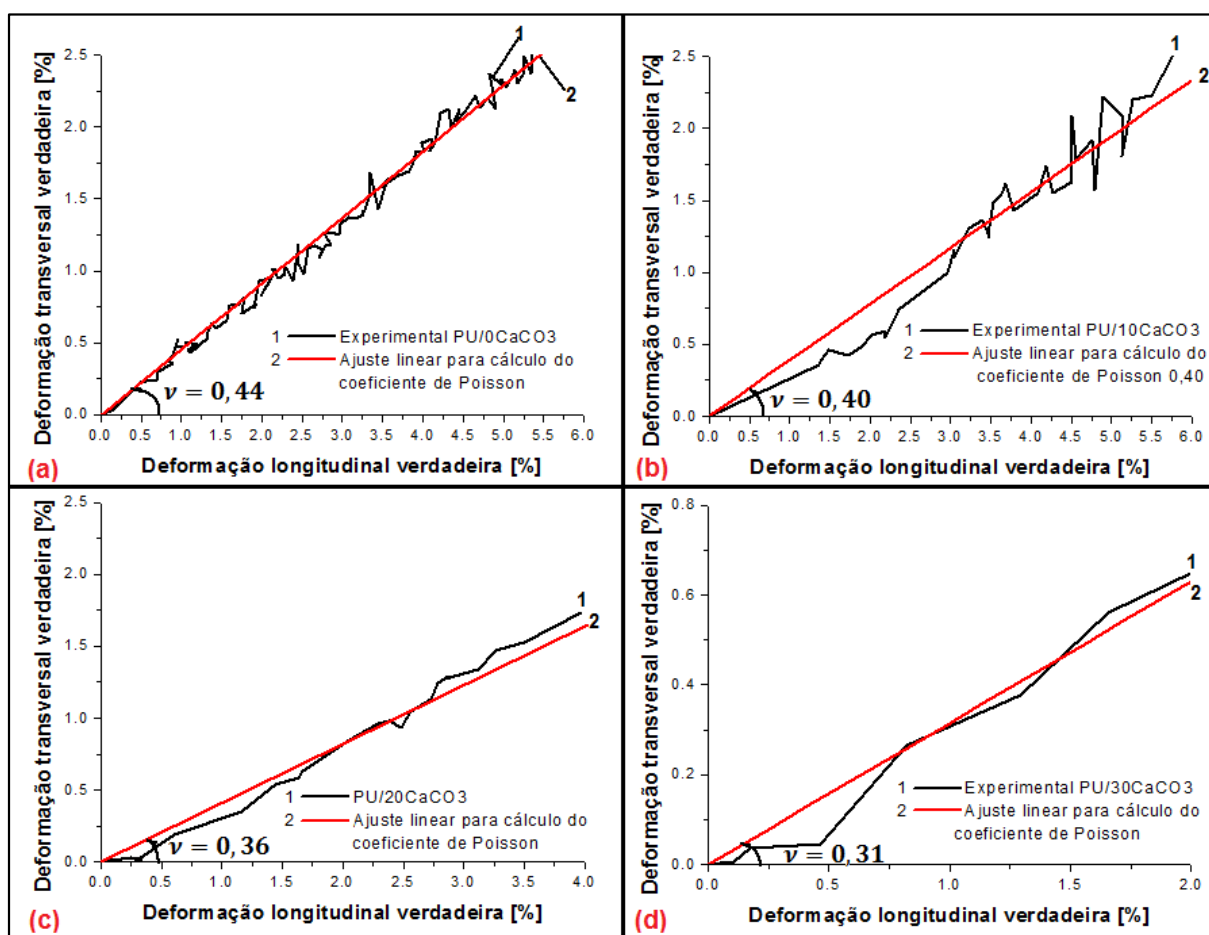


Figura 31 - Curva deformação transversal verdadeira versus deformação longitudinal verdadeira para cálculo do coeficiente de Poisson em compressão para: (a) poliuretana pura; (b) compósito com 10% de carbonato de cálcio; (c) compósito com 20% de carbonato de cálcio e (d) compósito com 30% de carbonato de cálcio

Fonte: Autoria Própria.

Posteriormente foi possível o levantamento dos diagramas tensão-deformação verdadeiras para os valores obtidos através da correlação de imagens como também a obtenção das propriedades para o polímero puro e compósitos. A Figura 32 ilustra uma comparação entre as curvas obtidas. Os métodos 1 e 2 baseiam-se na Equação (13), sendo o primeiro através do deslocamento do travessão da máquina de ensaios e o segundo através da extensometria óptica por correlação de imagens para a marcação central. Nos métodos 3 e 4 aplica-se os

valores obtidos da variação do diâmetro pela correlação de imagens, utilizando a Equação (22) para o método 3 e para o método 4 aplica-se a equação da tensão verdadeira obtida pela relação entre força e área instantânea transversal do corpo de prova.

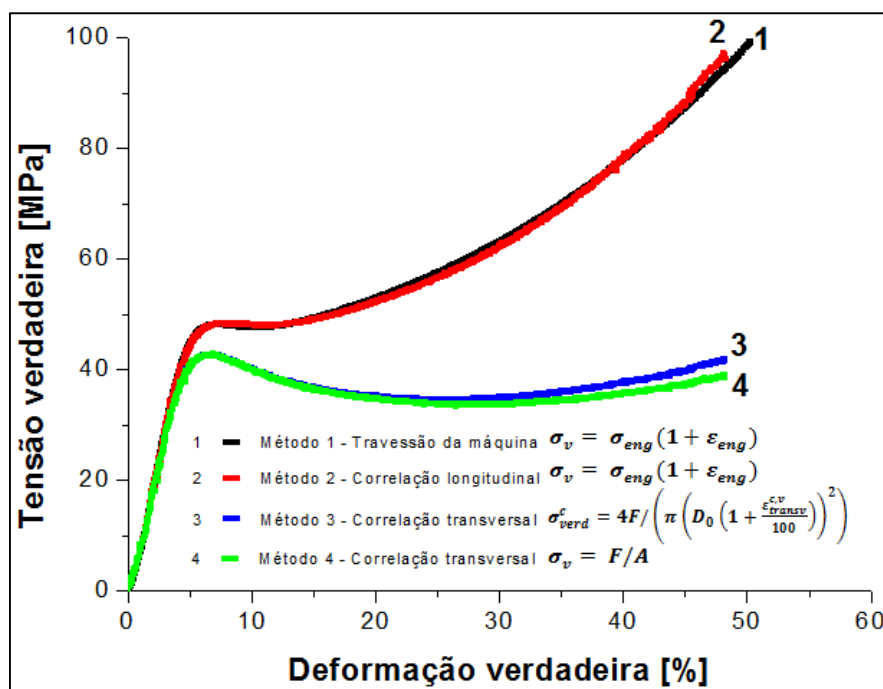


Figura 32 - Comparação entre os diagramas tensão-deformação verdadeiras sob compressão obtidas pelo deslocamento do travessão da máquina de ensaios e pelas análises da extensometria óptica por correlação de imagens

Fonte: Autoria Própria.

Nota-se que as curvas obtidas pelos métodos 1 e 2 convergem entre si porém apresentam uma grande divergência para as curvas dos métodos 3 e 4. A aproximação das curvas 1 e 2 já era esperada pois ambas foram calculadas pela deformação longitudinal através dos deslocamentos longitudinais do travessão da máquina de ensaios e pela correlação de imagens, que apresentaram uma pequena diferença relativa entre si. O comportamento das curvas obtidas pelos métodos 3 e 4 é explicada pelo fato de ambas serem dependentes dos valores das deformações transversais e, como já mencionado anteriormente, a deformação dos corpos de prova em forma de "S" causada por cisalhamento pode ser o agente causador de tal comportamento. É importante observar que este fenômeno causa uma distribuição não uniforme da deformação nas amostras, direcionando a maior parte na região central. Fica evidente portanto que por mais sutil que seja o efeito do cisalhamento,

este causa uma maior variação da área transversal e por consequência uma diminuição mais acentuada dos valores de tensão. A comparação entre os valores das propriedades médias obtidas pelos diagramas tensão-deformação verdadeiras através do deslocamento do travessão da máquina e pela extensometria por correlação de imagens pode ser observados na Tabela 5.

Tabela 5- Comparação entre as diferenças médias relativas das propriedades obtidas nos ensaios de compressão através do deslocamento do travessão da máquina de ensaios e pela extensometria por correlação de imagens

Diferenças médias relativas em relação aos valores obtidos pelo método 1	Tensão de escoamento [%]	Deformação na tensão de escoamento [%]	Módulo de elasticidade [%]
PU/0CaCO3
Método 2	0,397	2,154	0,583
Método 3	11,16	5,289	2,648
Método 4	11,10	5,289	2,647
PU/10CaCO3
Método 2	0,82	0,811	1,648
Método 3	9,156	21,506	1,761
Método 4	10,04	21,521	1,76
PU/20CaCO3
Método 2	0,333	2,642	0,792
Método 3	9,202	4,869	0,048
Método 4	9,088	10,016	0,046
PU/30CaCO3
Método 2	0,115	1,374	1,355
Método 3	10,36	10,365	1,1258
Método 4	10,32	10,321	1,1256

Fonte: Aatoria Própria.

4.1.3 Resultados dos ensaios de flexão

Os ensaios monotônicos de flexão foram realizados seguindo-se a norma ASTM D790-96, a qual recomenda uma deformação máxima de 5%. A fim de verificar as configurações ideais para os ensaios, foram realizados testes preliminares

variando-se a velocidade do deslocamento do travessão da máquina. Adotando-se baixas velocidades a curva resposta mostra um comportamento altamente serrilhado. Desta maneira com o objetivo de se encontrar uma velocidade mais adequada para a realização dos ensaios e para a coleta dos dados, optou-se por utilizar uma velocidade de 1,3 mm/min., a qual mostrou um comportamento serrilhado menos acentuado como mostra a Figura 33.

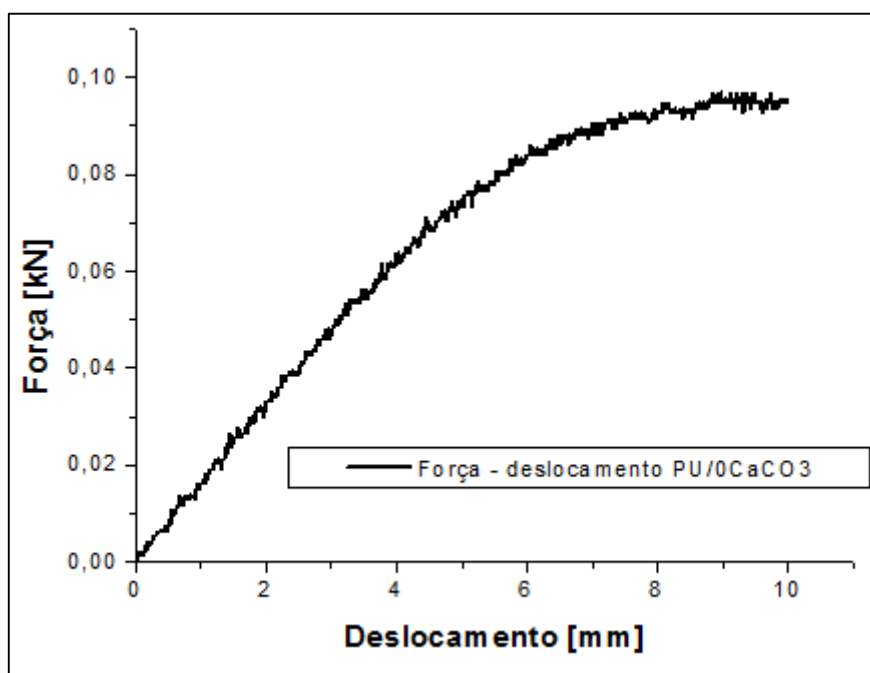


Figura 33 - Diagrama força-deslocamento sob flexão
Fonte: Autoria Própria.

Para a análise dos ensaios monotônicos de flexão considerou-se que os corpos de prova fossem inicialmente retilíneos, o material fosse homogêneo e isotrópico e seguiu-se a hipótese de Bernoulli-Navier, que considera a manutenção das seções planas do corpo de prova. Para pequenas deformações e dentro do regime elástico os corpos de prova sob flexão apresentam uma linha neutra, apresentando tensões de tração abaixo desta linha e de compressão acima desta linha.

O diâmetro do cilindro do aplicador de carga foi selecionado de modo que a carga fosse imposta pontualmente somente no centro do corpo de prova durante todo o ensaio, sem que houvesse nenhum outro contato com qualquer outra região do corpo de prova. Assim, a tensão devido à flexão foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\sigma^f = \frac{3PL}{2bt^2} \quad (23)$$

onde:

P = carga aplicada no centro do corpo de prova;

L = distância entre os apoios;

t = espessura do corpo de prova;

b = largura do corpo de prova.

O módulo de elasticidade transversal sob flexão foi encontrada pela seguinte equação:

$$E^f = \frac{PL^3}{4bt^3y} \quad (24)$$

onde:

y = flecha formada pela deformação do corpo de prova. O valor correspondente foi medido pelo deslocamento do travessão da máquina de ensaios e pela correlação de imagens através da marcação central.

E a deformação sob flexão é dada por:

$$\varepsilon^f = \frac{PLt}{8E^f I} \quad (25)$$

onde:

I = momento de inércia do corpo de prova.

Para os ensaios de flexão monotônico foram aplicados um deslocamento do travessão da máquina de 10 milímetros, a Figura 34 mostra a comparação entre os diagramas tensão-deformação sob flexão entre a poliuretana pura e os compósitos. Para uma melhor visualização e para se anular o efeito serrilhado foram realizadas um ajuste polinomial nas curvas.

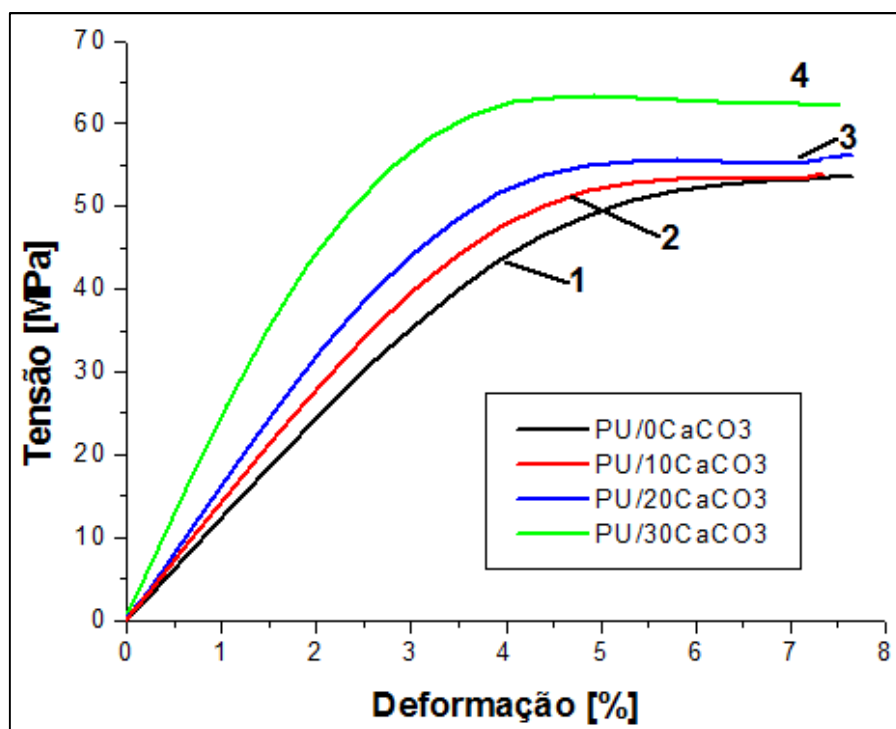


Figura 34 - Diagrama tensão-deformação sob flexão para poliuretana pura e compósitos
Fonte: Autoria Própria.

É possível observar que sob flexão a poliuretana pura e os compósitos apresentaram comportamento não-linear e que com o aumento da adição do carbonato de cálcio o material torna-se mais rígido, fenômeno que pode ser verificado pelo aumento do módulo de elasticidade do material.

Os valores médios das propriedades da poliuretana pura e dos compósitos podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores médios das propriedades obtidas nos ensaios de flexão.

Propriedades	PU pura	PU/10CaCO ₃	PU/20CaCO ₃	PU/30CaCO ₃
Tensão de flexão para deformação de 0.5% [MPa]	6,232	6,721	7,997	10,326
Módulo de elasticidade para deformação de 0.5% [GPa]	1,219	1,343	1,596	2,059

Fonte: Autoria Própria.

Através da extensometria óptica por correlação de imagens foi possível obter o deslocamento da marcação fixada no centro do corpo de prova no sentido axial de

aplicação de carga e comparar os valores com o deslocamento do travessão da máquina de ensaio conforme ilustra a Figura 35. Com os valores do deslocamento das marcações foi possível obter o módulo de elasticidade para a deformação de 0,5% e os valores médios obtidos podem ser observados na Tabela 7. Observou-se uma diferença média relativa de 1,95% entre os deslocamentos obtidos pela análise de correlação de imagens e pelo travessão da máquina. Esta variação se deve principalmente pela qualidade das gravações dos ensaios, onde em alguns casos houve um desvio repentino do foco da câmera que gerou uma mudança nos centroides das marcações e um erro nas análises dos deslocamentos. Estas variações ocorreram com maior frequência a partir da metade do tempo de ensaio quando o travessão da máquina obstruía parte da iluminação e gerava uma sombra indesejável nos corpos de prova devido ao seu deslocamento, provocando assim a mudança de foco nas gravações.

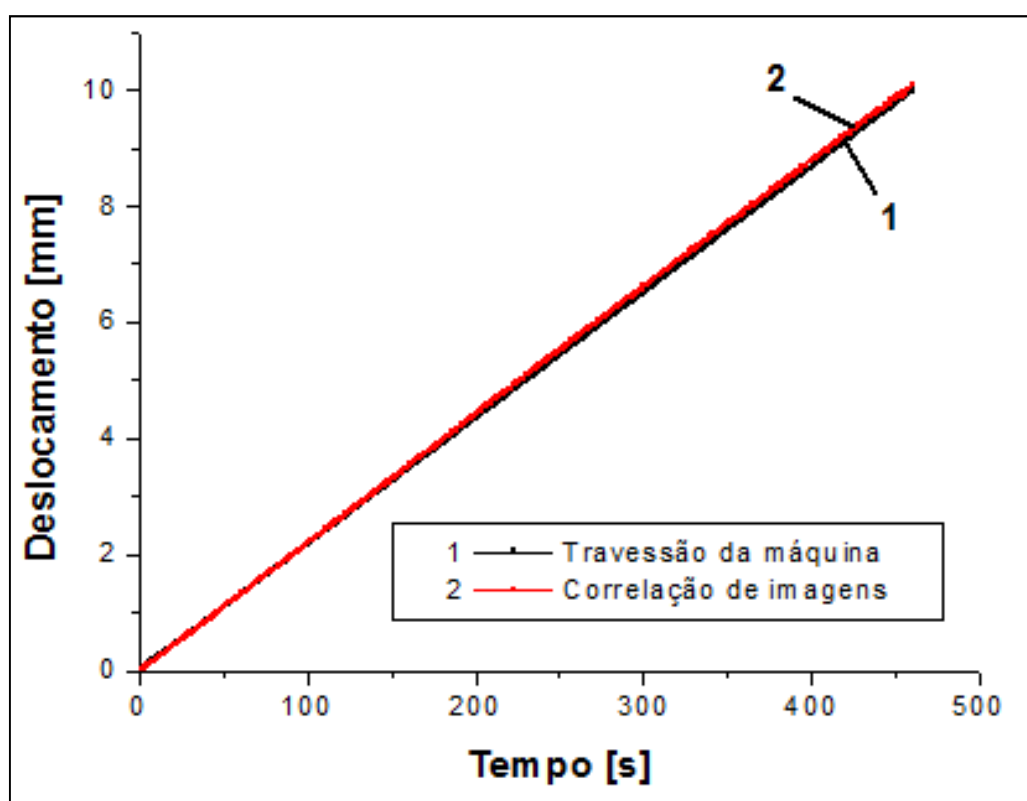


Figura 35 - Comparação entre o deslocamento da máquina de ensaio x correlação de imagens para ensaio de flexão.
Fonte: Autoria Própria.

Tabela 7 - Valores médios obtidos pela extensometria óptica por correlação de imagens para ensaio de flexão.

Propriedades	PU pura	PU/10CaCO ₃	PU/20CaCO ₃	PU/30CaCO ₃
Diferença relativa em relação ao deslocamento do travessão [%]	1,829	1,897	2,009	2,060
Módulo de elasticidade para deformação de 0.5% [GPa]	1,246	1,367	1,606	2,137
Diferença relativa entre módulo de elasticidade obtido por correlação de imagens e pelo travessão da máquina [%]	2,634	2,902	1,953	4,371

Fonte: Autoria Própria.

Os valores obtidos levaram em consideração que a distância entre os pontos de apoios permanecem constantes durante o ensaio, porém sabe-se que durante o procedimento os pontos sofrem uma variação de posição devido à flexão do corpo de prova como mostra a Figura 36 (a). Este fenômeno pôde ser observado através da análise da correlação de imagens onde mostrou que as marcações posicionadas nos apoios sofreram um deslocamento conforme ilustra a Figura 36 (b).

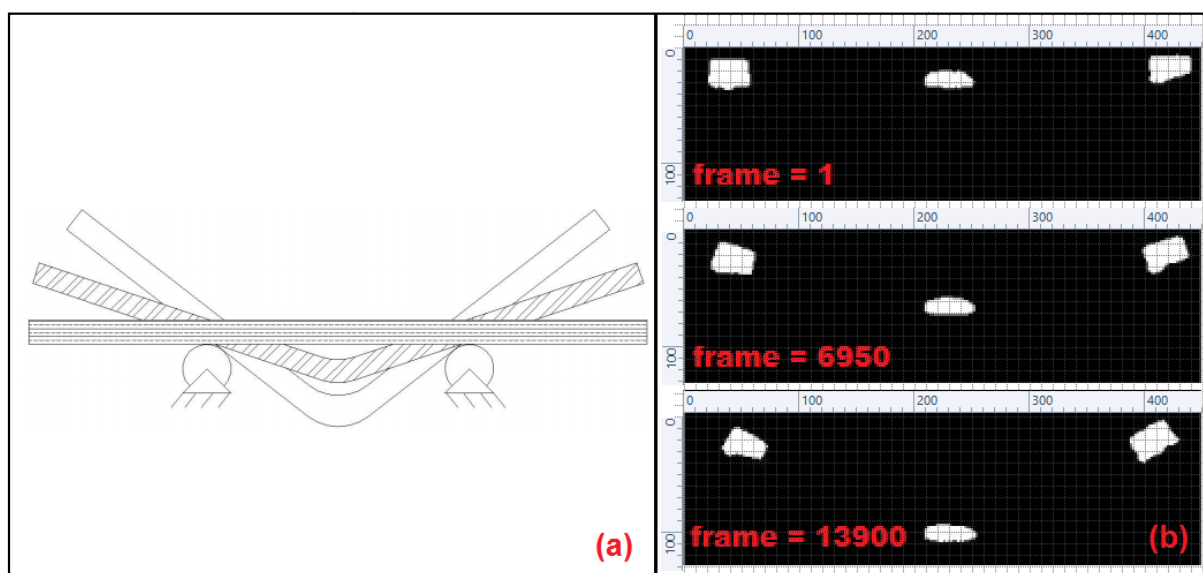


Figura 36 - (a) deslocamento do corpo de prova no ensaio de flexão, (b) deslocamento das marcações dos apoios do corpo de prova de flexão através da correlação de imagens

Fonte: (a) Costa (2007); (b) Autoria Própria.

4.2 RESULTADO DAS SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

Para as simulações dos ensaios de tração, compressão e flexão foram utilizados os modelos de Drucker-Prager e de von Mises com viscoplasticidade. Os parâmetros de calibração para os modelos foram obtidos através dos ensaios experimentais, sendo que os parâmetros necessários para o modelo de Drucker-Prager foram determinados a partir dos ensaios de compressão e tração.

4.2.1 Parâmetros dos modelos

Como descrito no capítulo 2.4.4 o modelo de Drucker-Prager é aplicado em materiais que apresentam tensão de escoamento sob compressão maior que sob tração, característica presente nos materiais estudados neste trabalho. O software ABAQUS® possui este modelo implementado e é utilizado juntamente com o modelo elástico, sendo assim necessário a utilização das propriedades elásticas do material estudado (módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson). Os parâmetros necessários para o modelo de Drucker-Prager são os valores do ângulo de dilatação do material (ψ), ângulo de atrito interno do material (β) e coesão (d). Estes valores foram obtidos a partir da reta que representa a superfície de escoamento do modelo conforme já ilustrado na Figura 5. Para a obtenção da reta são necessários dois pares de pontos p-t, onde depois é possível obter os parâmetros desejados. O ponto p é definido através da tensão média entre as tensões principais ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$) e definida por:

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (26)$$

Para o caso de ensaio uniaxial, tem-se que $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$ e p é definido por:

$$p = -\frac{\sigma_1}{3} \quad (27)$$

onde σ_1 é positivo para tração e negativo para compressão.

O valor de q é dado pela tensão equivalente de von Mises:

$$q = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} \quad (28)$$

Novamente, para o caso de ensaio uniaxial $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$ e q é reduzido para:

$$q = \sigma_1 \quad (29)$$

Os pares de pontos foram gerados através dos valores de tensão de escoamento à tração e compressão obtidos pelos ensaios monotônicos e os parâmetros do modelo de Drucker-Prager para o polímero puro e para os compósitos são mostrados na Tabela 8, seguindo-se a regra de fluxo associado ($\psi = \beta$).

Tabela 8 - Parâmetros do modelo de Drucker-Prager

Parâmetro	PU pura	PU/10CaCO3	PU/20CaCO3	PU/30CaCO3
Ângulo de atrito interno/ ângulo de dilatação ($\psi = \beta$) [°]	14,94	19,63	9,93	10,65
Coesão (d) [MPa]	36,145	41,835	40,841	44,569

Fonte: Autoria Própria.

Para o modelo viscoplástico utilizado foi necessário a calibração dos quatro parâmetros (f , A , n e m). O parâmetro f define o comportamento elástico do modelo e foi obtido através da realização de ensaio de tração sob diferentes velocidades. Foram encontrados os módulos de elasticidade para cada curva tensão-deformação verdadeira e verificou-se para quais velocidades de ensaio o módulo não sofresse maiores variações. O parâmetro f foi então calculado pela Equação (9) e os demais parâmetros foram obtidos através de tentativa, com valores iniciais retirados do trabalho de Costa (2007). Através de ensaio de tração sob diferentes velocidades obteve-se o parâmetro f que foi utilizado nas simulações, Tabela 9. O parâmetro m em todos os casos foi igual a zero e os demais parâmetros serão mostrados nos próximos tópicos.

Tabela 9 - Parâmetro "f" do modelo viscoplástico

Parâmetro	PU/0CaCO ₃	PU/10CaCO ₃	PU/20CaCO ₃	PU/30CaCO ₃
Parâmetro "f"	0.05	0.014	0.129	0.0268

Fonte: Autoria Própria.

4.2.2 Resultados das simulações de tração

A Figura 37 mostra os resultados das simulações para os ensaios de tração da poliuretana pura e compósitos comparados com os resultados experimentais. Para o modelo de Drucker-Prager foram utilizados os parâmetros da Tabela 8 e para o modelo viscoplástico foram utilizados os parâmetros da Tabela 9 juntamente com os seguintes parâmetros:

- PU0/CaCO₃: "A" igual a 4 e "n" igual a 1,25;
- PU/10CaCO₃: "A" igual a 6 e "n" igual a 1,25;
- PU/20CaCO₃: "A" igual a 3 e "n" igual a 1,15;
- PU/30CaCO₃: "A" igual a 2 e "n" igual a 1,25.

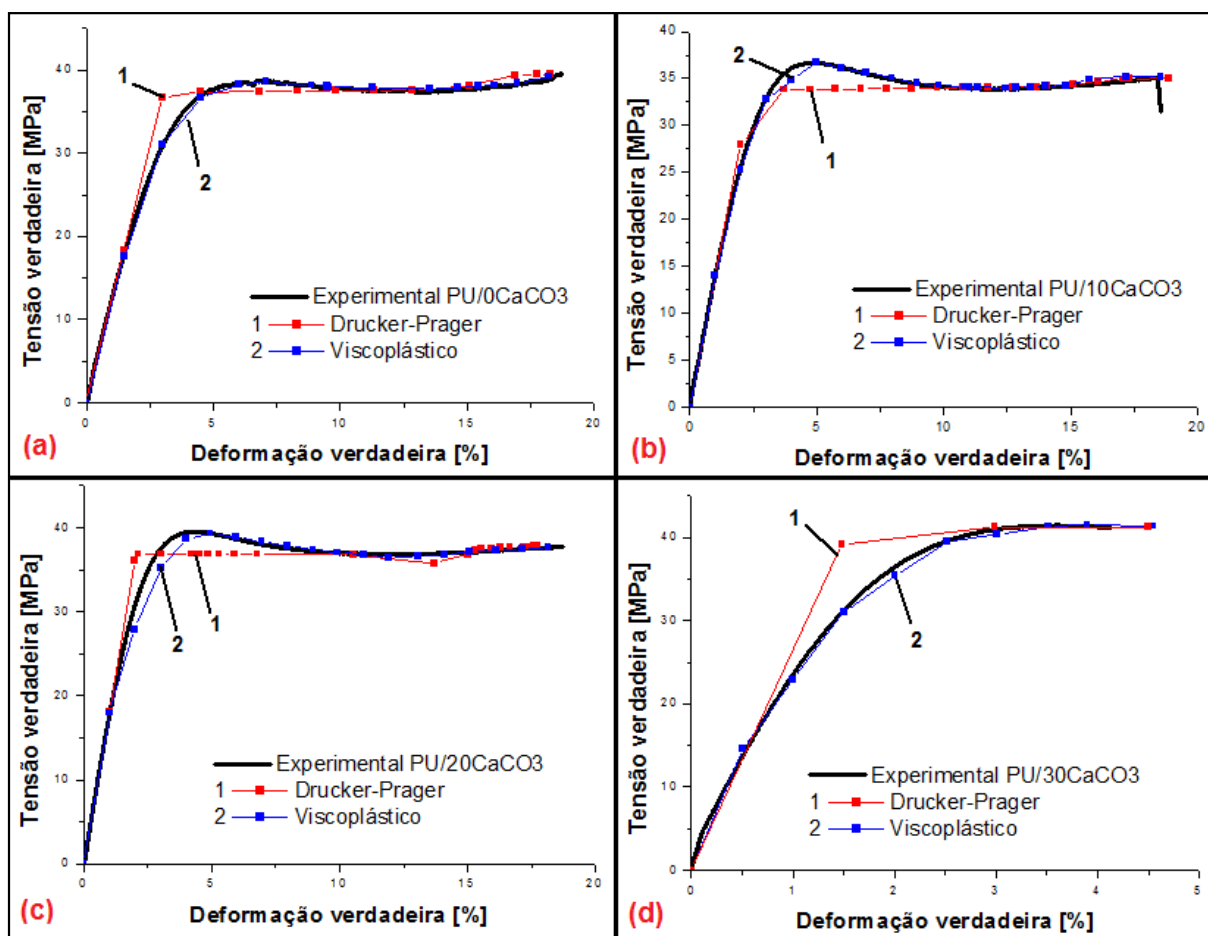


Figura 37 - Resultados das simulações dos ensaios de tração para: (a) poliuretana pura; (b) compósito com 10% de carbonato de cálcio; (c) compósito com 20% de carbonato de cálcio e (d) compósito com 30% de carbonato de cálcio

Fonte: Autoria Própria.

De um modo geral o modelo viscoplástico apresentou melhores resultados em relação ao modelo de Drucker-Prager quando comparados com os resultados experimentais. Para os três primeiros materiais (PU/0CaCO₃, PU/10CaCO₃ e PU/20CaCO₃), que apresentaram comportamento dúctil semelhante, o modelo de Drucker-Prager mostrou-se mais conservador até o fim do softening com valores de tensões menores que os obtidos nos ensaios experimentais. O modelo viscoplástico apresentou bons resultados, apresentando uma maior divergência de valores próxima à região da tensão de escoamento do material. Para a poliuretana pura, Figura 37 (a), considerando-se o mesmo nível da deformação na tensão de escoamento, o modelo de Drucker-Prager apresentou um erro de 3,26% e o modelo viscoplástico um erro de 0,45% em relação ao valor experimental. Analisando o compósito PU/10CaCO₃, Figura 37 (b), o modelo de Drucker-Prager apresentou um erro de 7,62% e o modelo viscoplástico um erro de 1,06%. O modelo de Drucker-

Prager apresentou um erro de 6,7% e o modelo viscoplástico apresentou um erro de 1,8% para o nível de tensão referente ao limite de escoamento do compósito PU/20CaCO₃, Figura 37 (c).

Para o compósito PU/30CaCO₃, Figura 37 (d), é notável a maior divergência dos resultados do modelo de Drucker-Prager logo após a região linear elástica do material, caracterizando uma maior rigidez do material. Para uma deformação de aproximadamente 1,5% o modelo de Drucker-Prager apresentou um nível de tensão de 39,13 MPa e o modelo viscoplástico um valor de 31,067. Isto implica em uma diferença relativa de 25,46% para o modelo de Drucker-Prager e de 0,39% para o modelo viscoplástico quando comparados com o resultado experimental.

Porém é importante destacar que os resultados das simulações provavelmente podem ser melhorados alterando-se os parâmetros do modelo.

4.2.3 Resultados das simulações de compressão

Para as simulações de compressão aplicando-se o modelo de Drucker-Prager foram utilizados os parâmetros da Tabela 8. Para o modelo viscoplástico os parâmetros foram calibrados pelo parâmetro "f" obtido da Tabela 9 e pelos seguintes parâmetros:

- PU/0CaCO₃: "A" igual a 4 e "n" igual a 1,25;
- PU/10CaCO₃: "A" igual a 6 e "n" igual a 1,25;
- PU/20CaCO₃: "A" igual a 3 e "n" igual a 1,15;
- PU/30CaCO₃: "A" igual a 2 e "n" igual a 1,25.

As curvas respostas tensão-deformação verdadeiras obtidas pelas simulações foram comparadas com as curvas experimentais e podem ser observadas pela Figura 38.

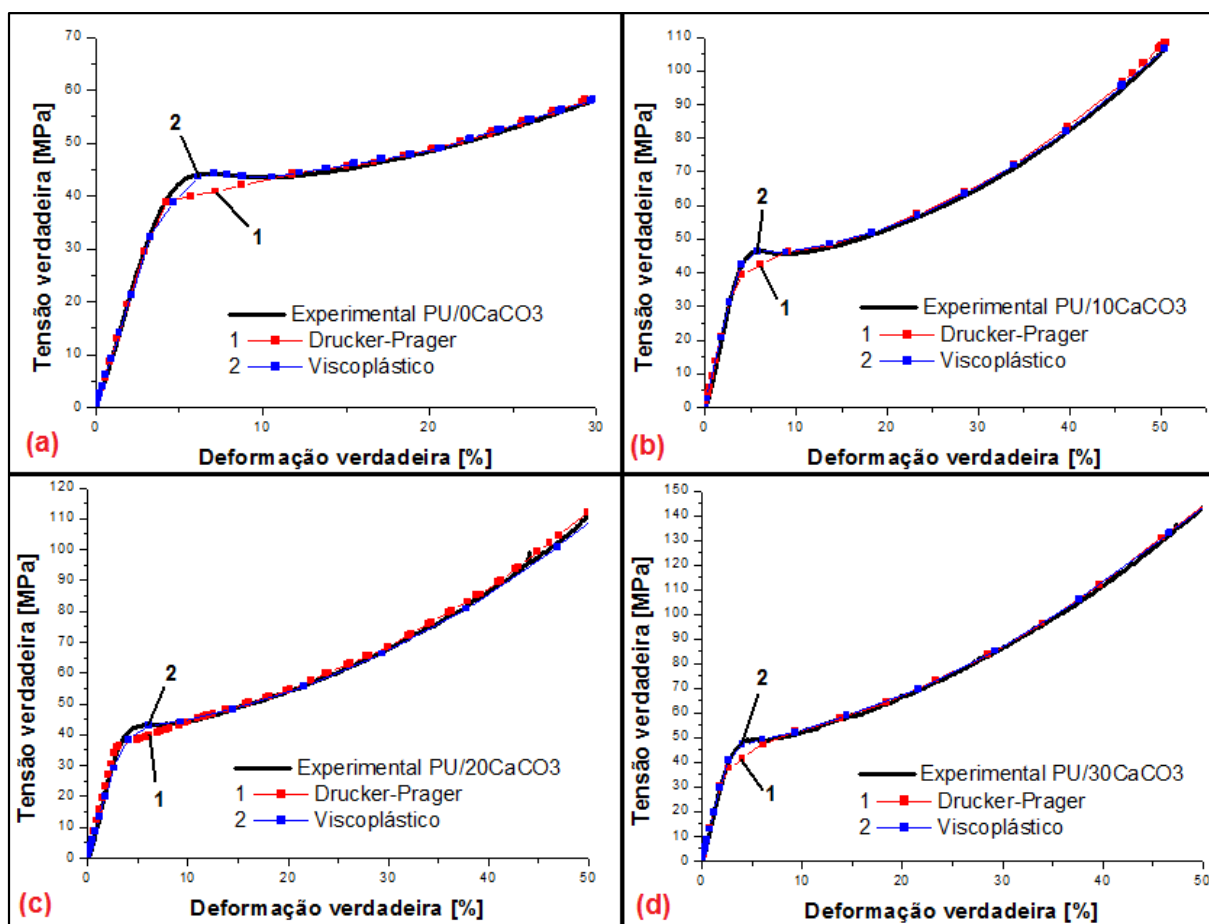


Figura 38 - Resultados das simulações dos ensaios de compressão para: (a) poliuretana pura; (b) compósito com 10% de carbonato de cálcio; (c) compósito com 20% de carbonato de cálcio e (d) compósito com 30% de carbonato de cálcio
 Fonte: Autoria Própria.

Assim como para as simulações de tração, o modelo viscoplástico apresentou melhores resultados do que o modelo de Drucker-Prager quando comparados com os resultados experimentais. Na região elástica ambos modelos apresentaram valores bem próximos, já que os parâmetros elásticos foram os mesmos para os dois casos.

O modelo de Drucker-Prager mostrou comportamento similar para todos os materiais analisados, mostrando uma região de divergência limitada entre o fim da linearidade da região elástica e o fim do softening. O modelo conseguiu representar com precisão o fenômeno do hardening, apresentando valores de tensões um pouco acima dos valores obtidos experimentalmente.

Os resultados obtidos pelo modelo viscoplástico apresentou uma boa aproximação do comportamento mecânico da poliuretana pura e dos compósitos sob compressão, mostrando uma pequena divergência na região antecessora ao limite de escoamento dos materiais.

Analisando as tensões referentes à deformação na tensão de escoamento, para a poliuretana pura o modelo de Drucker-Prager apresentou um erro de 8,65% e o modelo viscoplástico um erro de 1,11%, Figura 38 (a). O compósito PU/10CaCO₃, Figura 38 (b), apresentou um erro de 10,22% para o modelo de Drucker-Prager e de 0,24% para o modelo viscoplástico. Para o compósito PU/20CaCO₃, Figura 38 (c), o erro foi de 8,78% para o modelo de Drucker-Prager e de 0,89% para o modelo viscoplástico enquanto que para o compósito PU/30CaCO₃, Figura 38 (d), o erro encontrado foi de 7,91% para o modelo de Drucker-Prager e de 1,51% para o modelo viscoplástico.

4.2.4 Resultados das simulações de flexão

O modelo de Drucker-Prager utilizado nas simulações de flexão foi calibrado com os parâmetros da Tabela 8. Para o modelo viscoplástico os parâmetros foram calibrados através da Tabela 9 e pelos seguintes parâmetros:

- PU/0CaCO₃: "A" igual a 0,1 e "n" igual a 1,25;
- PU/10CaCO₃: "A" igual a 0,15 e "n" igual a 1,25;
- PU/20CaCO₃: "A" igual a 3 e "n" igual a 0,05;
- PU/30CaCO₃: "A" igual a 0,15 e "n" igual a 1,1.

Os resultados das simulações de flexão para a poliuretana pura e compósitos são mostrados na Figura 39.

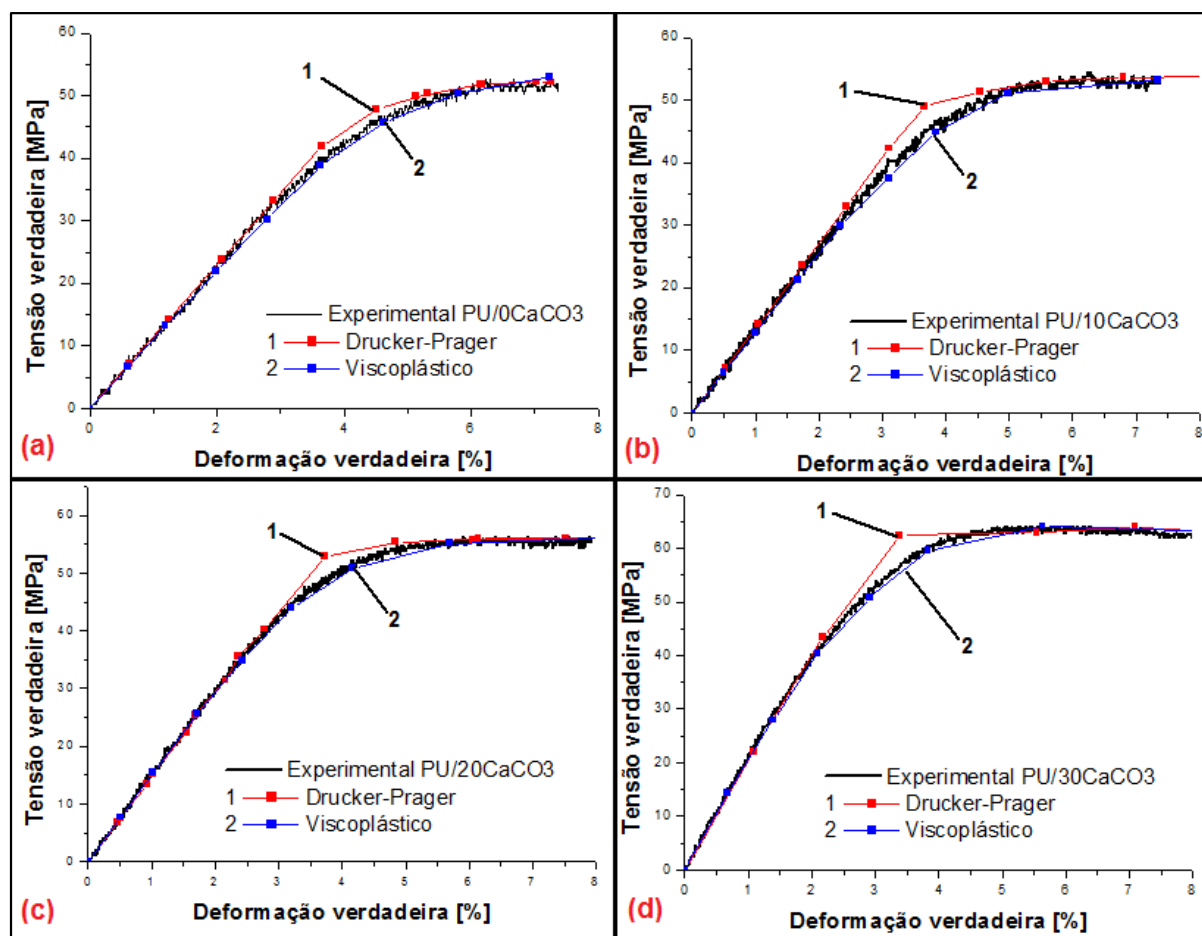


Figura 39 - Resultados das simulações dos ensaios de flexão para: (a) poliuretana pura; (b) compósito com 10% de carbonato de cálcio; (c) compósito com 20% de carbonato de cálcio e (d) compósito com 30% de carbonato de cálcio
Fonte: Autoria Própria.

É possível observar que os melhores resultados foram obtidos com o modelo viscoplástico, que conseguiu representar uma boa aproximação do comportamento da poliuretana pura e dos compósitos sob flexão. Na região elástica ambos modelos apresentaram valores próximos aos valores experimentais e entre si, já que foram calibrados com os mesmos parâmetros elásticos.

Assim como nas simulações de tração e compressão o modelo de Drucker-Prager apresentou uma divergência de valores das tensões logo após o fim da linearidade da região elástica dos materiais e voltou a convergir no patamar do limite de escoamento.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Através dos resultados dos ensaios monotônicos de tração a uma velocidade de 5 mm/ min. foi possível observar que a poliuretana pura e os compósitos com adição de 10 e 20% de carbonato de cálcio apresentaram um comportamento de material dúctil, exibindo o fenômeno de softening e posterior hardening, e que para a adição de 30% em massa de mineral o compósito exibiu um comportamento quase frágil. Pelos diagramas tensão-deformação verdadeiras observou-se que o aumento da concentração de carbonato de cálcio diminuiu o coeficiente de Poisson e aumentou o módulo de elasticidade do material, tornando-o mais rígido. Com a adição de 10% de carbonato de cálcio a tensão de escoamento manteve-se praticamente no mesmo nível, porém com a adição em 20 e 30% houve um aumento considerável desta propriedade. A deformação no limite de escoamento diminuiu com o aumento da adição do mineral, exibindo outro indício de que o material tornou-se mais rígido.

Os resultados dos ensaios monotônicos de compressão, realizados a uma velocidade de 1,3mm/min., mostraram que a poliuretana pura e os compósitos apresentaram níveis de tensão sob compressão maiores que para tração. O aumento da concentração de carbonato de cálcio tornou o material mais rígido, aumentando o módulo de elasticidade e diminuindo a deformação na tensão de escoamento dos materiais. A tensão de escoamento aumentou com a adição de 10% de mineral porém sofreu uma diminuição com 20% de carbonato de cálcio e um aumento com 30% de carga, mostrando que mesmo com o aumento do módulo de elasticidade o aumento da adição de carbonato de cálcio não necessariamente contribuiu com a resistência do material.

Para os resultados dos ensaios de flexão, realizados a uma velocidade de 1,3 mm/min., observou-se que a poliuretana pura e os compósitos exibiram um comportamento elástico não-linear. Para uma deformação de 0,5% o aumento da adição de carbonato de cálcio provocou um aumento do módulo de elasticidade dos materiais, tornando-os mais rígidos.

Em relação aos resultados obtidos pela extensometria por correlação de imagens para os ensaios de compressão foi registrado uma diferença média relativa de 5,45% para o deslocamento da marcação central em relação ao deslocamento do travessão da máquina de ensaios. Para os deslocamentos das marcações laterais houve um maior erro devido ao fenômeno de cisalhamento e deformação do corpo de prova em forma de "S", que prejudicou os resultados causando uma diferença relativa máxima de 21,521% no limite de escoamento à compressão. Para os ensaios de flexão a extensometria óptica por correlação de imagens apresentou melhores resultados, com uma diferença média relativa de 1,95% em relação ao deslocamento do travessão da máquina de ensaios. Os erros são causados por diversos fatores que variam desde a câmera utilizada como a iluminação ambiente, além disso ressalta-se que as marcações foram confeccionadas e fixadas manualmente o que gerou uma imprecisão dimensional e no posicionamento nos corpos de prova. Apesar destas limitações pode-se dizer que a extensometria por correlação de imagens apresentou uma boa concordância em relação ao deslocamento do travessão da máquina de ensaios e que é possível aplicar o método para o cálculo de deslocamentos e deformações de corpos de prova, porém deve-se ter cautela para evitar a propagação dos erros.

Após os ensaios monotônicos de tração, compressão e flexão foram realizadas as simulações para a poliuretana pura e compósitos. As simulações mostraram que os resultados obtidos pelo modelo viscoplástico apresentaram uma melhor aproximação do comportamento dos materiais estudados quando comparados com os resultados obtidos pelo modelo de Drucker-Prager para todos os tipos de solicitações e para qualquer teor de carbonato de cálcio. Ambos modelos apresentaram uma boa convergência na região elástica e para o fenômeno de hardening. O modelo de Drucker-Prager apresentou uma maior divergência dos valores para a região limitada entre a fim da linearidade da curva e no início do hardening. Já o modelo viscoplástico apresentou uma maior discordância para os valores próximos à tensão de escoamento do material, porém pode-se dizer que o modelo conseguiu representar o comportamento dos materiais com certa exatidão. Salienta-se que os resultados das simulações provavelmente podem ser melhorados calibrando os parâmetros dos modelos.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São propostas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Realização de ensaios cíclicos;
- Realização de ensaios de dureza e impacto;
- Realização de ensaio de flexão 4 pontos;
- Investigação das áreas fraturadas dos corpos de prova via microscopia eletrônica de varredura;
- Utilização da técnica de extensometria óptica por correlação de imagens para ensaio de tração.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638 – 96**: standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken, 1996.

_____. **ASTM D695 – 96**: standard test method for compressive properties of rigid plastics. West Conshohocken, 1996.

_____. **ASTM D790 – 96**: standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. West Conshohocken, 1996.

AZEVEDO, E. C.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; LEPIENSKI, C. M. Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.4, v.19, p.336-343, 2009.

BAER, E. **Engineering Design for Plastics**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1964.

BAI, S.; KHAKHAR, D. V.; NADKARNI, V. M. Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene. **Polymer**, v. 38, n. 17, p. 4319-4323, 1997.

BHUIYAN, M. A.; PUCHA, R. V.; WORTHY, J.; KAREVAN, M.; KALAITZIDOU, K. Understanding the effect of CNT characteristics on the tensile modulus of CNT reinforced polypropylene using finite element analysis. **Computational Materials Science**, v. 79, p. 368-376, 2013.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, n.2, p. 127-139, 2011.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. São Paulo : LTC, 2002.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ed. São Paulo : Artliber Editora, 2006.

CANGEMI, J. M.; dos SANTOS, A. M.; NETO, S. C.; CHIERICE, G. O. Biodegradation of Polyurethane derived from castor oil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n.3, p.201-206, 2008.

CHOI, S. J.; LEE, J. H.; LEE, Y. H.; HWANG, D. Y.; KIM, H. D. Synthesis and Properties of Polyurethane-urea-based liquid bandage materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, p. 3516-3524, 2011.

COSTA, R. R. C. **Aplicabilidade de modelos construtivos para analisar o comportamento mecânico de um biopolímero**. 2007. 171 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

EPEE, A. F.; LAURO, F.; BENNANI, B.; BOUREL, B. Constitutive model for a semi-crystalline polymer under dynamic loading. **International Journal of Solids and Structures**, v.48, p. 1590-1599, 2011.

FERNEDA, A. B. **Estudo teórico-experimental do comportamento elastoplástico do poliuretano derivado do óleo de mamona (Ricinus Communis)**. 135 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

GARRISON, T. F.; KESSLER, M. R.; LAROCK, R. C.; Effects of unsaturation and different ring-opening methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings. **Polymer**, v. 55, p. 1004-1011, 2014.

GAO, L. L.; LIU, Y. H.; LEI, H.; PENG, H.; RUAN, R. Preparation of semirigid polyurethane foam with liquefied bamboo residues. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 1694-1699, 2010.

GAO, X.; ZHU, Y.; ZHAO, X.; ZICHEN, W.; AN, D.; MA, Y.; GUAN, S.; DU, Y.; ZHOU, B. Synthesis and characterization of polyurethane/SiO₂ nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 4719-4724, 2011.

GOLDBERG, R. K.; ROBERTS, G. D.; GILAT, A. Incorporation of mean stress effects into the micromechanical analysis of the high strain rate response of polymer matrix composites. **Composites: Part B**, v. 34, p. 151-165, 2003.

HABLOT, E.; ZHENG, D.; BOUQUEY, M.; AVÉROUS, L. Polyurethanes based on castor oil: Kinetics, chemical, mechanical and thermal properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, p.922-929, 2008.

HIBBITT, KARLSSON & SORENSEN, Inc. **ABAQUS Theory Manual**, v. 6.12. Providence, Rhode Island, USA. 2012.

KONG, X.; LIU, G.; CURTIS, J. M. Characterization of canola oil based polyurethane wood adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 31, p. 559-564, 2011.

LEONARDI, D. M. **Medida de deslocamentos e vibrações utilizando uma câmera digital como sensor sem contato**. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2015.

MA, J.; LIU, C.; RUI, L.; WU, H.; ZHU, L.; YANG, Y. Preparation and properties of castor oil-based polyurethane/ α -Zirconium Phosphate composite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, p. 1815-1822, 2011.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2ed. New York: Cambridge University Press, 2009.

MU, Y.; WAN, X.; HAN, Z.; PENG, Y.; ZHONG, S. Rigid polyurethane foams based on activated soybean meal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 4331-4338, 2011.

NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical Properties of Polymers and Composites**. 2ed. New York : Marcel Dekker, 1994.

RAMIRES, E. C.; OLIVEIRA, F.; FROLLINI, E. Composites based on renewable materials: Polyurethane –type matrices from forest byproduct/vegetable oil and reinforced with lignocellulosic fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n.4, p. 2224-2233, 2013.

SERBAN, D. A.; WEBER, G.; MARSAVINA, L.; SILBERSCHMIDT, V. V.; HUFENBACH, W. Tensile properties of semi-crystalline thermoplastic polymers: Effects of temperature and strain rates. **Polymer Testing**, v.32, p. 413-425, 2013.

SILVA, V. R.; MOSIEWICKI, M. A.; YOSHIDA, M. I.; SILVA, M. C.; STEFANI, P. M.; MARCOVICH, N. E. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash II: Mechanical characterization. **Polymer Testing**, v. 32, p. 665-672, 2013.

SHEIKH, F. A.; KANJWAL, M. A.; SARAN, S.; CHUNG, W. J.; KIM, H. Polyurethane nanofibers containing copper nanoparticles as future materials. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 3020-3026, 2011.

TABONE, M. D.; CREGG, J. J.; BECKMAN, E. J.; LANDIS, A. E. Sustainability metrics: Life cycle assessment and Green Design in polymers. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 21, p. 8264-8269, 2010.

TERAMOTO, N.; SAITOH, Y.; TAKAHASHI, A.; SHIBATA, M. Biodegradable polyurethane elastomers prepared from isocyanate-terminated poly(Ethylene adipate), castor oil and glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 3199-3204, 2010.

WANG, W.; JIANG, F.; JIANG, Y.; LU, Y.; ZHANG, L. Preparation and Properties of Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites by a Spray Drying Process. **Journal of Applied Polymer Science**, v.126, p.789-795, 2012.