

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ALVARO JOSÉ RINALDI FOGAÇA
DENNIS AKIO KATO DE LIMA

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO FIBRA DE
CURAUÁ/POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA SEM
AGENTES DE ACOPLAMENTO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2017

ALVARO JOSÉ RINALDI FOGAÇA
DENNIS AKIO KATO DE LIMA

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO FIBRA DE
CURAUÁ/POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA SEM
AGENTES DE ACOPLAMENTO**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova

Coorientadora: Profa. Dra. Elaine Cristina de Azevedo

CURITIBA
2017

TERMO DE ENCAMINHAMENTO

Venho por meio deste termo, encaminhar para apresentação a monografia do Projeto de Pesquisa "CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO FIBRA DE CURAUÁ/POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA SEM AGENTES DE ACOPLAMENTO", realizado pelos alunos Alvaro José Rinaldi Fogaça e Dennis Akio Kato de Lima, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - TCC2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova
UTFPR - DAMEC

Curitiba, 12 de Junho de 2017.

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO FIBRA DE CURAUÁ/POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA SEM AGENTES DE ACOPLAMENTO", realizado pelos alunos Alvaro José Rinaldi Fogaça e Dennis Akio Kato de Lima, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - TCC2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica do Paraná.

Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova
UTFPR - DAMEC
Orientador

Prof. Dr. Eduardo Mauro do Nascimento
UTFPR - DAMEC
Avaliador

Prof. Dr. Lucas Freitas Berti
UTFPR - DAMEC
Avaliador

Curitiba, 22 de Junho de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao professor orientador, à professora coorientadora e aos professores da banca avaliadora pelo suporte durante o projeto.

Agradecemos ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR-CT, pela disponibilização do microscópio eletrônico de varredura para a análise das amostras.

Agradecemos ao Laboratório de Análise de Materiais do UTFPR Londrina pela disponibilização de seus equipamentos para a análise termogravimétrica.

Por fim, agradecemos à nossas famílias pelo suporte e incentivo durante todos estes anos de faculdade.

RESUMO

FOGAÇA, Alvaro ; LIMA, Dennis. CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO FIBRA DE CURAUÁ/POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA SEM AGENTES DE ACOPLAMENTO. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

O desenvolvimento de novos compósitos fabricados a partir de matérias-primas renováveis e biodegradáveis e na ausência de métodos que envolvam solventes ou tratamentos nas fibras recebe grande atenção das indústrias automobilística e aeronáutica devido às boas propriedades mecânicas, baixa densidade destes materiais, baixo custo das matérias-primas e à grande influência que o desenvolvimento sustentável exerce na economia. Neste trabalho, propôs-se a análise das propriedades mecânicas de compósitos a base da fibra extraída das folhas de curauá e poliuretano derivado do óleo de mamona, sem a utilização de agentes de acoplamento, buscando a composição que resulta nas melhores propriedades para o uso industrial. A fibra de curauá vem se demonstrando um excelente material para aplicações em compósitos, já que apresenta maior resistência à tração em relação a outras fibras naturais, como o sisal e a juta. O poliuretano do óleo de mamona, comparado com o derivado do petróleo, apresenta vantagens como a biodegradabilidade, fácil obtenção e baixo custo. As fibras utilizadas são curtas e sua orientação na matriz poliuretânica é aleatória. São utilizados três valores de pressão na moldagem: 4,3 MPa, 2,6 MPa e 1,3 MPa. Outros parâmetros variados são a proporção mássica fibra/matriz (50%, 60% e 70% de fibra) e temperatura do molde durante e compressão (temperatura ambiente, 60 °C, 75 °C e 90 °C). A avaliação dos compósitos obtidos foi feita através de ensaios de flexão e de inchamento, análise termogravimétrica (TGA) e observação no microscópio eletrônico de varredura (MEV). As amostras com fração mássica de fibra de 70% demonstraram resistência à flexão muito baixa em comparação às demais proporções, inferior a 5MPa. Os resultados revelam que para 1,3MPa o curauá não aumentou a resistência à flexão do poliuretano. Para 4,3MPa e 2,6MPa, os compósitos apresentaram resistência à flexão média entre 19 e 55MPa. O aumento da pressão e da temperatura causa uma ampliação da resistência à flexão para as amostras feitas com aquecimento durante a moldagem. O ensaio de inchamento resultou em um aumento de 9% do volume inicial. Conclui-se que é possível obter compósitos verdes de alta resistência com os materiais e métodos analisados neste trabalho.

Palavras-chave: Compósito. Óleo de mamona. Curauá. Poliuretano.

ABSTRACT

FOGAÇA, Alvaro ; LIMA, Dennis. CHARACTERIZATION OF CURAUA/POLYURETHANE DERIVED FROM CASTOR OIL COMPOSITES WITHOUT COUPLING AGENTS. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

The development of new composite materials made from renewable and biodegradable sources and without methods that involve solvents or treatment of the fibers gets a lot of attention from automotive and aeronautic industries due to the good mechanical properties, low density, low cost of the raw material and the great influence that the sustainable development has on the economy. In this work, it was proposed the analysis of the mechanical properties of composite materials made from curauá fibers and polyurethane derived from castor oil, without coupling agents, in order to achieve the composite with the best mechanical properties for industrial applications. Curauá fibers have shown better properties than other natural fibers used in composites, like sisal and jute. The polyurethane derived from castor oil, compared to the same material derived from petroleum, has shown advantages like biodegradability, the ease of obtaining the raw material and its low cost. The fibers used in this work were short and randomly oriented inside the matrix. Three different pressures were employed in the casting: 4.3 MPa, 2.6 MPa and 1.3 MPa. Other parameter changed were fiber/matrix mass proportion (50%, 60% and 70% fiber) and casting temperature (room temperature, 60 °C, 75 °C and 90 °C). The evaluation of the obtained composite materials was made with three point flexural tests, swelling tests, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM). A mass proportion of 70% had low flexural strength when compared to the other proportions. The composites showed flexural strength between 19 and 55MPa, for casting pressures of 4,3MPa and 2,6MPa. A increase in casting pressure and temperature caused a rise in flexural strength for samples made in heated cast. The swelling test showed a volume increase of 9%. It is concluded that it is possible to obtain high strength green composites with the materials and methods analyzed in this work.

Keywords: Composite. Castor oil. Curaua. Polyurethane

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mecanismos de falha em compósitos reforçados por fibras	15
Figura 2 – Curauá (<i>Ananas erectifolius</i>).	17
Figura 3 – Formação de um grupo uretano	18
Figura 4 – Síntese de um poliuretano	19
Figura 5 – Configuração do ensaio de flexão	21
Figura 6 – Fluxograma com as etapas do projeto	26
Figura 7 – Fibras de curauá utilizadas no trabalho	28
Figura 8 – Molde e tampa envoltos em plástico	29
Figura 9 – Placa de compósito poliuretano/fibra de curauá	30
Figura 10 – Placa de compósito abaulada	31
Figura 11 – Ensaio de flexão em andamento	32
Figura 12 – Amostras metalizadas antes do MEV	33
Figura 13 – Poliuretano vazando sobre o molde durante a fabricação de uma placa de compósito	35
Figura 14 – Placa de compósito com 30% curauá	35
Figura 15 – Placa de compósito feita no molde grande partida com as mãos . .	36
Figura 16 – Lâmina circular utilizada no corte das fibras	37
Figura 17 – Micrografias do MEV das extremidades das fibras de curauá corta- das com lâmina circular e tesoura	38
Figura 18 – Aglomerados de fibra após a mistura	38
Figura 19 – Curva de compressibilidade para amostras com 50% e 60% de fibra	40
Figura 20 – Curvas de compressibilidades do estudo preliminar e das amostras ensaiadas com 50% e 60% de fibra	41
Figura 21 – Resistência à flexão média de cada placa de compósito	42
Figura 22 – Micrografia do MEV de uma amostra 60 °C 60% 1,3MPa	43
Figura 23 – Micrografia do MEV de uma amostra 75 °C 50% 1,3MPa	43
Figura 24 – Micrografia do MEV de uma amostra 75 °C 60% 2,6MPa	44
Figura 25 – Micrografia do MEV de uma amostra 90 °C 60% 4,3Mpa	44
Figura 26 – Gráfico Resistência à flexão (MPa) versus Densidade do compósito (g/cm ³) para amostras feitas a temperatura ambiente, 60 °C, 70 °C e 90 °C	45
Figura 27 – Gráfico Resistência à flexão (MPa) versus Pressão de moldagem (MPa) para 50% e 60% de curauá	46
Figura 28 – Gráfico Resistência à flexão (MPa) versus Fração mássica de fibra (%) para pressões de moldagem 1,3MPa 2,6MPa e 4,3MPa	47

Figura 29 – Gráfico Resistência à flexão (MPa) versus Temperatura (°C) para 50% e 60% de curauá	48
Figura 30 – Curvas TG do Curauá e do PU e curvas TG das amostras	51
Figura 31 – Curvas das derivadas DTG do Curauá e do PU e curvas TG das amostras	52
Figura 32 – Micrografia do MEV de uma amostra 75°C 60% 4,3MPa	53
Figura 33 – Micrografia do MEV de uma amostra 90°C 60% 2,6MPa	54
Figura 34 – Micrografia do MEV de uma amostra 60°C 50% 1,3MPa	55
Figura 35 – Micrografia do MEV de uma amostra 60°C 50% 2,6MPa	55
Figura 36 – Micrografia do MEV de uma amostra 60°C 50% 1,3MPa	56
Figura 37 – Micrografia do MEV de uma amostra 75°C 50% 2,6MPa	57
Figura 38 – Micrografia do MEV de uma amostra 75°C 50% 2,6MPa	57
Figura 39 – Micrografia do MEV de uma amostra 75°C 60% 4,3MPa	58
Figura 40 – Micrografias do MEV de compósito PU/Fibra de Bananeira	58
Figura 41 – Micrografia do MEV de compósito Poliéster/Fibra de Curauá	59
Figura 42 – Micrografias do MEV de compósito Poliestireno virgem/Fibra de Curauá e Poliestireno reciclado/Fibra de Curauá	59
Figura 43 – Micrografia do MEV de uma amostra 90°C 60% 2,6MPa	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação de propriedades entre fibras naturais	17
Tabela 2 – Combinações dos parâmetros de moldagem	25
Tabela 3 – Resultados do ensaio de inchamento	50

LISTA DE SIGLAS

UNESP	Universidade Estadual Paulista
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PU	Poliuretano
TGA	Análise Termogravimétrica
TG	Curva Termogravimétrica
DTG	Derivada Termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Compósitos	14
2.2	Fibras Naturais	15
2.2.1	Fibra de Curauá	17
2.3	Polímeros	18
2.3.1	Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona	19
2.4	Compósitos Verdes	20
2.5	Ensaio Mecânicos	21
2.6	Inchamento e Absorção de Água	22
2.7	Análise Termogravimétrica	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	Estudo Preliminar	26
3.2	Fibras de Curauá	27
3.3	Fabricação dos Corpos de prova	28
3.4	Ensaio Mecânicos	31
3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	32
3.6	Análise Termogravimétrica	33
4	RESULTADOS	34
4.1	Falhas e Fontes de Erro	34
4.2	Curvas de Compressibilidade	39
4.3	Ensaio de Flexão	41
4.4	Ensaio de Inchamento	49
4.5	Análise Termogravimétrica	50
4.6	MEV	52
5	CONCLUSÃO	61
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

O surgimento e desenvolvimento dos materiais compósitos está ligado ao nascimento de novas tecnologias que exigem materiais com combinações incomuns de propriedades normalmente não encontradas em ligas metálicas, cerâmicas ou outros materiais mais comuns. Um compósito pode, por exemplo, possuir baixa densidade e alta resistência mecânica, uma combinação pouco encontrada em metais. (CALLISTER, 2007)

Porém, um grande problema que surge com os compósitos mais comuns, feitos com fibras sintéticas e polímeros derivados do petróleo, é a utilização de solventes e de agentes de acoplamento, que encarecem o processo de fabricação e são nocivos ao trabalhador e ao meio ambiente devido a sua toxicidade e a sua falta de biodegradabilidade. (CANGEMI et al., 2008)

O desenvolvimento de compósitos verdes, que têm este nome pois são fabricados a partir de polímeros de fontes renováveis e fibras naturais, recebe grande atenção da indústria, especialmente a automobilística e a aeronáutica. Isto se deve a uma combinação de: boas propriedades mecânicas, biodegradabilidade, baixa densidade e menor custo de obtenção das matérias-primas, quando comparado ao custo de fibras sintéticas e polímeros derivados do petróleo. (MILANESE et al., 2011)

Este trabalho justifica-se com o desenvolvimento de novos compósitos verdes, com boas propriedades mecânicas e baixa densidade, utilizando matérias-primas renováveis e métodos que não envolvem solventes, tratamentos nas fibras ou uso de agentes de acoplamento. Um estudo desses compósitos pode aumentar o interesse no cultivo desses vegetais e na produção desses materiais, que favorecem a sustentabilidade, um conceito de grande importância para empresas, indivíduos e organizações. (LA MANTIA; MORREALE, 2011) (CANGEMI et al., 2010)

Um destes compósitos verdes pode ser feito com fibras de curauá, de alta resistência e leveza, e poliuretano derivado do óleo de mamona, cuja biodegradabilidade facilita seu descarte e produção possui menos perigos ao trabalhador, já que libera menos resíduos tóxicos. (JOSEPH et al., 1999) (CANGEMI et al., 2008) (LA MANTIA; MORREALE, 2011) O Brasil, como terceiro maior produtor mundial de mamona e região nativa do curauá, possui os recursos necessários para desenvolver pesquisas sobre estes materiais.

Nesta incessante procura por materiais de menor impacto ambiental, muitos estudos quanto a utilização de outras fibras vegetais além do curauá, como a juta e o sisal, na fabricação de compósitos vem sendo desenvolvidos (MARINELLI et al., 2008), o que demonstra um grande potencial de crescimento destes materiais e a

necessidade de estudos ainda mais profundos.

Algumas empresas, como a Volkswagen, já possuem carros em circulação que utilizam compósitos à base de fibras naturais e poliuretano, fabricadas por uma parceria entre a UNESP e a empresa Pematec. Além desta parceria, a UNESP também possui um contrato para o desenvolvimento de peças injetadas reforçadas com fibras naturais com a General Motors do Brasil. Apesar destes acordos, a quantidade de peças produzidas no Brasil é limitada devido à pouca disponibilidade de matéria-prima, já que o cultivo do curauá limita-se à região norte do país. (ERENO, 2004)

O objetivo deste trabalho é a análise das propriedades mecânicas de compósitos a base da fibra extraída das folhas de curauá e poliuretano derivado do óleo de mamona, sem a utilização de agentes de acoplamento, buscando a composição que resulta nas melhores propriedades para o uso na indústria.

Foram realizados ensaios de flexão e de inchamento e análise no MEV para avaliar as propriedades dos diferentes compósitos fabricados, que foram obtidos a partir de um tamanho fixo de fibra e da variação dos parâmetros de prensagem e da razão fibra/poliuretano do material.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre os conceitos abordados no trabalho com o objetivo de estabelecer uma maior familiaridade com estes temas. Incluem-se na fundamentação teórica os materiais usados, como a fibra de curauá e o PU do óleo de mamona, bem como outros materiais similares porém relevantes ao entendimento do projeto, como as fibras de sisal e de juta e o PU derivado do petróleo. Faz-se também uma revisão sobre os procedimentos adotados na caracterização dos compósitos, onde são incluídos o ensaio de flexão, a análise do inchamento e a termogravimetria.

2.1 COMPÓSITOS

Pode-se definir compósito como um material cujas fases constituintes são quimicamente distintas e se separam por uma interface distinguível. A maioria destes materiais é composta por uma fase contínua chamada matriz, que envolve uma fase dispersa. Como materiais para a matriz, os polímeros são utilizados em maior escala devido a sua baixa densidade, fácil moldagem e custo acessível, porém outros materiais, como os metais, também podem ser utilizados. Segundo Callister (2007), uma divisão pode ser feita quanto a estruturação do compósito: reforçado com partícula, reforçado com fibra e estrutural.

Nos compósitos reforçados por fibras, que podem ser naturais ou sintéticas, contínuas ou descontínuas e de distribuição alinhada ou aleatória, as propriedades sofrem grande influência do comprimento, arranjo e concentração destas.

O comprimento da fibra possui um valor crítico (l_c) a partir do qual existe um aumento significativo na resistência do material. Esse aumento ainda depende do diâmetro (d) e do limite de resistência da fibra (σ_f^*) e da resistência entre fibra e matriz (τ_c), conforme mostra a Equação 1. Denominam-se fibras contínuas aquelas com o comprimento cerca de 15 vezes maior que o comprimento crítico, enquanto as de comprimento menor que este valor são chamadas de fibras descontínuas. (CALLISTER, 2007)

$$l_c = \frac{\sigma_f^* \cdot d}{2 \cdot \tau_c} \quad (1)$$

De forma geral, os compósitos reforçados por fibras contínuas alinhadas são os que apresentam melhores propriedades mecânicas, porém somente numa direção preferencial, diferentemente de um compósito reforçado por fibras descontínuas aleatórias, que possui comportamento isotrópico em uma escala macroscópica. (SILVA,

2003)

Materiais compósitos reforçados por fibras podem apresentar diferentes mecanismos de falha e, na maioria das vezes, vários modos atuam simultaneamente no corpo. Uma das vantagens destes materiais é que a falha catastrófica raramente ocorre. A ruptura normalmente é progressiva, com o dano distribuído por diversas fibras e pela matriz. Uma tensão de tração axial pode causar os mecanismos de falha mostrados na Figura 1a: Arrancamento de fibras, ponte de fibras, descolamento na interface fibra/matriz, ruptura interna das fibras e trincamento da matriz. A delaminação (Figura 1b) pode ocorrer caso uma carga seja aplicada fora do plano das fibras. Neste último caso, as fibras pouco contribuem para a resistência mecânica do material. (ANDERSON, 1995)

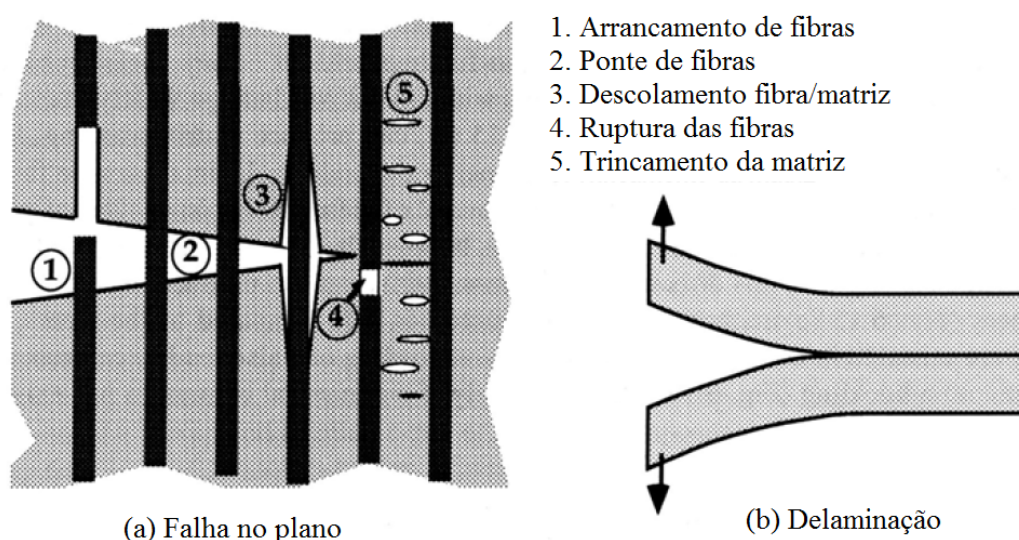


Figura 1 – Mecanismos de falha em compósitos reforçados por fibras
Fonte: (ANDERSON, 1995)

Nos compósitos de fibras descontínuas distribuídas aleatoriamente, as extremidades das fibras atuam como concentradores de tensão que podem acabar iniciando trincas que podem se propagar pela interface e matriz. (SILVA, 2003)

2.2 FIBRAS NATURAIS

Fibras naturais vêm sendo estudadas para sua aplicação em compósitos devido a inúmeras razões que as tornam vantajosas em relação a fibras sintéticas. Além de apresentarem propriedades mecânicas comparáveis às dos reforços mais comuns, seus custos de produção são menores, são extraídas de fontes renováveis e não são tóxicas. (JOSEPH et al., 1999)

Algumas fibras comumente usadas são a juta, o sisal, o coco, a bananeira e o bambu. Estas plantas são de fácil acesso e suas fibras podem ser industrializadas para

a utilização em cordas, fios, sacos e artesanato, além da aplicação em compósitos. (VASCO, 2014)

Esses materiais também recebem a denominação de fibras lignocelulósicas, pois são constituídas majoritariamente de celulose, lignina e hemicelulose. Apesar de possuírem alta resistência mecânica, sua compatibilidade com matrizes poliméricas apolares é baixa e são altamente higroscópicas, fatores que afetam as propriedades mecânicas de compósitos fabricados com estes materiais. Como comentado na seção 2.4, podem ser utilizados métodos químicos e físicos que alteram a superfície da fibra para aumentar a adesão entre a matriz e a fase dispersa. (SPINACÉ et al., 2009)

Muitos estudos sobre a utilização destas fibras em compósitos vem sendo desenvolvidos, o que demonstra um grande potencial de crescimento destes materiais. Silva (2003) analisou o uso de fibras de coco e de sisal em matriz poliuretânica em diversas configurações e concluiu que os compósitos com fibras longas e alinhadas de sisal apresentaram melhor desempenho e que um tratamento alcalino promove um aumento na resistência das fibras.

Milanese et al. (2011) realizaram a caracterização de compósitos de tecido de sisal em matriz poliuretano e matriz de resina fenólica, utilizando as fibras úmidas e secas. Obteve-se uma resistência a tração de 17 MPa para o compósito PU/sisal úmido e 25,2 MPa para resina fenólica/sisal úmido, concluindo que há um aumento na resistência da matriz com a adição das fibras.

Monteiro et al. (2006) estudaram o comportamento mecânico de compósitos com fibras longas de curauá sem tratamento superficial em matriz poliéster. Seus resultados mostram que estes compósitos possuem resistência à flexão superior a outros compósitos verdes e que, a partir de 20% do peso em fibras, essa resistência aproxima-se de 100 MPa.

Spinacé et al. (2011) compararam as fibras de sisal e curauá em matrizes de polietileno e polipropileno com ou sem agentes de acoplamento. Os resultados demonstraram que os compósitos reforçados com fibra de curauá apresentam resistência à flexão superior aos reforçados com fibras de sisal, enquanto a resistência ao impacto foi semelhante para ambos.

Mothé e Araújo (2004) caracterizaram compósitos de poliuretano e fibra de curauá através da análise térmica e ensaios mecânicos, obtendo um módulo de Young máximo de 98,3MPa, para um compósito com 20% de curauá, e uma resistência a tração máxima de 14,7MPa, com compósitos com 5% de curauá. Essa resistência obtida é menor do que a do PU puro analisado neste mesmo trabalho, que foi de 24,2MPa. Sua análise térmica demonstrou que estes compósitos se decompõem em dois estágios: no primeiro estágio, até cerca de 360°C, são decompostos a celulose do curauá e os elementos rígidos do poliuretano enquanto no segundo, a cerca de 460°C, se degradam os elementos flexíveis do PU.

2.2.1 FIBRA DE CURAUÁ

O curauá (*Ananas erectifolius*), mostrado na Figura 2, é uma bromélia nativa da região amazônica cujas fibras lignocelulósicas possuem alta resistência mecânica, superando outras fibras naturais, como mostra a Tabela 1. (ZAH et al., 2007) Essa capacidade de suportar altas tensões, que já é explorada pelos índios através da fabricação de redes, cordas e linhas de pesca com as fibras secas, torna o curauá uma excelente matéria-prima para fabricação de compósitos, uma aplicação que já é empregada na indústria automobilística, onde substitui a fibra vidro. (ERENO, 2004) (MONTEIRO et al., 2006)



Figura 2 – Curauá (*Ananas erectifolius*).
Fonte: (STUARTXCHANGE.ORG, 2016)

Tabela 1 – Comparação de propriedades entre fibras naturais

Fibra	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Absorção de umidade (%)
Sisal	468-700	9,4-38	11
Juta	400-800	10-30	12
Curauá	500-1150	11,8	n/a

Adaptado de: (ZAH et al., 2007)

A quantidade de umidade da fibra é outra característica importante que afeta as propriedades do compósito, já que ela influencia a adesão entre a matriz polimérica e a fibra. (SPINACÉ et al., 2009). Esta umidade pode variar de 9,16% a 12,09% sob pressão atmosférica, segundo Aquino et al. (2007).

Estudos prévios já demonstraram o potencial da fibra de curauá na construção de materiais compósitos (MONTEIRO et al., 2006). Entretanto, o aumento da utilização destas fibras na indústria pode causar um impacto ambiental negativo, já que seria necessário um aumento no cultivo de curauá. (ZAH et al., 2007)

Sua composição química é de 73,6% celulose, 9,9% hemicelulose, 7,5% lignina e 0,9% resíduos (CARASCHI; LEÃO, 2001). Monteiro e d'Almeida (2006) encontraram um comprimento crítico de fibra (l_c) de 10,2mm para o curauá, através de ensaios de escorregamento de fibras (ensaios de *pullout*). Spinacé et al. (2009) encontrou um diâmetro médio de fibra de 60µm e chegou a conclusão de que tratamentos de fibra pouco afetam a absorção de água do curauá, mas têm grande influência nas propriedades mecânicas. Assim, o tipo de tratamento deve ser escolhido de acordo com o polímero que será utilizado como matriz do compósito.

2.3 POLÍMEROS

Polímeros são importantes materiais de engenharia formados por moléculas de cadeia longa, chamadas macromoléculas, que se originam da repetição dos monômeros. Para se determinar as propriedades de um polímero, é necessário conhecer as características do monômero de partida e a reação de obtenção da cadeia polimérica. Entre as reações mais comuns estão a poliadição, a policondensação e a modificação química de outro polímero. A poliadição normalmente ocorre com monômeros que apresentam apenas átomos de carbono ligados covalentemente em sua cadeia principal, enquanto a policondensação ocorre em polímeros que podem possuir outros elementos químicos na cadeia principal, como o oxigênio ou o nitrogênio (MANO, 1999). No caso do poliuretano, escolhido como material da matriz neste trabalho, há características de ambos os tipos de reação envolvidas na formação do polímero. (MANO, 1991)

Os poliuretanos (PU) surgiram em 1937, desenvolvidos pelo químico industrial alemão Otto Bayer. A unidade básica desse material é o uretano, cuja reação de síntese, representada na Figura 3, ocorre entre um isocianato e um poliol na presença de agentes catalisadores e surfactantes. (VILAR, 2004)

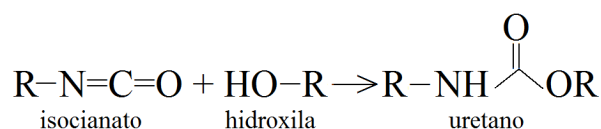


Figura 3 – Formação de um grupo uretano
Fonte: (VILAR, 2004)

Para a síntese do poliuretano é utilizada uma reação de poliadição de um diisocianato com um poliol, como mostrado na Figura 4, a partir da qual ocorre a extensão da cadeia poliuretânica. (CANGEMI et al., 2010) A alta reatividade de compostos

que contém grupos isocianatos faz com que geralmente seja necessário uma reação de pré-polimerização, na qual um di ou poliisocianato reage com um poliol numa determinada proporção para que se obtenha um teor de isocianatos livres necessário a completção do polímero. (SILVA, 2003)

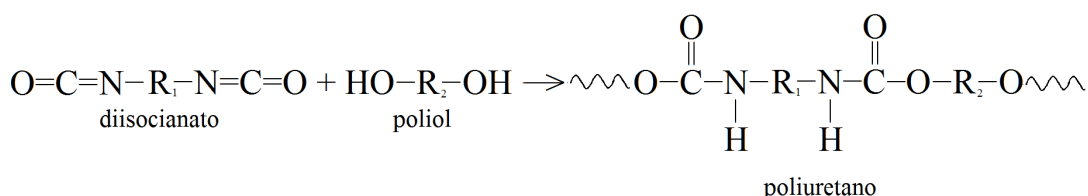


Figura 4 – Síntese de um poliuretano
Fonte: (CANGEMI et al., 2010)

Os polióis são compostos que contêm hidroxilas e podem ser produzidos a partir de substâncias de origem petroquímica, como o polipropilenoglicol, poliéteres e poliésteres, e de outras fontes renováveis, como os óleos vegetais. (VILAR, 2004)

Luong et al. (2016) encontraram uma resistência máxima para um PU produzido com óleo de mamona de 25MPa, combinando-o com outros polióis e utilizando um método altamente controlado, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas.

O PU possui inúmeras aplicações: pneus, adesivos, vernizes para móveis, partes de automóveis e outras. Este polímero pode ainda ser utilizado na forma de espuma como isolante térmico e acústico.

Diversos outros polímeros além do PU podem ser utilizados como matriz de compósitos, podendo-se citar: polipropileno, poliéster, resina fenólica, poliestireno e PVC. Estes materiais podem ser utilizados em combinação com inúmeras fibras naturais (sisal, serragem, cânhamo, coco, e outras) e agentes de acoplamento, como forma de aumentar sua resistência mecânica. Devido à biodegradabilidade, os polímeros de origem natural vem ganhando a preferência frente aos de origem sintética. (LA MANTIA; MORREALE, 2011)

2.3.1 POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA

O Brasil está entre os maiores produtores de mamona do mundo e, em 2001, juntamente com a Índia e a China, foi responsável por 94% da produção mundial da planta. (BIODIESELBR, 2006) Em 2013, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (2016) (CONAB), a produção brasileira foi de 20 mil toneladas, enquanto a da Índia, maior produtora, foi de 1,6 milhões de toneladas.

O óleo extraído de suas sementes não pode ser utilizado na indústria alimentícia, e portanto é direcionado a outras aplicações, como a fabricação de biodiesel, lubrificantes, plásticos e próteses. Cerca de 90% do óleo é triglicerídeo do ácido rici-

noléico, que contém uma ligação dupla no 9° carbono e um grupo hidroxila no 12° e, portanto, pode ser utilizado em diversas aplicações químicas, inclusive como poliol na fabricação de poliuretano. (CANGEMI et al., 2010)

Uma das vantagens que este poliuretano possui em comparação a PUs derivados do petróleo é a biodegradabilidade. Sua estrutura química permite a decomposição por microorganismos presentes no meio ambiente, que transformam este derivado do óleo de mamona em substâncias mais simples. (CANGEMI et al., 2010)

Além da utilização em compósitos, o PU derivado da mamona possui outras aplicações. Na medicina, este material pode ser utilizado na fabricação de próteses para a substituição do fêmur e de ossos da mandíbula, crânio e coluna vertebral, já que é totalmente biocompatível e não é rejeitado devido à estrutura molecular do óleo de mamona. Na área da estética, fios finos são utilizados na remoção de rugas e de flacidez da pele. (CANGEMI et al., 2010)

Ademais, o resíduo da mamona após a extração do óleo torna-se um subproduto chamado de torta de mamona, que, apesar de possuir a proteína tóxica ricina e compostos alergogênicos, pode ser utilizado como adubo orgânico devido ao seu alto teor de cálcio, nitrogênio, fósforo e potássio. A torta desistoxicada e removida dos alergogênicos também pode ser utilizado para complementar a ração de animais em virtude de seu alto valor protéico. (CANGEMI et al., 2010)

2.4 COMPÓSITOS VERDES

Denominam-se compósitos verdes os compósitos que utilizam fibras naturais e materiais biodegradáveis e de fontes renováveis como a matriz. Estes materiais possuem inúmeras vantagens sobre os compósitos tradicionais. Além dos fatores ambientais, pode-se citar a menor densidade, menor preço da matéria-prima e menores custos de processamento. (MILANESE et al., 2011) (LA MANTIA; MORREALE, 2011)

Entretanto, estes materiais também podem apresentar desvantagens. Um dos problemas é a dificuldade de adesão entre as fibras naturais, normalmente hidrofílicas devido à lignina, e a matriz polimérica, usualmente hidrofóbica. Essa discrepância pode prejudicar as propriedades mecânicas do produto final e, portanto, são necessárias modificações na superfície da fibra, habitualmente dependentes de técnicas químicas ou físicas, que incluem esterificação, eterificação, benzilação, tratamento com permanganato, silano ou isocianatos. Contudo, esses métodos químicos, podem elevar o custo de produção, tornando-a inviável. Desta forma, outras soluções são utilizadas, como a adição de agentes de acoplamento. Outro problema está relacionado com o cultivo da planta, já que seria necessário um aumento da área de cultivo para a obtenção da fibra em larga escala. Ademais, o crescimento da planta é dependente das condições do clima e do solo, o que poderia causar uma diferença entre

a qualidade das fibras cultivadas em diferentes locais. Por fim, acrescenta-se um aspecto econômico: caso o curauá não esteja gerando lucro o suficiente ao agricultor, este pode acabar decidindo mudar suas plantações. (LA MANTIA; MORREALE, 2011) (SPINACÉ et al., 2009) (ZAH et al., 2007)

O processamento destes compósitos pode ou não envolver métodos de modificação da superfície da fibra, porém neste trabalho, eles não serão utilizados. A razão disto é que, durante a reação de polimerização do PU do compósito (discutida na seção 2.3), os grupos hidroxila presentes na lignina da fibra se ligam quimicamente com os isocianatos do poliuretano, garantindo uma maior adesão na interface fibra/matriz, assegurando um bom desempenho mecânico do compósito sem a necessidade de tratamentos químicos. (VILAR, 2004)

2.5 ENSAIOS MECÂNICOS

Ensaio mecânicos são métodos utilizados para analisar o comportamento mecânico de materiais e são de grande importância na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais e na determinação da aplicabilidade destes na engenharia.

Neste trabalho, serão utilizados os ensaio de flexão e de inchamento para analisar as propriedades dos compósitos criados. Ensaio de tração e compressão não serão realizados devido às dificuldades técnicas associadas à fabricação dos corpos de prova.

No ensaio de flexão, descrito na norma ASTM D790, um corpo de prova retangular ou circular é flexionado até a fratura numa configuração de carregamento de três ou quatro pontos. (ASTM D790-03, 2003) A Figura 5 mostra a configuração deste ensaio.

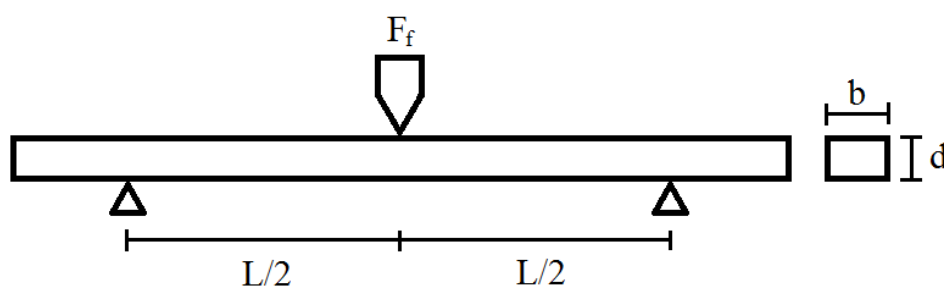


Figura 5 – Configuração do ensaio de flexão
Adaptado de: (CALLISTER, 2007)

A resistência à flexão do material é a tensão atuante durante a fratura no ponto diretamente abaixo do ponto de aplicação da carga, na superfície inferior do corpo de prova. Essa tensão pode ser calculada a partir da Equação 2, onde F_f é carga aplicada no momento da fratura, L é a distância entre os suportes, b é a largura do corpo de

prova e d a espessura. (CALLISTER, 2007)

$$\sigma_{rf} = \frac{3 \cdot F_f \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (2)$$

2.6 INCHAMENTO E ABSORÇÃO DE ÁGUA

A absorção de água por um compósito afeta suas propriedades mecânicas, além de suas dimensões e aparência. Testes de inchamento e de absorção ajudam na determinação da aplicabilidade de um compósito.

A determinação da absorção de água do compósito é feito através do ensaio de absorção, no qual os corpos de prova do material são submersos em água. A absorção desta é encontrada através da Equação 3, onde AA% é o peso da água absorvida pelo corpo de prova em termos de porcentagem do peso inicial do material, m_f é a massa final (g) e m_i é a massa inicial (g). (ASTM D570-98, 2010)

$$AA\% = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100 \quad (3)$$

O inchamento de um material plástico é encontrado através da Equação 4, onde IE% é a variação percentual da espessura do corpo de prova, e_f é a espessura final (cm) e e_i é a espessura inicial (cm). (ASTM D570-98, 2010)

$$IE\% = \frac{e_f - e_i}{e_i} \cdot 100 \quad (4)$$

2.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica, também chamada de TGA, segundo Marchetto e Rodrigues (2002), é uma técnica na qual a massa de um material é medida continuamente em função de sua temperatura, enquanto esta é controlada. Esta técnica permite uma avaliação da estabilidade térmica e da composição de materiais e pode ser utilizada para o estudo da degradação térmica oxidativa de materiais poliméricos. Para tanto, é utilizada uma termobalança, que se trata de um instrumento envolvendo uma balança e um forno com um sistema controle de temperatura, cujo o sensor deve estar o mais próximo possível da amostra analisada.

As curvas termogravimétricas (TG), obtidas com este ensaio, são afetadas por fatores que podem ser divididos em fatores instrumentais e fatores ligados à amostra. Entre os instrumentais estão a razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno e geometria do suporte da amostra. Como fatores ligados à amostra é possível citar a condutividade térmica da amostra, massa e liberação de gases. (IONASHIRO; GIOLITO, 2004)

Neste projeto de pesquisa, a TGA foi utilizada para, para determinar as temperaturas de degradação do poliuretano e das fibras de curauá, e também para demonstrar a ausência de solventes na composição do material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e métodos utilizados na preparação, fabricação e análise dos compósitos. São descritos, entre outros, a preparação da fibra, mistura com os componentes do poliuretano, moldagem dos corpos de prova, parâmetros de processo, ensaios e métodos de análise.

Pode-se dividir o experimento em duas etapas principais, sendo elas a fabricação dos corpos de prova e a caracterização do material. A fabricação foi acompanhada de um estudo para determinar a massa de compósito a ser utilizada no preenchimento do molde, para que a espessura das amostras ao final da prensagem estivesse de acordo com o especificado nas normas dos ensaios realizados.

Conforme fluxograma apresentado na Figura 6, a produção de cada amostra se iniciou com a preparação das fibras e aquecimento da matriz. As fibras foram cortadas e misturadas com o poliol e o pré-polímero em proporções adequadas, e o molde foi preenchido com a mistura. A prensagem do compósito foi feita a uma determinada combinação de pressão e temperatura, por um período de 12 horas para as amostras moldadas à temperatura ambiente e 1 hora para as demais amostras. O material foi removido do molde e repartido em 7 corpos de prova. O procedimento foi repetido para cada combinação possível de proporção fibra/poliuretano, temperatura e pressão escolhidas. São elas 50%, 60% e 70% de massa de reforço em relação à matriz, temperatura ambiente, 60 °C, 75 °C e 90 °C e aproximadamente 1,3MPa, 2,6MPa e 4,3 MPa, que correspondem a 3tnf, 6tnf e 10tnf aplicados na área da tampa do molde utilizado. A variação de parâmetros totalizou 36 combinações diferentes (mostradas na Tabela 2, e 252 corpos de prova.

Tabela 2 – Combinações dos parâmetros de moldagem

Temperatura de Moldagem (°C)	Proporção Mássica Fibra/Matriz (%)	Pressão de Moldagem (MPa)	Tempo de Moldagem (h)
Ambiente	50/50	1,3	12
Ambiente	60/40	1,3	12
Ambiente	70/30	1,3	12
Ambiente	50/50	2,6	12
Ambiente	60/40	2,6	12
Ambiente	70/30	2,6	12
Ambiente	50/50	4,3	12
Ambiente	60/40	4,3	12
Ambiente	70/30	4,3	12
60	50/50	1,3	1
60	60/40	1,3	1
60	70/30	1,3	1
60	50/50	2,6	1
60	60/40	2,6	1
60	70/30	2,6	1
60	50/50	4,3	1
60	60/40	4,3	1
60	70/30	4,3	1
75	50/50	1,3	1
75	60/40	1,3	1
75	70/30	1,3	1
75	50/50	2,6	1
75	60/40	2,6	1
75	70/30	2,6	1
75	50/50	4,3	1
75	60/40	4,3	1
75	70/30	4,3	1
90	50/50	1,3	1
90	60/40	1,3	1
90	70/30	1,3	1
90	50/50	2,6	1
90	60/40	2,6	1
90	70/30	2,6	1
90	50/50	4,3	1
90	60/40	4,3	1
90	70/30	4,3	1

Com os corpos de prova prontos, teve início a etapa de caracterização. Para tal, os corpos foram submetidos a ensaios de flexão, e as fraturas resultantes foram analisadas com microscopia eletrônica de varredura. Depois disso, foi efetuado ensaio de inchamento para a placa que apresentou, dentre todas as produzidas, a maior resistência à flexão. Por fim, foi realizada análise termogravimétrica da fibra, do PU e de três amostras fabricadas com parâmetros distintos.

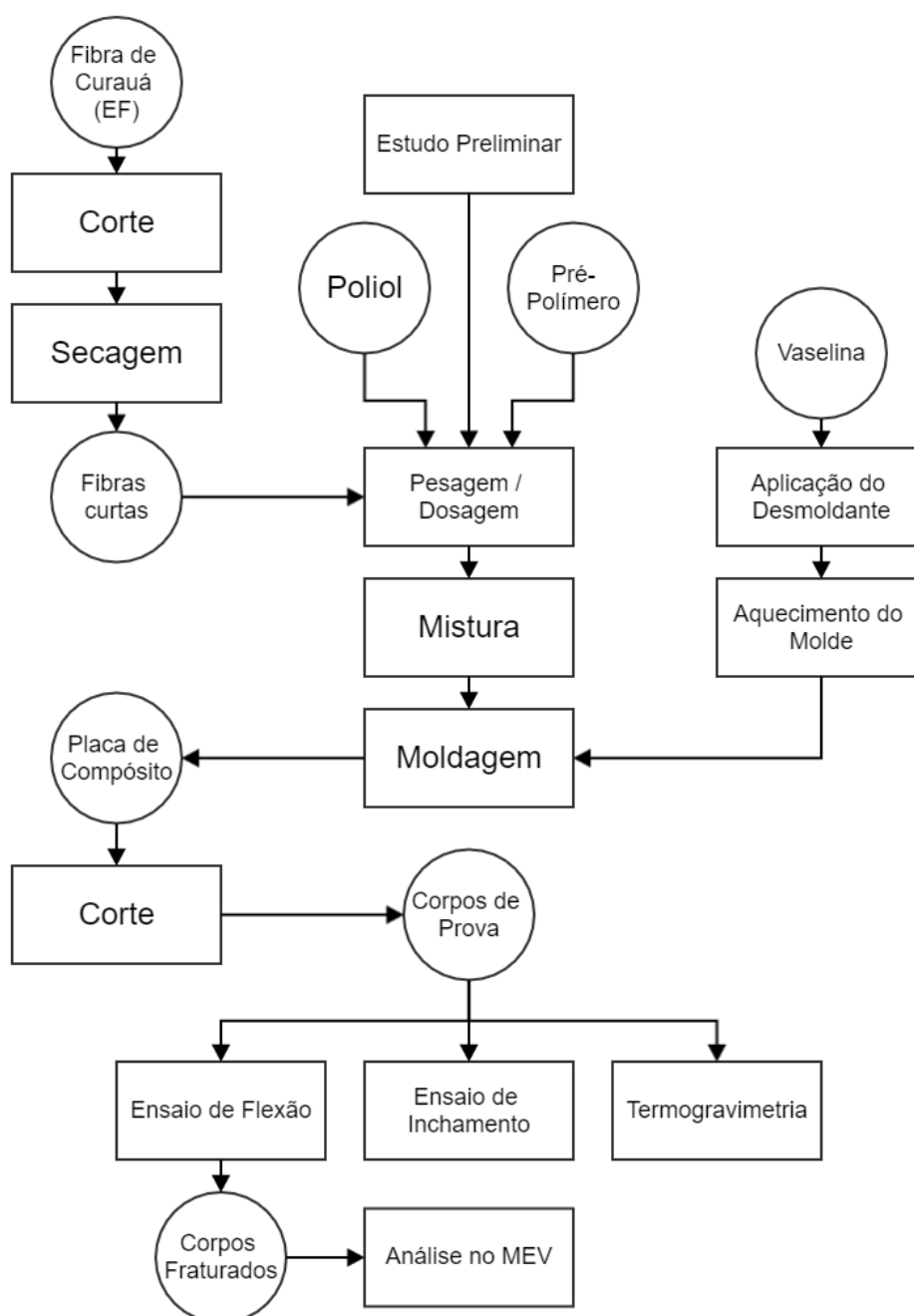


Figura 6 – Fluxograma com as etapas do projeto

3.1 ESTUDO PRELIMINAR

A espessura das amostras após a cura é influenciada pela área do molde, pela massa de mistura depositada dentro dele, e pela densidade do material após a cura, propriedade esta que depende dos parâmetros de moldagem. Para os ensaios de flexão, era necessário que esta espessura estivesse de acordo com as normas ASTM D790-03 (2003) e ASTM D570-98 (2010).

Logo, um estudo preliminar foi feito variando-se os parâmetros que exercem o maior impacto na espessura final (i.e. a proporção de reforço/matriz e a pressão de

moldagem), com o objetivo de construir uma curva de compressibilidade para cada proporção mássica fibra/matriz. Através das curvas, seria possível calcular a massa a ser utilizada para a obtenção da espessura desejada às amostras (entre 3 e 4mm).

Como dito anteriormente, optou-se por realizar este estudo com um molde de tamanho reduzido, com o objetivo de minimizar o gasto de tempo e matéria-prima. Assim, fez-se necessário recalculas as forças de prensagem para o estudo preliminar, para que a pressão fosse igual àquela a ser exercida sobre as amostras que seriam produzidas posteriormente no molde grande. O cálculo foi feito através da razão das áreas dos moldes, conforme Equação 5, onde F_p é a força atuando sobre o molde menor, F_g é a força sobre o molde maior, A_p é a área do molde menor e A_g é a área do molde maior.

$$F_p = \frac{A_p}{A_g} \cdot F_g \quad (5)$$

A massa de mistura foi padronizada em 100g, a fim de facilitar o cálculo das proporções dos componentes. Após moldagem do material as bordas irregulares foram aparadas, deixando as placas em formato aproximadamente retangular. As amostras foram pesadas em balança FWB 91379, tiveram seus quatro lados medidos com régua e sua espessura medida em oito posições diferentes, com auxílio de um paquímetro. As posições escolhidas foram os quatro cantos das placas, e o centro dos quatro lados.

Tendo estes dados em mãos, pôde-se calcular a densidade aproximada das placas e plotá-las em gráficos de dispersão, com a pressão de moldagem no eixo das abscissas. Traçando-se um paralelo com a compressão de pós metálicos, supôs-se comportamento logarítmico das curvas, e foi realizada uma regressão não-linear para modelagem dos dados. Deste modo, foram obtidas três equações de densidade em função da pressão de moldagem, uma para cada fração mássica de reforço em relação à matriz. As curvas são apresentadas na seção 4.2.

3.2 FIBRAS DE CURAUÁ

A Figura 7a mostra as fibras utilizadas neste projeto, em estado de fornecimento. As mesmas foram cedidas pela empresa PEMATEC.



Figura 7 – Fibras de curauá utilizadas no trabalho

A partir do estado de fornecimento, houve o corte do curauá em tamanhos de 3 a 5 mm com a utilização de dois tipos de ferramenta: tesouras e cortadores circulares. A Figura 7b mostra as fibras após o corte.

Posteriormente ao corte das fibras, foi feita a secagem em estufa da marca Medclave a 60 °C por 24 horas, com o objetivo de eliminar o máximo possível de umidade, que pode prejudicar a aderência entre fibra e matriz e gerar porosidade no material.

3.3 FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Antes da mistura dos componentes, o molde era aquecido até a estabilização na temperatura desejada. Como mencionado anteriormente, as temperaturas escolhidas foram 90 °C, 75 °C, 60 °C e temperatura ambiente. Paralelamente, o molde e sua tampa eram envoltos em sacos plásticos (Figura 8), nos quais era aplicada vaselina, para atuar como desmoldante ao final do processo e facilitar a limpeza. Deve-se notar que a vaselina é uma substância inerte e não interfere na cura do poliuretano.



Figura 8 – Molde e tampa envoltos em plástico

O poliuretano era obtido a partir da reação de um polioli com um pré-polímero cedidos pela empresa CEQUIL à UTFPR, e conforme recomendação do fabricante, deveriam ser misturados em proporções mássicas iguais. Após cálculo da massa da amostra, as quantidades dessas substâncias eram mensuradas com o auxílio de dosadores e balanças, e misturadas manualmente dentro de um recipiente plástico. O tempo de mistura foi padronizado em 10 minutos. Deste modo, seria longo o suficiente para que o material fosse homogeneizado, mas não excessivamente longo para que a reação de polimerização do poliuretano ocorresse em grau elevado antes que a mistura fosse levada ao molde.

A mistura manual era feita em duas etapas: primeiramente, as fibras de curauá eram impregnadas e misturadas com o polioli durante cinco minutos. Então, adicionava-se o pré-polímero e misturava-se por mais cinco minutos, de forma a se obter uma distribuição aleatória das fibras e uma mistura homogênea. As quantidades de fibras utilizadas foram 50%, 60% e 70% da massa do compósito. Inicialmente desejava-se utilizar 30% de fibra, porém devido a falhas nas primeiras placas, essas amostras foram descartadas e decidiu-se substituí-las por amostras com 60% de fibra, como detalhado na seção 4.1.

Então se prosseguia à moldagem por compressão na prensa hidráulica Bove-nau P15 ST. O preenchimento manual do molde era rápido, tomando cuidado para que fosse homogêneo, sem regiões com excesso ou falta de material. O molde era submetido a alta pressão e temperatura durante 30 minutos. As forças utilizadas para as diferentes amostras foram 3, 6 e 10 tnf, resultando em pressões de 1,3MPa, 2,6MPa e

4,3 MPa, respectivamente. O aquecimento era desligado e a pressão mantida. Por fim, após 30 minutos de espera, a pressão era liberada e a amostra era retirada do molde. Para as placas moldadas à temperatura ambiente, o procedimento realizado era idêntico, mas sem aquecimento e com tempo de moldagem de 12 horas, durante as quais a alta pressão era mantida. A Figura 9 mostra um exemplo de placa do compósito após a desmoldagem.



Figura 9 – Placa de compósito poliuretano/fibra de curauá

Como mencionado na seção ??, inicialmente a fabricação das amostras seria feita com um molde grande. Porém, após a produção de algumas placas de compósito neste molde, constatou-se que estas apresentavam uma resistência à flexão muito baixa, podendo ser partidas facilmente com as mãos. Diante deste imprevisto, decidiu-se fabricar as amostras com o molde menor, e que o ensaio de inchamento seria feito somente para a amostra que apresentasse maior resistência à flexão. As hipóteses quanto às causas desta ocorrência são melhor explicadas na seção 4.1.

Após a fabricação, as placas de compósito eram repartidas em oito corpos de prova com aproximadamente 12,7mm de largura e 130mm de comprimento. As dimensões foram traçadas e medidas com auxílio de régua e paquímetro, conforme normas ASTM D790-03 (2003) e ASTM D570-98 (2010), e a repartição foi feita com arco de serra.

Após o corte, calculou-se a densidade dos corpos de prova. Foram feitas uma medição da largura (no meio da amostra) e três medições da espessura de cada corpo (em ambos os extremos e no meio da amostra), pois observou-se que as placas apresentavam um formato abaulado, sendo mais espessas no centro do que nas extremidades, como mostra a Figura 10. O comprimento mostrou-se aproximadamente constante para todos os corpos de prova, pois era limitado pelas paredes do molde. O

volume de cada corpo foi calculado utilizando a média das três medidas de espessura. A massa foi medida com uma balança Precision PR1000 NW e então foi possível o cálculo da densidade para a análise da compressibilidade do material.

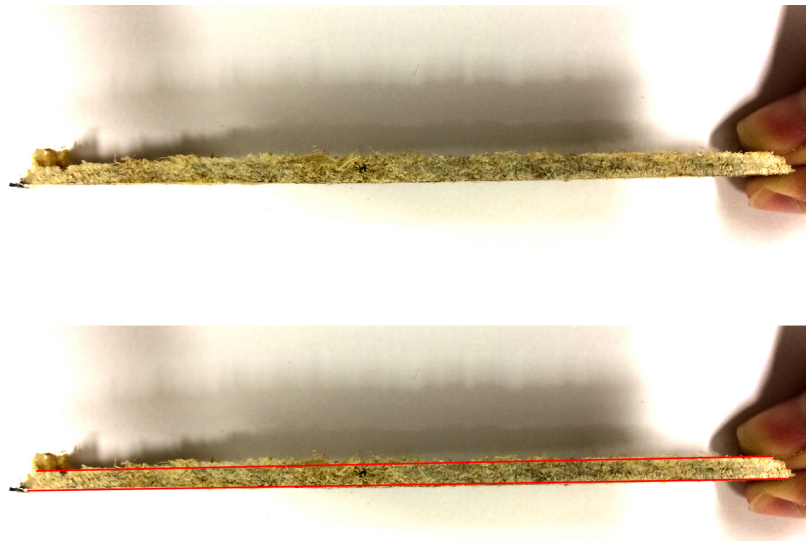


Figura 10 – Placa de compósito abaulada

Os corpos de prova foram armazenados em sacos plásticos devidamente etiquetados, conforme Tabela 2. Este foi o fim da etapa de fabricação.

3.4 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios de flexão foram realizados conforme a norma (ASTM D790-03, 2003), como forma de determinar a resistência à flexão dos corpos de prova. A máquina utilizada foi a EMIC DL10000 do laboratório de materiais da UTFPR. Os seguintes parâmetros foram utilizados nos ensaios de flexão: distância de 90mm entre apoios e velocidade de 2mm/s. A largura e a espessura das amostras foram medidas com auxílio de um paquímetro. A Figura 11 mostra um ensaio de flexão em andamento na EMIC.

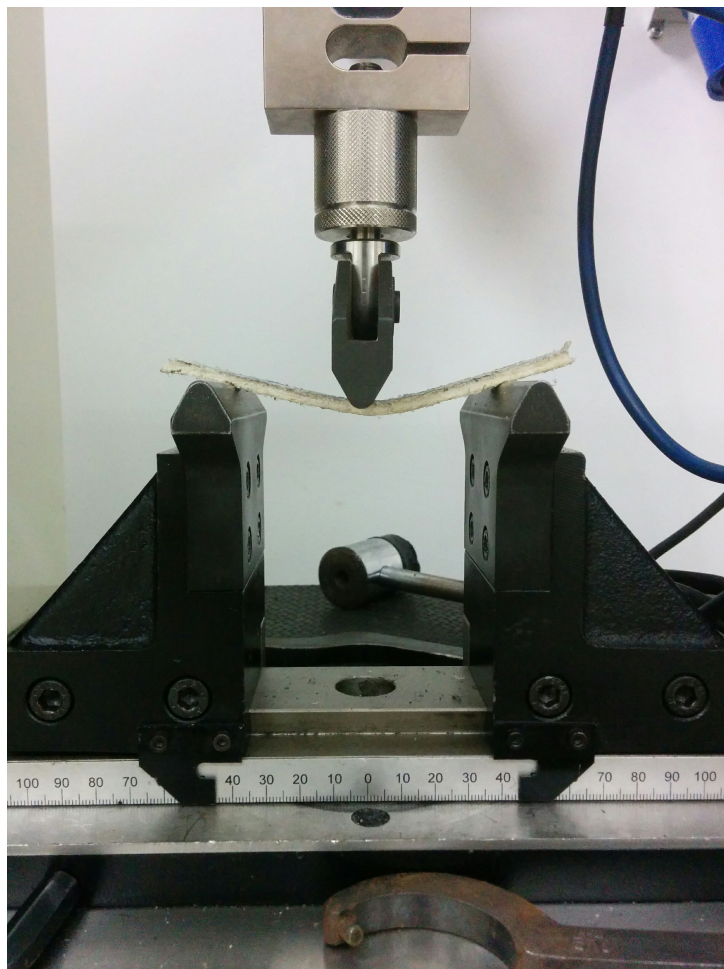


Figura 11 – Ensaio de flexão em andamento

O ensaio de inchamento foi feito através da imersão de um corpo de prova com dimensões 5cm x 5cm em água. Antes da imersão, foram medidas a espessura e a massa do corpo de prova, com paquímetro e balança de precisão. Após duas horas, as medições foram feitas novamente. Então, o corpo foi submergido por mais vinte e duas horas e as medições foram efetuadas uma última vez, com o objetivo de se calcular o aumento percentual da massa e do volume da amostra devido à absorção de água.

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Após o ensaio de flexão, as extremidades fraturadas dos corpos de prova que apresentaram maior resistência à flexão, em cada um dos grupos, foram levadas ao MEV para análise. O objetivo da análise era observar, entre outros aspectos, a interface reforço-matriz, as características da fratura, a porosidade da PU e a disposição das fibras.

A preparação das amostras consistiu em cortar as extremidades dos corpos com estilete, fixá-las em uma base e metalizá-las. A Figura 12 mostra os corpos pron-

tos para a microscopia.



Figura 12 – Amostras metalizadas antes do MEV

Nesta etapa, foi utilizado o microscópio Carl Zeiss EVO MA15, do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR Campus Curitiba.

3.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Um dos objetivos da análise termogravimétrica era a determinação da temperatura de degradação da fibra e do PU, fatores que influenciam na aplicabilidade do material. Por fim, desejava-se comprovar a ausência de solventes no compósito.

O analisador termogravimétrico do Laboratório de Análise de Materiais do campus Londrina da UTFPR foi utilizado para a análise termogravimétrica das amostras do compósito.

4 RESULTADOS

Neste capítulo são discutidos os procedimentos e resultados deste trabalho, sendo expostos em maiores detalhes as falhas e as fontes de erro dos experimentos, assim como as diferenças entre a metodologia prevista na proposta e a utilizada de fato. Também são apresentadas imagens, gráficos e análises dos dados experimentais obtidos, e formuladas hipóteses quanto às causas dos fenômenos observados.

4.1 FALHAS E FONTES DE ERRO

A fabricação dos corpos de prova foi a parte mais laboriosa do projeto. Diversas placas experimentais foram produzidas previamente às placas utilizadas nos ensaios, para o aprendizado do processo de fabricação e a obtenção das curvas de compressibilidade do material. Ainda assim, muitas amostras defeituosas acabaram sendo produzidas, levando a um gasto de tempo e de matéria-prima maior do que o previsto, e fazendo com que o experimento divergisse do planejamento inicial.

Para a mistura dos componentes, as proporções escolhidas inicialmente foram 30, 50 e 70% de massa de reforço em relação à matriz. Entretanto, durante a fabricação das placas de compósito com 30% de fração mássica de curauá, observou-se que o poliuretano era expulso do molde através das folgas entre a tampa e a cavidade, como mostra a Figura 13. Este fenômeno, além de desperdiçar material, alteraria significativamente as proporções entre reforço e matriz. Ademais, após a desmoldagem notou-se que as placas possuíam inúmeras falhas de preenchimento pela fibra, resultando em alta heterogeneidade, com regiões compostas apenas de poliuretano (regiões claras na Figura 14). Esta característica tem grande impacto negativo na resistência à flexão do material, já que as regiões sem reforço se comportam como o poliuretano puro. Logo, decidiu-se substituir as amostras com 30% de fibra por amostras com 60% de fibra, que se situam entre os outros valores escolhidos e permitem um preenchimento mais homogêneo do molde, com menor ocorrência de vazamentos.



Figura 13 – Poliuretano vazando sobre o molde durante a fabricação de uma placa de compósito



Figura 14 – Placa de compósito com 30% curauá

Outro contratempo ocorrido durante a fabricação foi a baixa resistência à flexão observada nas placas produzidas com o molde grande, como já foi mencionado na seção 3.3. Supõe-se que isto se deve principalmente a dois fatores. O primeiro é a dificuldade em realizar a mistura manual de uma quantidade grande de material de maneira homogênea. O segundo é a escolha inicial da pressão de moldagem, sendo esta muito baixa para proporcionar ao compósito uma boa distribuição do PU e um molhamento satisfatório das fibras. A Figura 15 mostra uma placa feita no molde grande. Estas placas podiam ser facilmente partidas com as mãos.

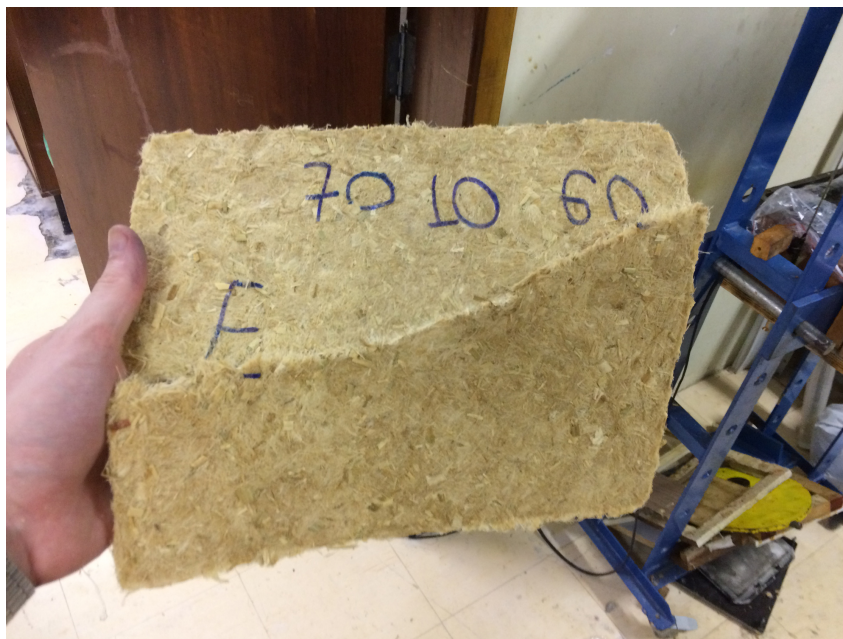


Figura 15 – Placa de compósito feita no molde grande, partida com as mãos

Este problema não foi percebido no estudo preliminar pois a quantidade de componentes era menor (100g, em comparação com aproximadamente 170g das amostras produzidas no molde grande), permitindo uma mistura adequada, e porque as placas tinham menor área e maior espessura do que as fabricadas com o molde maior, apresentando assim maior rigidez flexional, e aparentando ter resistência à flexão satisfatória (em análise qualitativa manual).

Nos ensaios de flexão, um imprevisto encontrado foi o resultado das amostras com 70% de fibra de curauá. Nenhuma das amostras ensaiadas apresentou resistência à flexão maior que 5MPa. Na maior parte dos casos, o software utilizado pela EMIC sequer plotou a curva tensão-deformação. Cogita-se que esta proporção de reforço em relação ao poliuretano é demasiadamente elevada, de modo que o PU não conseguiu preencher adequadamente o volume em torno das fibras, ocasionando em regiões de baixa resistência, que comprometeram o material como um todo. É importante ressaltar que esta afirmação é válida somente para os métodos de fabricação utilizados neste trabalho, e que não se exclui a possibilidade desta fração mássica apresentar resultados satisfatórios com métodos diferentes.

De maneira similar, os ensaios de flexão das amostras feitas à temperatura ambiente com 60% de fibra e 1,3MPa também falharam. Acredita-se que a alta viscosidade do PU à temperatura ambiente fez com que a quantidade escolhida de PU não conseguisse, a baixa pressão, se distribuir efetivamente entre a quantidade de reforço presente na amostra. Curiosamente, como será apresentado na seção 4.3, os corpos de prova feitos à temperatura ambiente, com pressão de moldagem de 1,3MPa, e com 50% de reforço demonstraram alta resistência à flexão. Este comportamento díspar

em relação à placa com 60% de fibra foi atribuído à diferença de proporção fibra-PU entre as amostras, porém não se descartam possíveis erros no processo de fabricação da placa com maior quantidade de reforço.

Por terem apresentado resultados falhos e discrepantes em relação às demais amostras do estudo, a placa fabricada à temperatura ambiente, com 60% de reforço e pressão de moldagem de 1,3MPa, assim como todas as amostras com 70% de curauá serão, a partir deste ponto, desconsideradas nas análises efetuadas.

Com relação às fontes de erro para os resultados, dois importantes fatores a considerar são a natureza das fibras e os métodos de corte utilizados. Por se tratar de uma fibra natural, a fibra de curauá apresenta variações normais de suas propriedades, causadas por diferenças ocorridas no cultivo das plantas. Estas variações, seja nas dimensões ou na resistência da fibra, contribuem para a dispersão observada nas propriedades mecânicas do compósito. Também contribui o fato de terem sido utilizados, como mencionado na seção 3.2, dois métodos manuais diferentes para o corte das fibras. Tais métodos são o corte com tesoura e com lâmina circular (Figura 16). Em análise no MEV, pôde-se observar que, enquanto o corte com lâmina circular era reto e preciso (Figura 17a), o corte com a tesoura apresentava sinais de esmagamento (Figura 17b). Este esmagamento é detrimental para a resistência do material, pois as diversas ramificações nas extremidades dos filamentos atuam como concentradores de tensão para a matriz, a partir dos quais pode ocorrer a nucleação e propagação de trincas. Adicionalmente, o comprimento das fibras cortadas não era uniforme, pelo fato do corte ser manual.



Figura 16 – Lâmina circular utilizada no corte das fibras

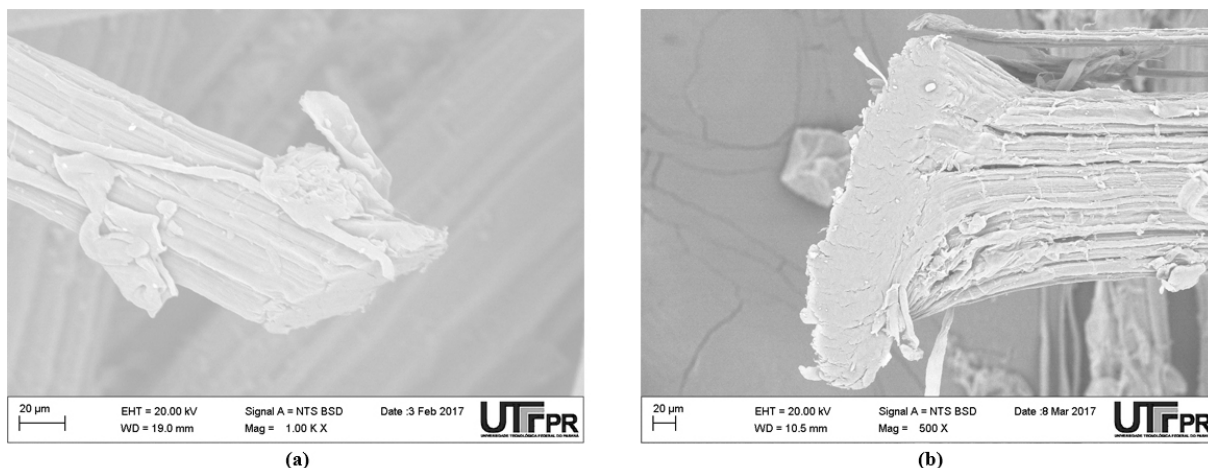


Figura 17 – Micrografias do MEV das extremidades das fibras de curauá cortadas com lâmina circular (a) e tesoura (b)

Outras fontes de dispersão são a mistura e o preenchimento do molde, ambos feitos manualmente. Por mais que os procedimentos fossem feitos com cuidado, era difícil obter uma distribuição homogênea de material. Durante a mistura, ocorria a formação de aglomerados de fibra, que inevitavelmente eram transferidos para o molde, como pode ser visto na Figura 18. A prensagem a quente tinha um impacto positivo na distribuição dos componentes, já que estes aglomerados ficavam menos aparentes após este processo, mas supõe-se que as anisotropias presentes no compósito não eram totalmente eliminadas.



Figura 18 – Aglomerados de fibra após a mistura

Também devem ser considerados possíveis erros de dosagem dos componentes e a perda de material. Observou-se que uma pequena parte do curauá e do poliuretano aderiu às luvas e ao recipiente onde era feita a mistura do compósito, e que durante a prensagem da placa parte do PU vazava por frestas no molde, como

mostrado na Figura 13. Para que as proporções finais não fossem muito alteradas por esta perda de material, foi adicionado à mistura 10% de excesso em relação à quantidade original de componentes, lembrando que ela foi calculada com base nos dados da curva de compressibilidade, nas dimensões do molde e na espessura desejada para a amostra. Mesmo tomando-se estas precauções, não se pode negar o fato de que as frações mássicas de reforço diferem do nominal, traduzindo-se em mais dispersão para os dados.

Outra possível fonte de erros neste trabalho advém do sistema de aquecimento da prensa. Com o auxílio de um pirômetro óptico observou-se, antes da produção das amostras, que o aquecimento do molde não era homogêneo, sendo a parte central mais quente que a região das extremidades. Assim, a temperatura aplicada em cada corpo de prova durante a moldagem era dependente da posição deste na placa, variando em torno da temperatura nominal.

O último fator a ser considerado como fonte de erro, já apresentado na seção 3.3, é a variação de espessura das placas de compósito. Após o corte das amostras, na etapa de produção dos corpos de prova, percebeu-se que a espessura destas não era homogênea por toda sua extensão, sendo o centro de todas as placas mais espesso do que as extremidades. Supõe-se que isto se deve ao formato levemente irregular do molde, ocasionado por desgaste da região central, e também à falta de rigidez da parte inferior da cavidade. Enquanto a tampa do molde possuía reforços para aumentar sua rigidez, a parte inferior consistia somente em uma placa metálica, que aparentemente fletia sob a força da prensa. Esta suposição foi feita com base no formato observado dos corpos de prova, mais plano na parte que esteve em contato com a tampa, e curvado na parte que esteve em contato com o fundo da cavidade, conforme Figura 10. Como será mencionado na seção 4.2, isto também contribuiu para um resultado muito elevado dos cálculos da densidade do material, feitos durante o estudo preliminar, já que as medidas de espessura foram feitas nas extremidades das placas, onde a espessura era menor. Uma melhor abordagem teria sido seccionar as placas e calcular as densidades de cada seção, ao invés de utilizar as médias das espessuras das extremidades para calcular a densidade da placa como um todo.

4.2 CURVAS DE COMPRESSIBILIDADE

As curvas de compressibilidade obtidas com base no estudo preliminar são apresentadas na Figura 19. Como mencionado na seção 3.1, supôs-se um comportamento logarítmico para a modelagem da densidade em função da pressão de moldagem. Levando em conta os valores elevados de R quadrado do modelo, esta aparenta ser uma aproximação razoável.

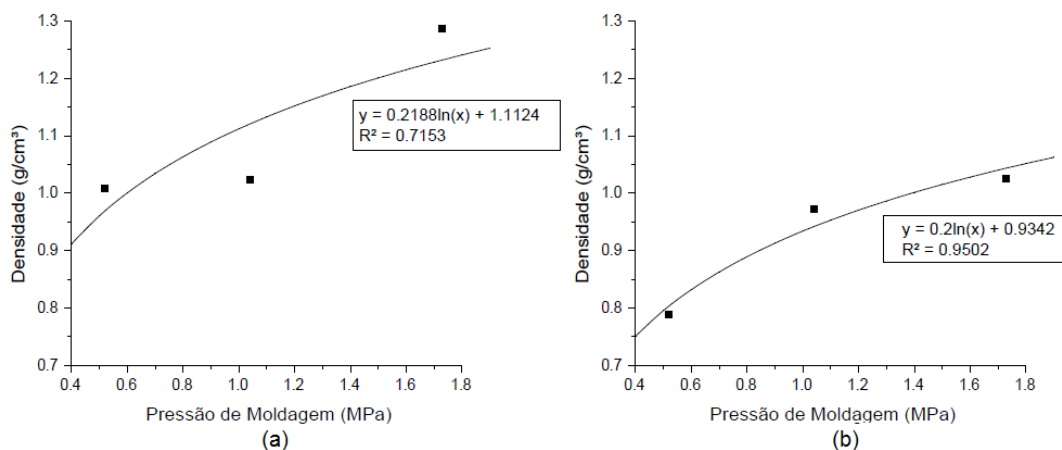


Figura 19 – Curva de compressibilidade para amostras com 50% (a) e 60% (b) de fibra

Pode-se observar que, para frações mássicas de reforço iguais, um aumento na pressão de moldagem levou a um aumento na densidade do compósito. Supondo que a densidade das fibras e do poliuretano é aproximadamente constante, isto pode ser atribuído a diferenças na quantidade de ar nas amostras. O ar está presente no material em regiões de falta de preenchimento, onde o PU não conseguiu penetrar, em bolhas causadas pelo processo de mistura, e nos poros da matriz. Estes poros são gerados durante a síntese do poliuretano, pela reação dos componentes com a umidade presente nas fibras e na atmosfera.

Quando o material é submetido a altas pressões, durante a moldagem, o poliuretano desloca-se para as regiões sem preenchimento, as bolhas e poros são comprimidos, e o ar é expulso da amostra. Presume-se que, submetendo o material a pressões maiores, estes mecanismos atuam de maneira mais rápida e eficaz, causando o aumento na densidade. Esta tese é suportada por imagens no MEV, que mostram bolhas maiores e em maior quantidade nas amostras submetidas às menores pressões.

Também nota-se que, para pressões iguais, uma maior quantidade de fibra em relação à matriz resultou em densidades menores. Supõe-se que as fibras retêm maiores quantidades de ar no material, além de dificultar o espalhamento do PU e o empacotamento da mistura. Deste modo, regiões com mais fibra são em geral menos densas do que regiões com maiores quantidades de poliuretano. Esta característica do material ocasiona o comportamento observado.

Após fabricação dos corpos de prova a serem utilizados nos ensaios de flexão, foi possível calcular as densidades das amostras de maneira mais precisa, e compará-las com as curvas obtidas no estudo preliminar. A maior precisão decorre do fato de cada corpo de prova, que correspondia a uma seção da placa original, ter sido pesado e medido separadamente. Após determinada a densidade de cada corpo, foi calculada a média e a repetibilidade para cada combinação de parâmetros. Estes dados, juntamente com as curvas de compressibilidade originais, são apresentados na Figura

20.

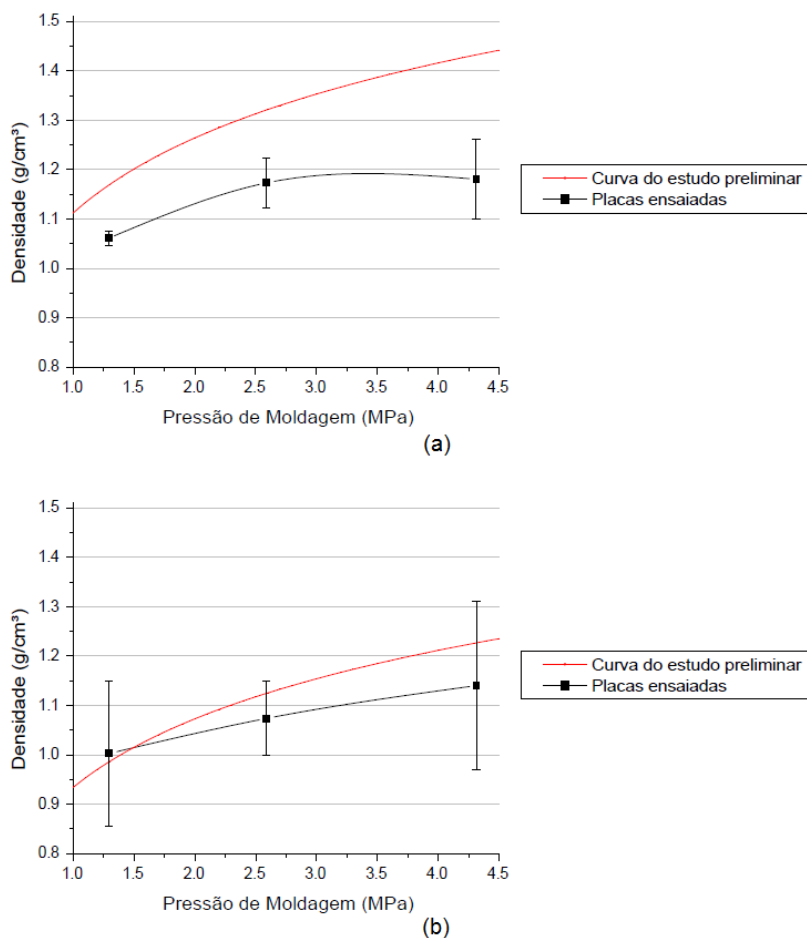


Figura 20 – Curvas de compressibilidades do estudo preliminar e das amostras ensaiadas com 50% (a) e 60% (b) de fibra

É possível constatar que as densidades das amostras com 50% de fibra ficaram abaixo das esperadas com a curva do estudo preliminar. Além disso, as amostras feitas com 2,6MPa e 4,3MPa como pressão de moldagem possuem aproximadamente a mesma densidade. Entretanto, para a amostra de 60% de fibra, as curvas obtidas nas duas situações se assemelham.

4.3 ENSAIOS DE FLEXÃO

O gráfico da Figura 21 resume as resistências médias dos diferentes tipos de corpos de prova testados. Nota-se que a maior resistência média foi obtida com as amostras 90°C 60% 4,3MPa, ou seja, a placa fabricada com os valores máximos de todos os parâmetros. Isto é um indício de que temperatura, fração mássica de fibra e pressão de moldagem afetam positivamente a resistência à flexão destes compósitos. Porém, outros resultados mostrados ao longo desta seção destoam desta conclusão.

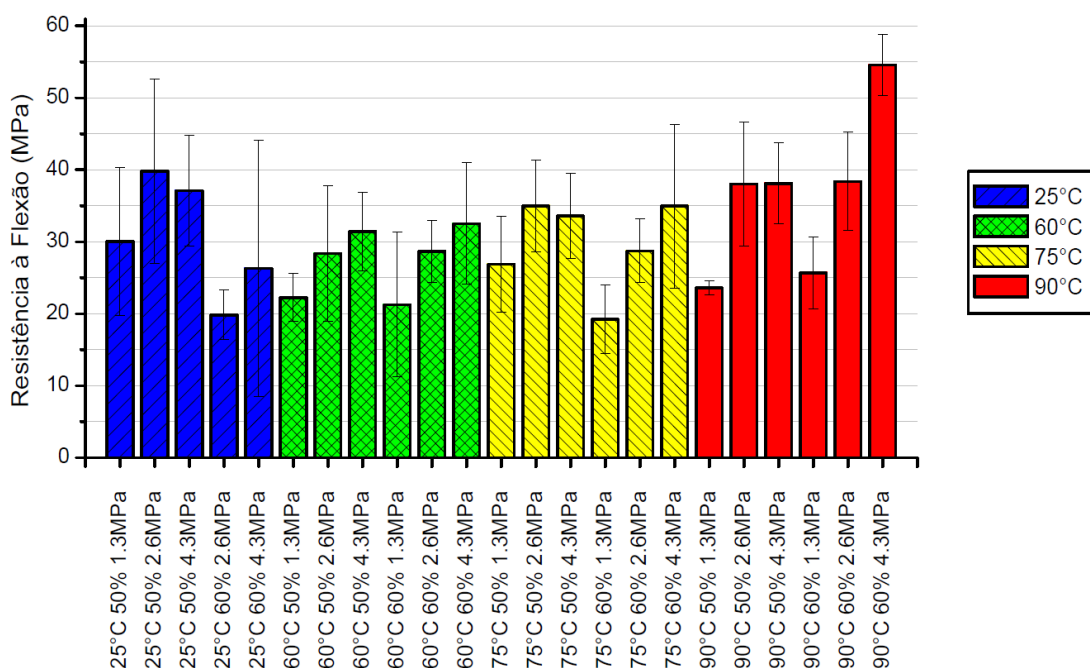


Figura 21 – Resistência à flexão média de cada placa de compósito

Ornaghi et al. (2011) obtiveram, para um compósito com 22% de fibra de curauá descontínua e aleatoriamente distribuída em matriz de poliéster, uma resistência à flexão de 97MPa, e Monteiro et al. (2006) encontraram resistência à flexão de 96,6MPa para 20% de fibra de curauá alinhada e contínua em matriz de poliéster. Neste trabalho a maior resistência à flexão obtida foi de 54,6MPa, mostrando uma grande diferença entre estes compósitos, que pode ser devido à natureza da matriz ou diferenças nos métodos de fabricação das amostras.

Confrontando os resultados das amostras fabricadas com pressão de moldagem de 1,3MPa com o estudo sobre PU de Luong et al. (2016) e com o trabalho de Mothé e Araújo (2004), observa-se que estes corpos de prova obtiveram resistência próxima ou abaixo da resistência máxima encontradas para o poliuretano puro no estudo e no trabalho (25MPa e 24,2MPa, respectivamente). Isto pode indicar que esta pressão de 1,3MPa não é totalmente capaz de acarretar um molhamento e uma coesão entre fibras e PU suficientes para que haja a transferência adequada da carga aplicada na matriz para a fibra. A Figura 22 mostra um exemplo desta falta de coesão na interface fibra/matriz. Além disso, estas amostras possuem bolhas de ar maiores do que as amostras feitas com maiores pressões. A Figura 23 mostra a presença de uma grande bolha, com cerca de 17µm de diâmetro, vista através do MEV num destes corpos de prova. Na Figura 23 ainda é possível ver na parte superior à direita o descolamento entre fibra e matriz devido à ruptura do corpo de prova.

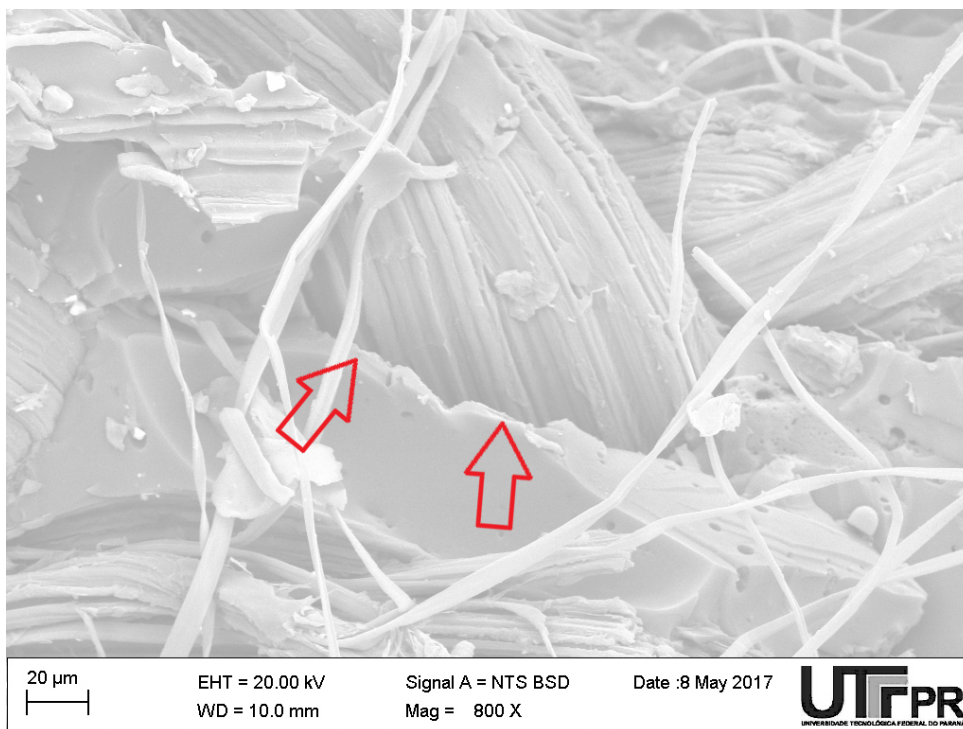


Figura 22 – Micrografia do MEV de uma amostra 60°C 60% 1,3MPa

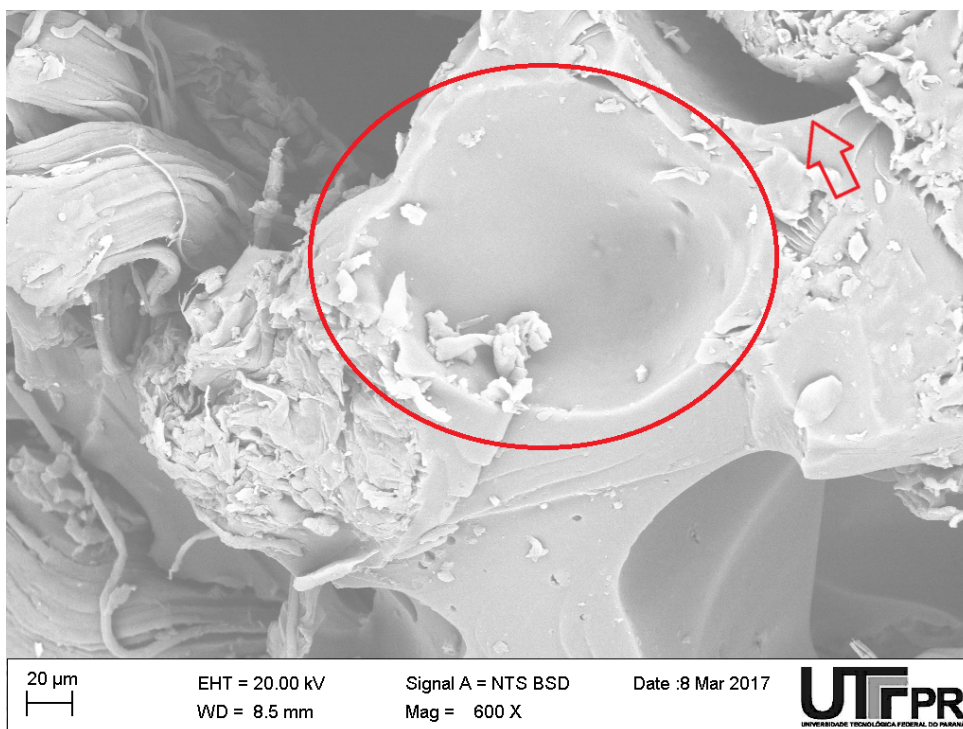


Figura 23 – Micrografia do MEV de uma amostra 75°C 50% 1,3MPa

Entretanto, para as amostras feitas com pressões de 2,6MPa e 4,3MPa, a grande maioria apresenta resistência à flexão acima de 25MPa, atingindo um máximo de 54,6MPa, demonstrando que nestas placas de compósito, as fibras de curauá atuam como reforço na matriz, gerando um material com resistência à flexão maior do que a da matriz isolada. As imagens do MEV corroboram com esta conclusão, as

Figuras 24 e 25 mostram uma boa adesão entre fibra e matriz na interface em amostras feitas com 2,6MPa e 4,3MPa, respectivamente, apesar do pequeno descolamento devido à fratura.

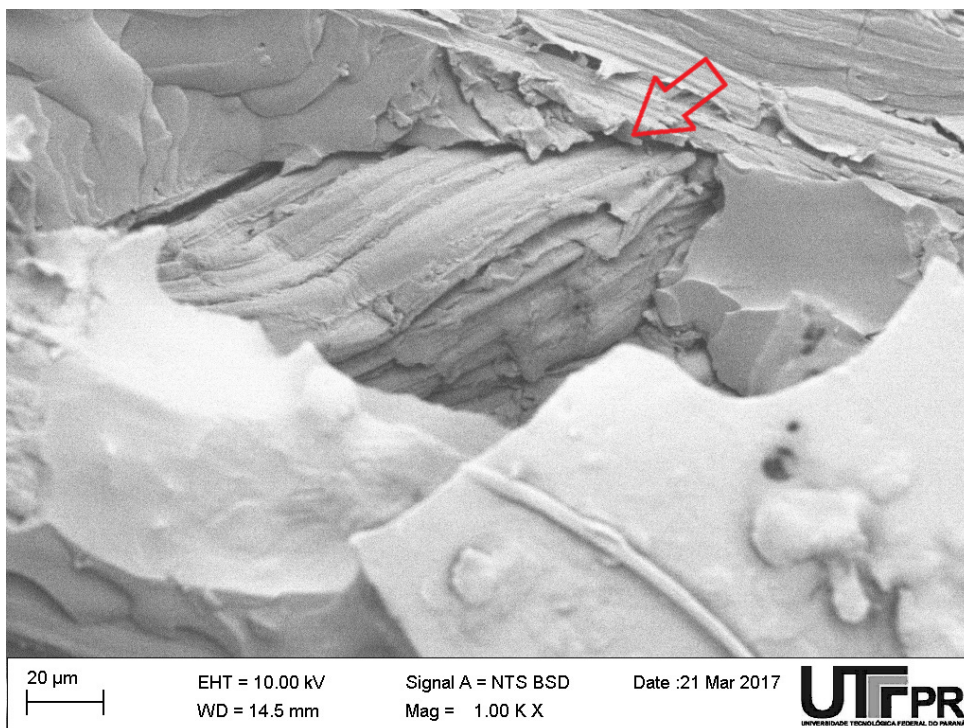


Figura 24 – Micrografia do MEV de uma amostra 75°C 60% 2,6MPa

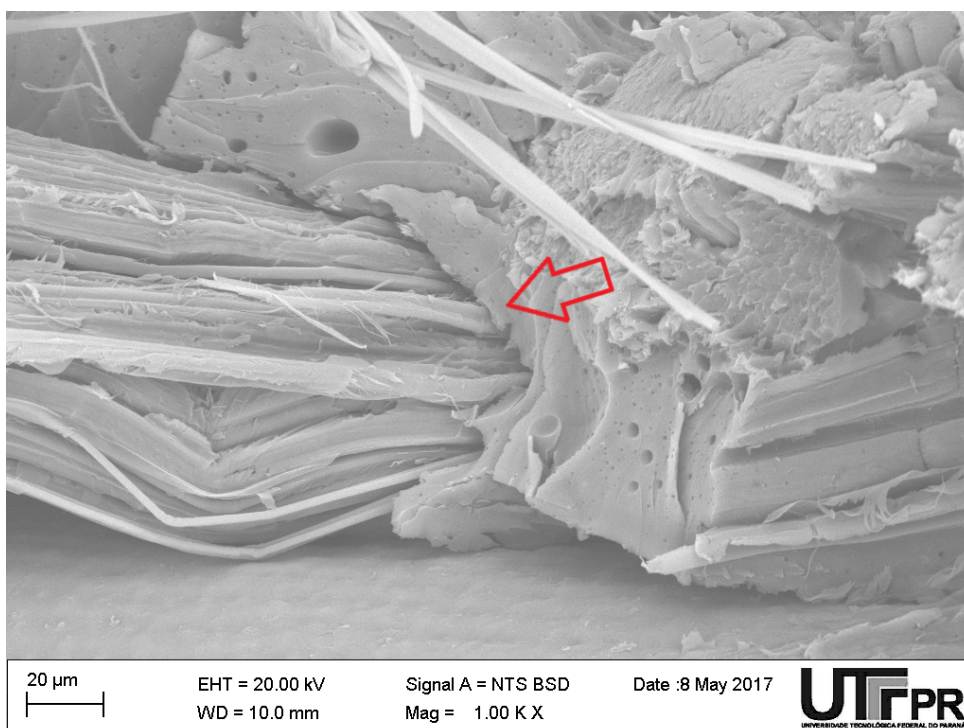


Figura 25 – Micrografia do MEV de uma amostra 90°C 60% 4,3MPa

Com os gráficos da Figura 26, observa-se que um aumento da densidade leva a um aumento da resistência à flexão. Isto pode estar ligado a uma melhor com-

pactação do compósito, a uma melhor aderência entre fibra e matriz e a uma menor presença de bolhas e porosidade, consequências de pressões de moldagem mais altas.

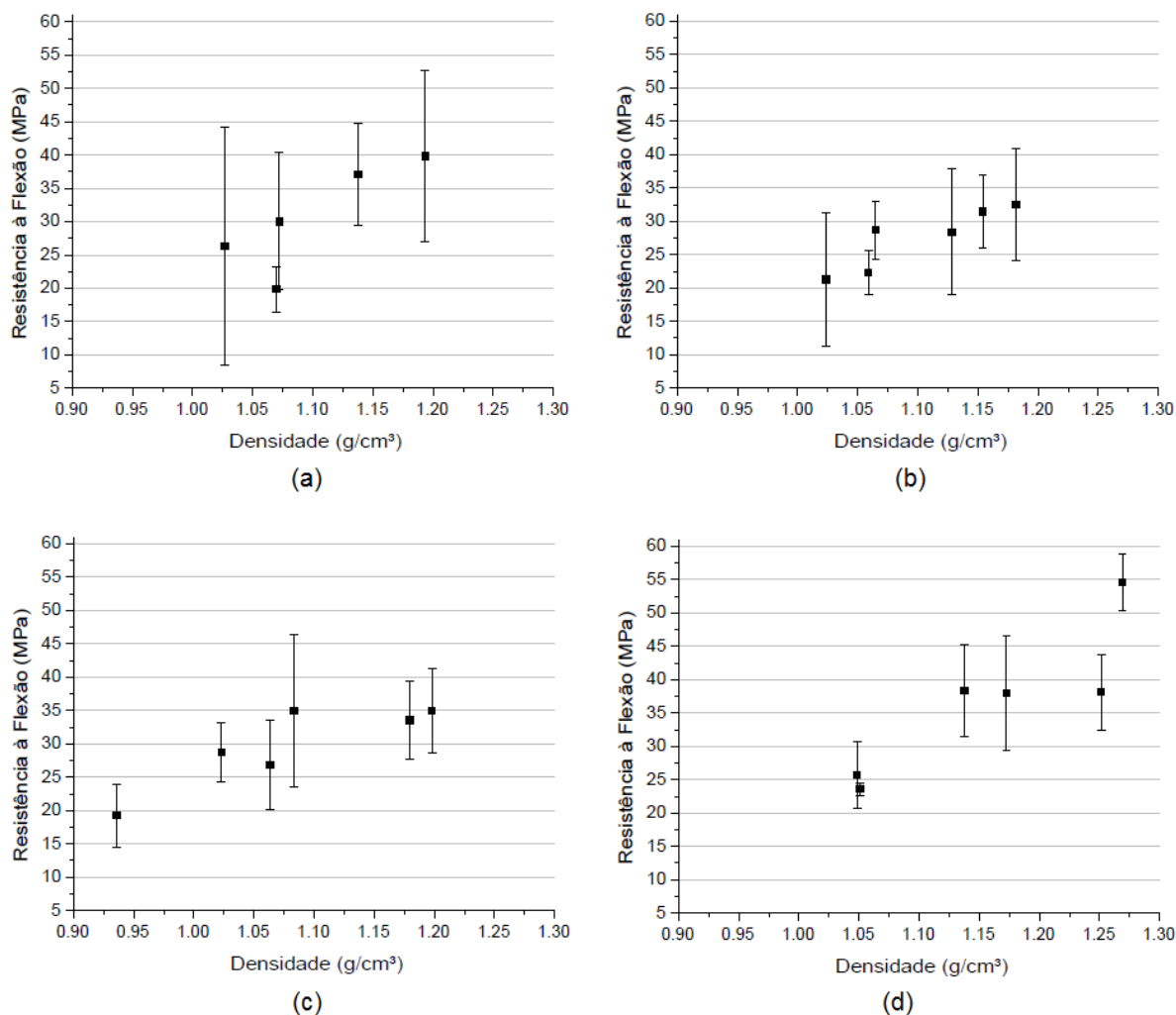


Figura 26 – Gráfico Resistência à flexão (MPa) versus Densidade do compósito (g/cm³) para amostras feitas a temperatura ambiente (a), 60 °C (b), 70 °C (c) e 90 °C (d)

A Figura 27 mostra a resistência à flexão máxima média (MPa) em função da pressão de moldagem (MPa), para 50% e 60% de fibra, respectivamente. É possível inferir destes gráficos que, para amostras com 50% de fibra, a pressão de moldagem exercida aumenta a resistência à flexão até 2,6MPa e que, a partir deste valor, a resistência pouco varia. Entretanto, para as amostras com 60% de fibra, o mesmo comportamento não é observado: a resistência aumenta progressivamente entre todos os valores de pressão analisados.

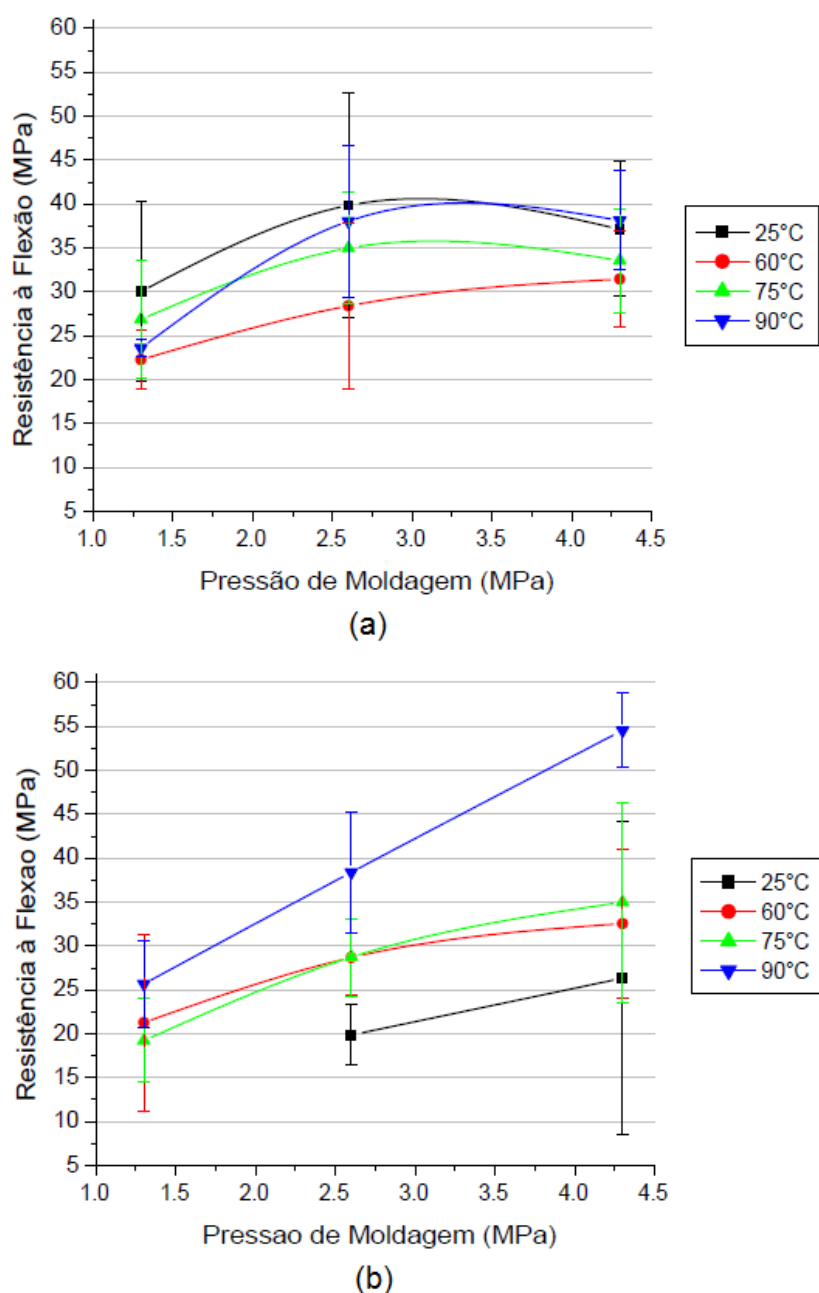


Figura 27 – Gráfico Resistência à flexão (MPa) versus Pressão de moldagem (MPa) para 50% (a) e 60% (b) de cura

Supõe-se que, para as amostras com 50% de reforço, um aumento na pressão de moldagem além de 2,6MPa não causa grandes acréscimos na coesão entre fibra e matriz e no empacotamento do material, já que, como estas amostras possuem maior quantidade de poliuretano, a pressão mais alta acaba elevando o vazamento do PU, reduzindo qualquer efeito positivo que essa pressão de 4,3MPa poderia ter sobre a resistência à flexão da amostra. Para as amostras com 60%, pode-se explicar o aumento na resistência com um melhor espalhamento do poliuretano pela placa a medida que a pressão é ampliada, já que a maior quantidade de fibra nestas amostras pode dificultar a propagação do PU pela amostra. Soma-se a isso a possibilidade de

redução da quantidade e tamanho das bolhas de ar que uma ampliação da pressão pode proporcionar.

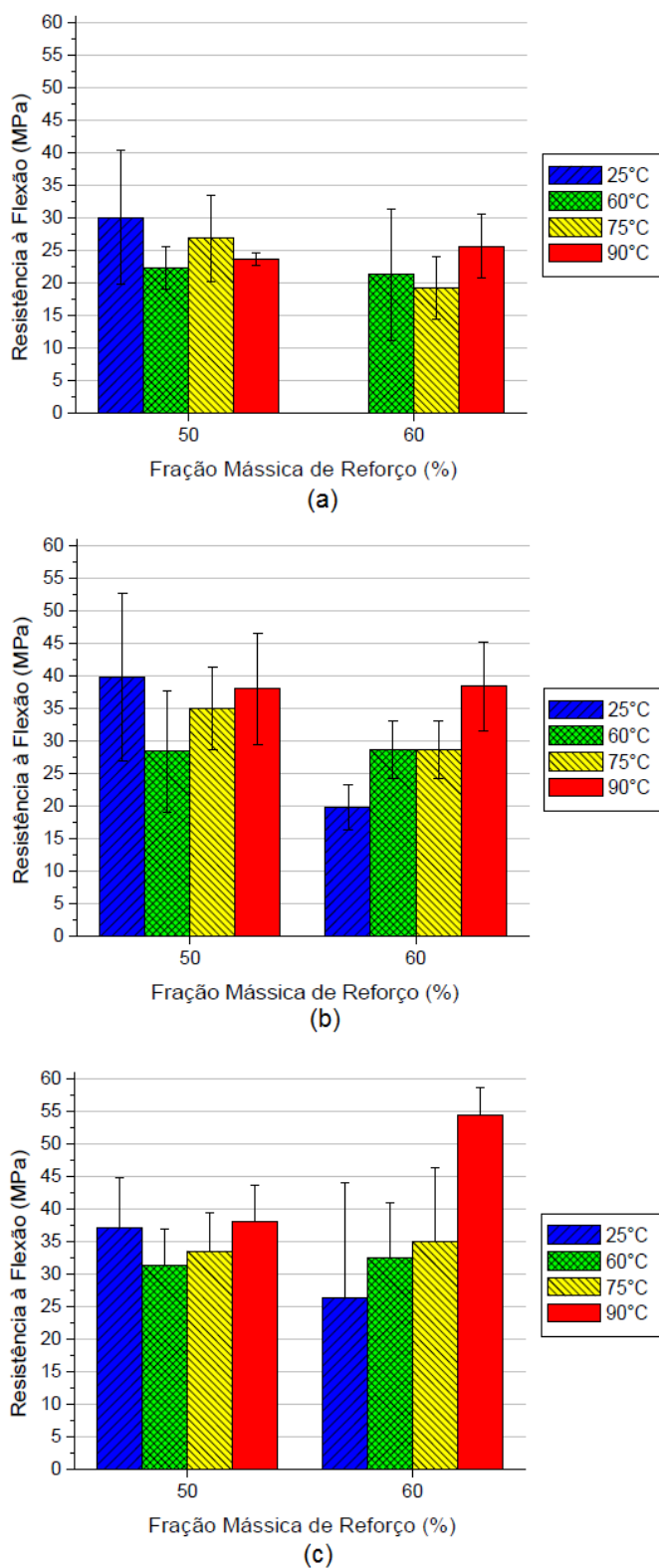


Figura 28 – Gráfico Resistência à flexão (MPa) versus Fração mássica de fibra (%) para pressões de moldagem 1,3MPa (a) 2,6MPa (b) e 4,3MPa (c)

Os gráficos da Figura 28 mostram que, na maioria dos casos, a porcentagem pouco influenciou nos resultados do ensaio de flexão. Houve casos, porém, em que um aumento na porcentagem de fibra causou uma queda na resistência. Cogita-se que, nestas situações, a ampliação da quantidade de reforço dificulta o espalhamento do poliuretano pela placa e, conseqüentemente, a adesão na interface fibra/matriz.

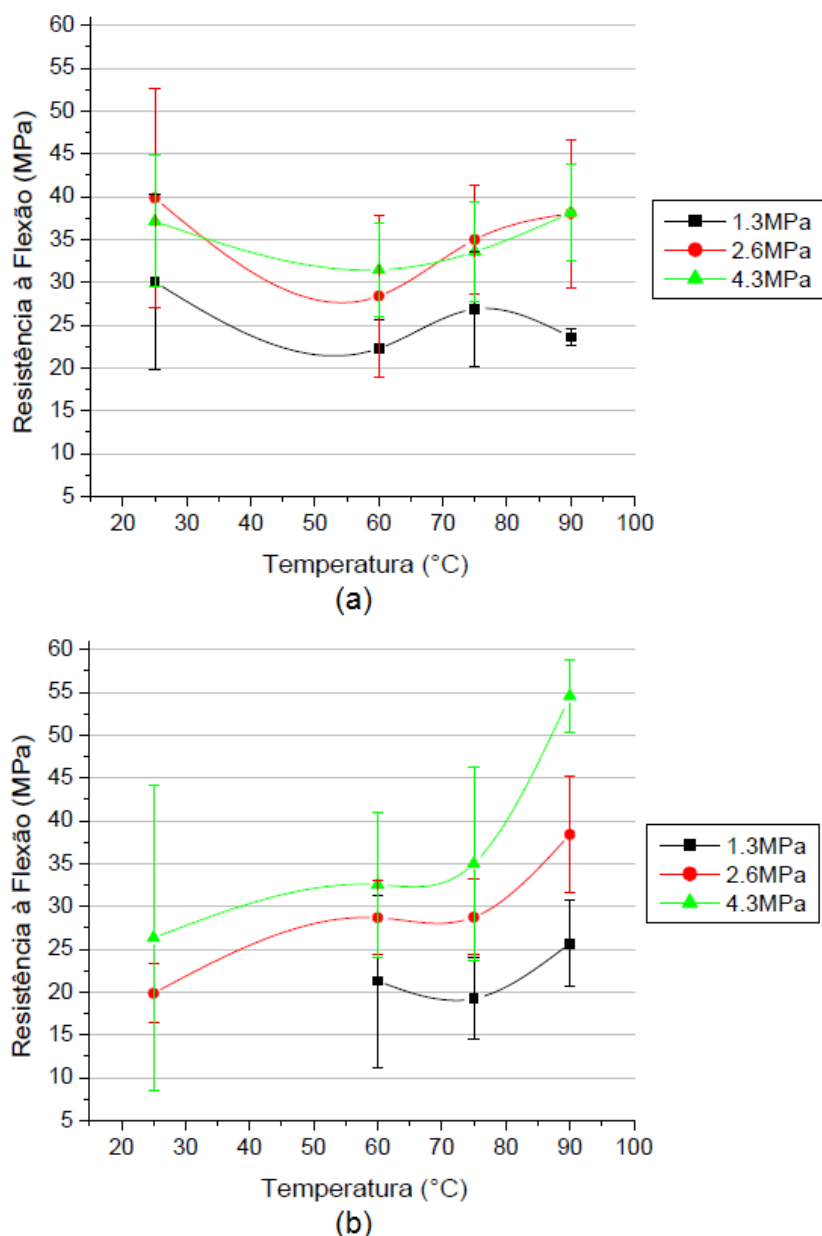


Figura 29 – Gráfico Resistência à flexão (MPa) versus Temperatura (°C) para 50% (a) e 60% (b) de curauá

Analisando-se a influência da temperatura sobre a resistência à flexão, mostrada na Figura 29, observa-se que, para as amostras com 60% de fibra, a resistência aumenta proporcionalmente com a temperatura. Isto foi atribuído à diminuição da viscosidade associada ao aumento da temperatura, que permite que o polímero se dis-

tribua mais uniformemente e molhe melhor as fibras, causando maior adesão e maior efeito de reforço.

Entretanto, para as amostras com 50% de fibra, esta tendência não é observada. Supõe-se que o aumento da temperatura, ao acelerar a cura do poliuretano, reduz o tempo de gel. Isto faz com que a viscosidade do material aumente mais rapidamente, e que parte dele polimerize antes de entrar em contato com a superfície das fibras, visto que com esta fração mássica de reforço o polímero deve percorrer um caminho médio mais longo antes de entrar em contato com o curauá. Este efeito afeta negativamente a resistência à flexão do material para temperaturas mais elevadas.

Outro aspecto a ser observado é que as amostras com 50% de reforço feitas em temperatura ambiente tiveram resistência máxima comparável com as amostras feitas à 90°C. Isto é possivelmente explicado pela diferença entre o tempo que as amostras ficaram sob pressão: as placas feitas em temperatura ambiente ficaram 12 horas na prensa, enquanto as placas que necessitavam aquecimento ficaram apenas 1 hora. Esse tempo a mais sob pressão para as amostras com 50% de fibra feitas à temperatura ambiente pode ter garantido um bom empacotamento do compósito e uma boa adesão entre fibra e matriz. Já para as placas com 60% de reforço moldadas à temperatura ambiente, o efeito da melhor adesão foi diminuído pela maior quantidade de fibra, que não permitiu um bom espalhamento do PU e um molhamento adequado das fibras. Isto também foi causado pela alta viscosidade apresentada pelo polímero à temperatura ambiente.

4.4 ENSAIO DE INCHAMENTO

O ensaio de inchamento foi realizado para a placa que apresentou a maior resistência entre todas as analisadas, que foi a placa produzida à 90°C, com 60% de reforço e moldada sob pressão de 4,3MPa.

Inicialmente o corpo de prova quadrado com lados de 50mm de comprimento apresentava uma espessura média de 3,8mm, calculada a partir da medição em oito pontos da amostra (quinas e centros das arestas). Sua massa inicial, mensurada com a balança de precisão, era 10,55g.

A amostra foi imersa em água por 2 horas e as medições foram feitas novamente. A nova espessura média obtida foi de 3,9mm, enquanto a massa elevou-se para 11,13g, um aumento de 5,5% em relação à massa inicial, demonstrando já haver uma pequena absorção de água. O aumento do volume da amostra neste tempo foi de aproximadamente 3,4%.

Após 24h, a espessura média obtida foi de 4,1mm, e a massa se ampliou para 11,82g, representando um acréscimo de 12,0% sobre a inicial. O volume total da amostra apresentou um aumento de 9,1%, expandindo de 10100mm³ para 11015mm³

ao final do ensaio de inchamento. A Tabela 3 sumariza os resultados obtidos neste ensaio.

Tabela 3 – Resultados do ensaio de inchamento

	Início	2h	24h
Volume (mm ³)	10100	10440	11015
Massa (g)	10,55	11,13	11,82
Variação Volumétrica (%)	-	3,4	9,1
Variação Mássica (%)	-	5,5	12,0

Através destes resultados, constata-se que a absorção de água pelas fibras de curauá fica abaixo dos valores para sisal (11%) e juta (12%) mostrados por Brouwer (2001). Porém, estes valores são altos quando comparado à absorção mássica calculada por Gomes et al. (2017) para o MDF: um mínimo de 0,99%, quando o ensaio foi feito com água destilada e um máximo de 6,63%, com água do mar.

4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os gráficos da Figura 30 mostram as curvas obtidas com a análise termogravimétrica. Para melhor situar os eventos térmicos, foi construído um gráfico com a derivada da perda percentual de massa em função da temperatura (DTG), mostrado na Figura 31. Os pontos de inflexão indicam a transição entre eventos térmicos. Estes eventos podem indicar rompimento de ligações químicas, perda de umidade ou degradação de diferentes substâncias presentes no material.

Nota-se que, para o poliuretano, a perda de massa começa somente em torno de 300 °C, e ocorre a uma taxa quase constante (em torno de 0,2% de perda a cada 1 °C acrescido na temperatura) até sua total degradação, em torno de 800 °C. Isto pode ser um indicativo da ausência de outras substâncias no poliuretano, como solventes.

É possível perceber que o comportamento das amostras do compósito apresenta pequenas diferenças em relação ao da fibra pura. Este comportamento inclui um pico de perda de massa em temperaturas próximas de 100 °C, que pode indicar a umidade das fibras sendo eliminada das amostras. Neste pico, a menor perda de massa do compósito em relação à fibra é devido ao fato do PU não apresentar umidade, diminuindo a porcentagem mássica correspondente à umidade nos compósitos. Conforme os eventos térmicos citados por Marinho et al. (2013), o evento que se inicia em 400 °C indica a decomposição da lignina presente na fibra. Observa-se também que as fibras de curauá se degradam completamente em cerca de 600 °C.

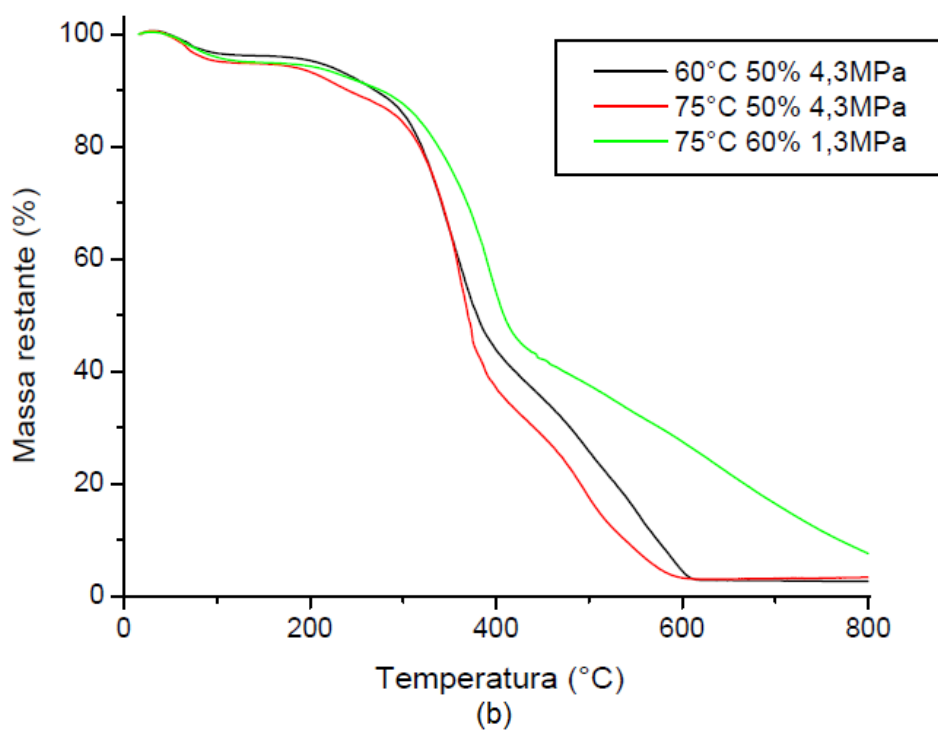
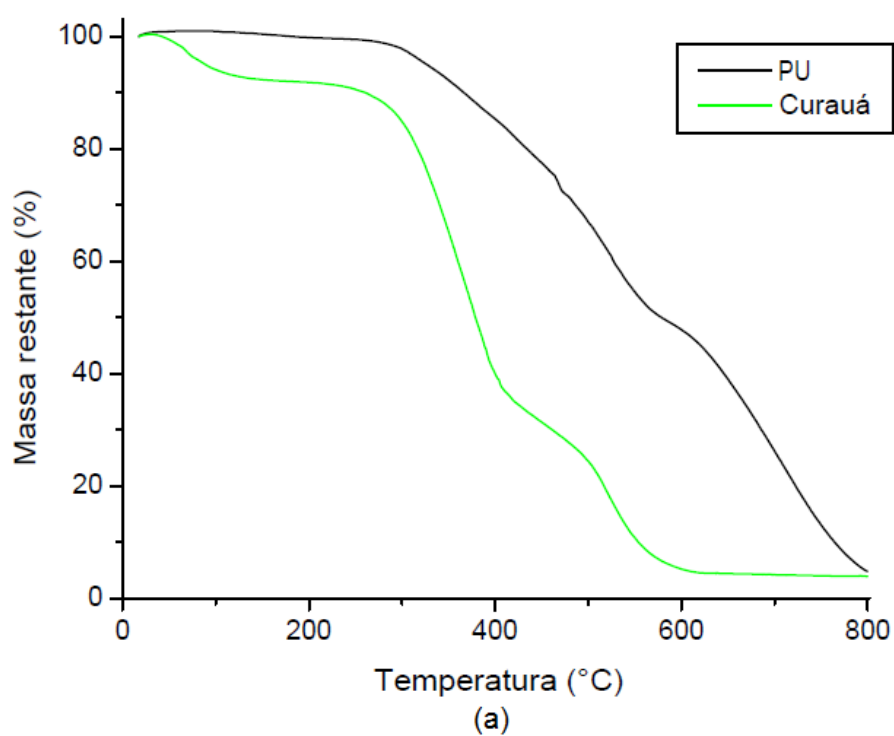


Figura 30 – Curvas TG do Curauá e do PU (a) e curvas TG das amostras (b)

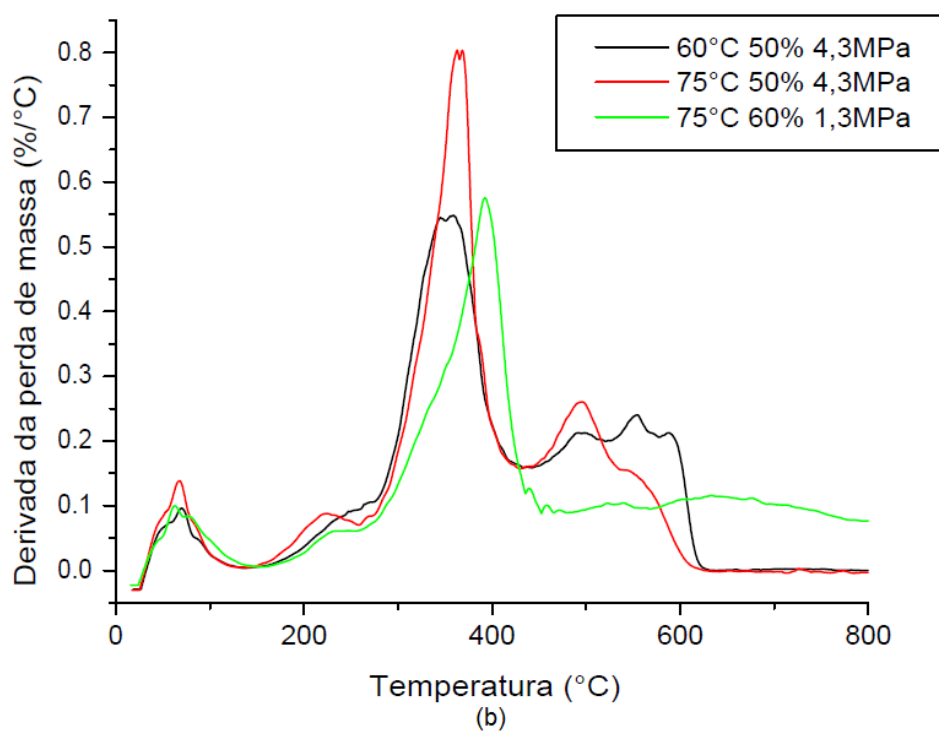
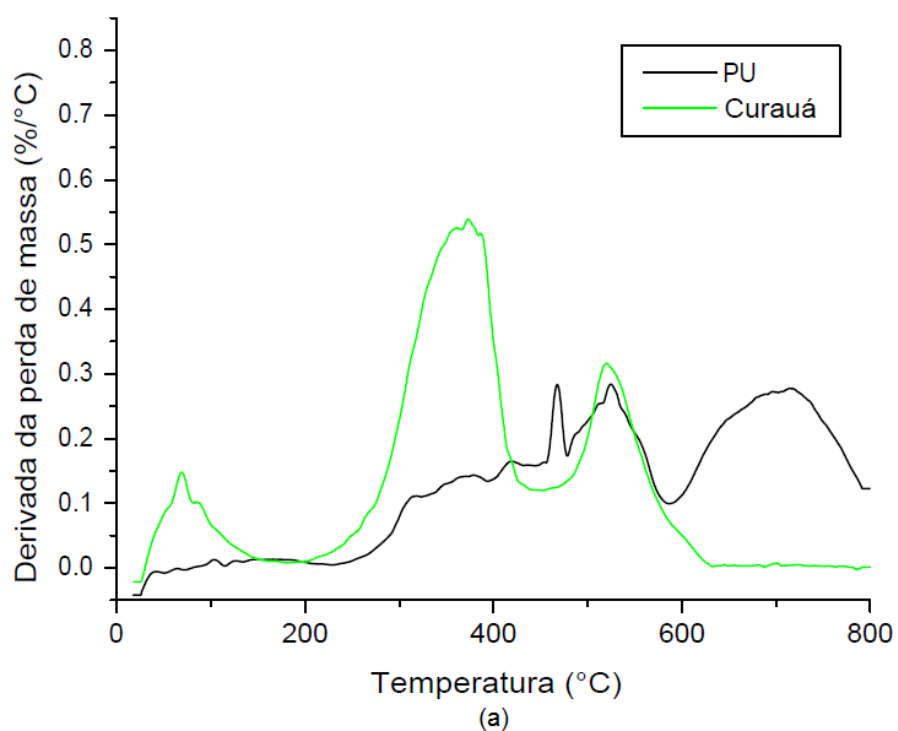


Figura 31 – Curvas das derivadas DTG do Curauá e do PU (a) e curvas TG das amostras (b)

4.6 MEV

O MEV foi realizado para observar o corte e disposição das fibras, a aderência entre PU e curauá na interface, o mecanismo de fratura e a presença de bolhas e

porosidade na matriz.

Na Figura 32 pode-se observar a distribuição aleatória das fibras numa amostra de 75 °C, 60% e 4,3MPa. A distribuição aleatória contribui para a isotropia do material.



Figura 32 – Micrografia do MEV de uma amostra 75 °C 60% 4,3MPa

A Figura 33 mostra as fibras rompidas no local da fratura de uma amostra 90 °C 60% 2,6MPa. É possível observar que, ao romper-se, uma fibra maior se parte em fibrilas menores.

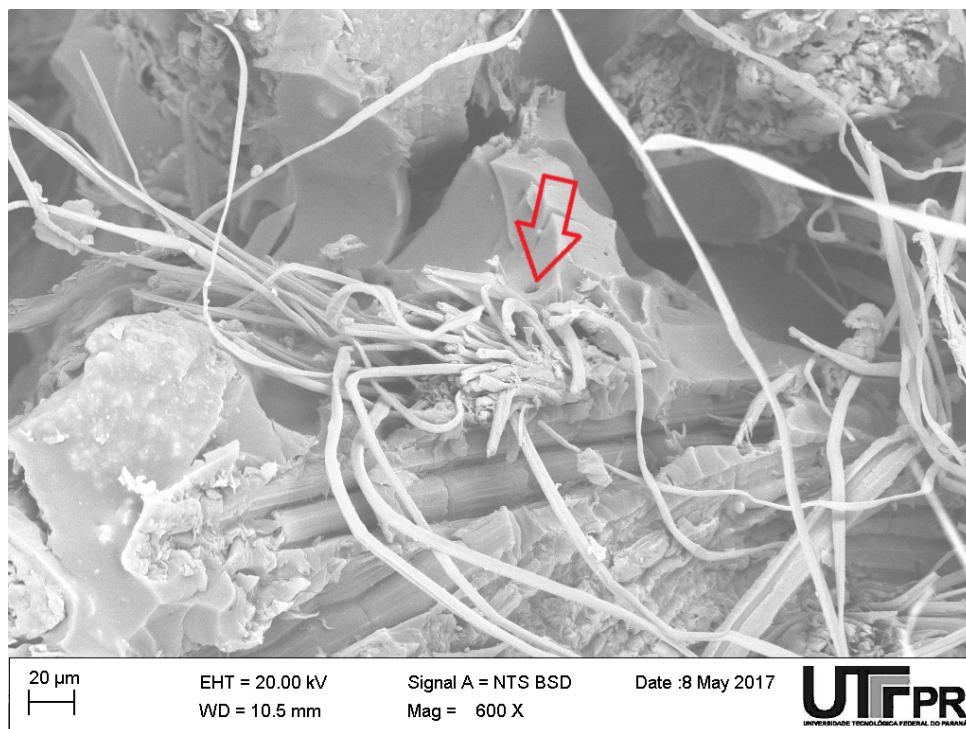


Figura 33 – Micrografia do MEV de uma amostra 90°C 60% 2,6MPa

Também foi possível observar a presença de bolhas no poliuretano. Estas estruturas diminuem a resistência à flexão do compósito, sendo maiores nas amostras moldadas à menor pressão. As Figuras 34 e 35 mostram bolhas com cerca de 100µm de diâmetro na matriz de PU, geradas durante a mistura. Também pode-se observar estruturas menores, que são os poros. Os poros são menores do que as bolhas, e são causados pela produção de CO₂ durante reação da umidade presente no curauá com o grupo isocianato do pré-polímero.



Figura 34 – Micrografia do MEV de uma amostra 60°C 50% 1,3MPa

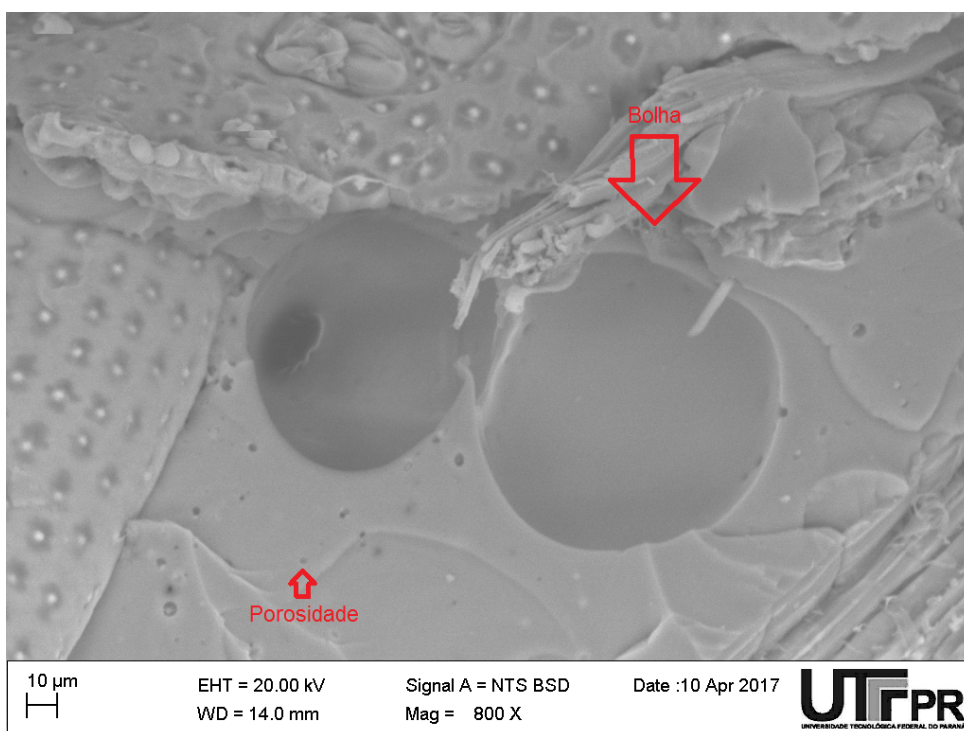


Figura 35 – Micrografia do MEV de uma amostra 60°C 50% 2,6MPa

Enquanto as bolhas estão relacionadas à mistura dos componentes, a presença de poros é inerente ao processo de polimerização do PU. Procurou-se diminuí-la ao máximo através da secagem do curauá na estufa, pois os poros também afetam negativamente a resistência à flexão do material. A Figura 36 mostra poros com cerca de 5µm de diâmetro, em uma amostra 60°C 50% 1,3MPa.

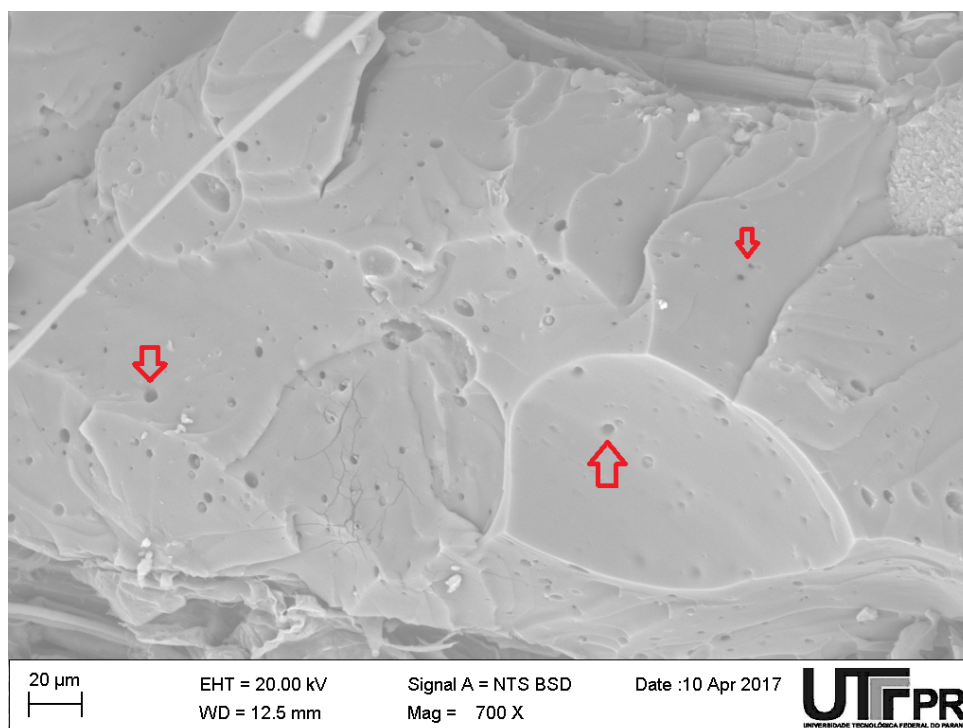


Figura 36 – Micrografia do MEV de uma amostra 60°C 50% 1,3Pa

As Figuras 22 e 37 mostram exemplos de pouca aderência entre fibra e matriz na interface. Esta falta de aderência pode ser um resultado do processo de fabricação ou da fratura durante o ensaio de flexão, que pode ter causado um descolamento da fibra. Essa aderência falha prejudica a resistência do material, como demonstram os resultados das amostras 60°C 60% 1,3MPa: 21MPa em média. Para a amostra 75°C 50% 2,6MPa, a resistência média (35MPa) não reflete a pouca aderência mostrada na Figura 37 e, analisando-se as demais fotos desta mesma amostra, como a da Figura 38, vê-se uma ótima aderência entre fibra e matriz. Desta forma, a Figura 37 pode, na verdade, mostrar o mecanismo de ruptura por descolamento fibra/matriz.

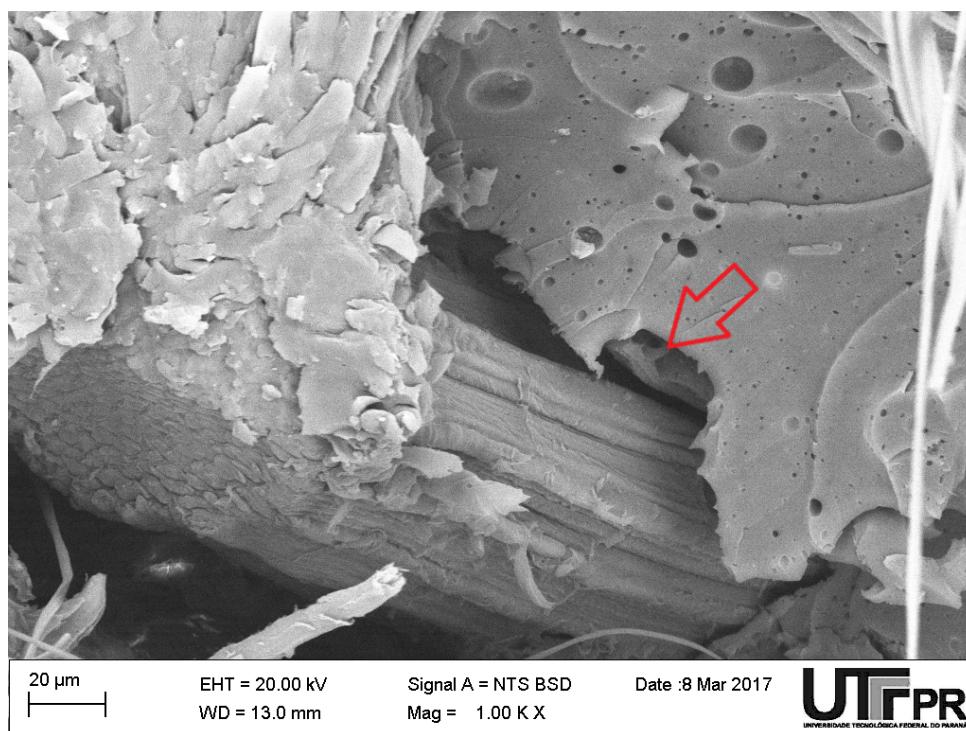


Figura 37 – Micrografia do MEV de uma amostra 75°C 50% 2,6MPa

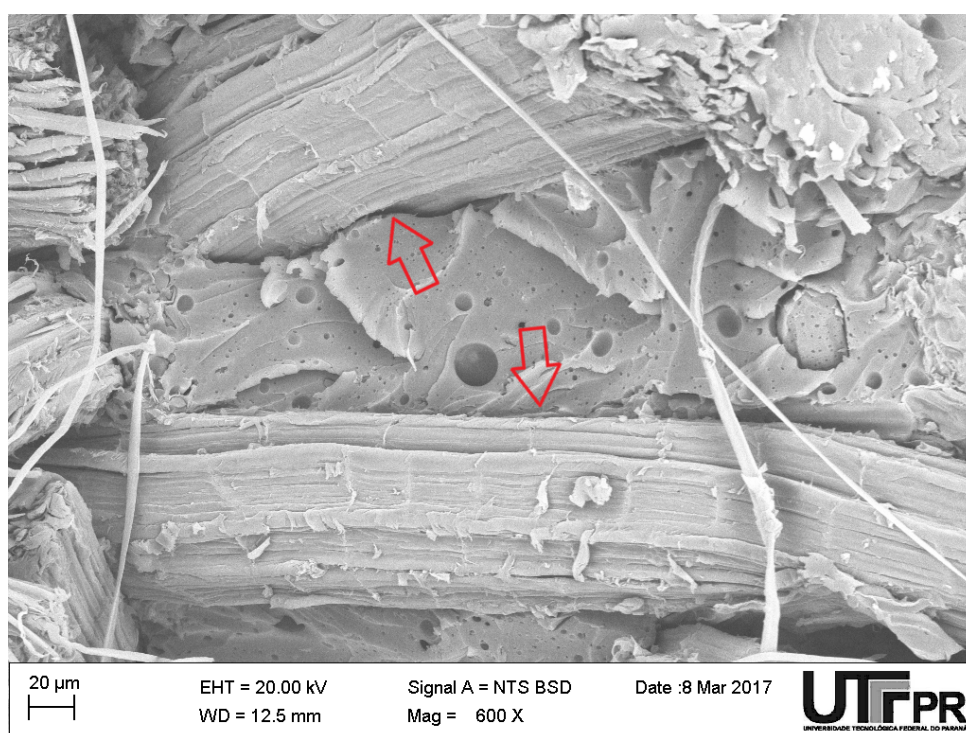


Figura 38 – Micrografia do MEV de uma amostra 75°C 50% 2,6MPa

A Figura 39 mostra um exemplo de boa aderência entre fibra e PU na interface, com poucos sinais de descolamento devido à fratura da amostra.

Comparando as micrografias das figuras 40a e 40b (MERLINI et al., 2011), obtidas com compósitos de PU/fibra de bananeira não-tratada e tratada, respectivamente, com as micrografias das Figuras 38 e 39, vê-se que a interface obtida com PU

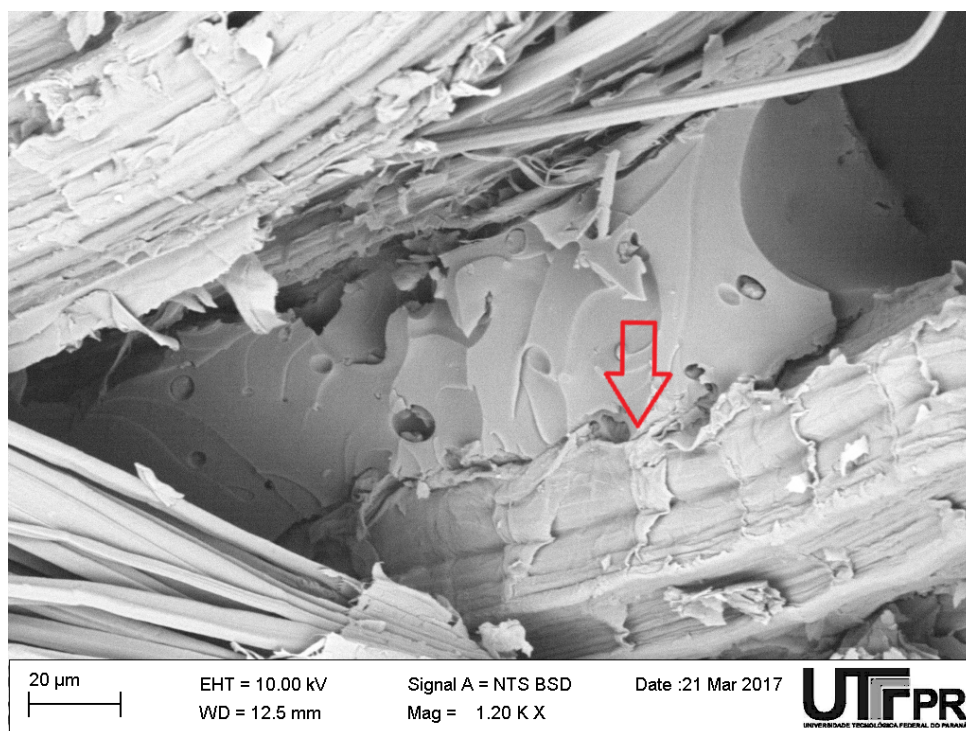


Figura 39 – Micrografia do MEV de uma amostra 75°C 60% 4,3MPa

e fibra de curauá se assemelha com as encontradas por Merlini et al. (2011). Estas boas interfaces acontecem devido à reação do grupo isocianato do pré-polímero com o grupo hidroxila das fibras naturais. Os compósitos com fibra de bananeira obtiveram resistência à tração máxima de 10,12MPa, para as fibras tratadas, e 4,80MPa, para as fibras não-tratadas, mostrando que, para aderências visualmente parecidas, o compósito PU/fibra de curauá exibiu maior resistência.

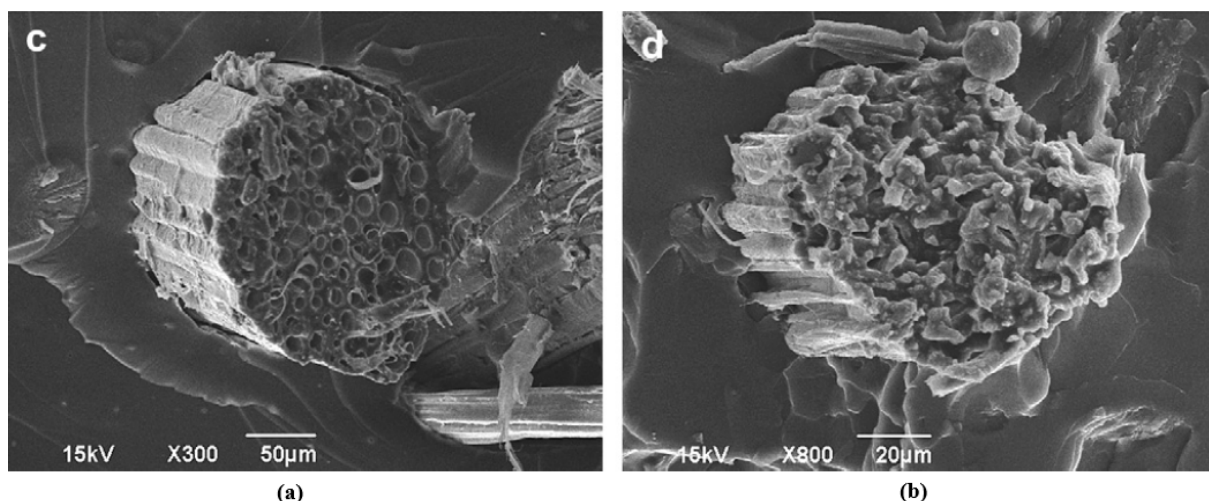


Figura 40 – Micrografias do MEV de compósito PU/Fibra de Bananeira
Fonte: (MERLINI et al., 2011)

As Figuras 41 (SILVA et al., 2014) e 42 (BORSOI et al., 2013) mostram micrografias do MEV de compósitos poliéster/curauá lavado e poliestireno/curauá, respectivamente. Silva et al. (2014) obteve melhor adesão na interface fibra/matriz quando

utilizou fibras lavadas e secadas. Borsoi et al. (2013) encontrou boa dispersão do curauá pela matriz, porém, principalmente para o compósito com poliestireno reciclado, é possível ver um descolamento entre fibra e matriz, possivelmente devido à fratura.

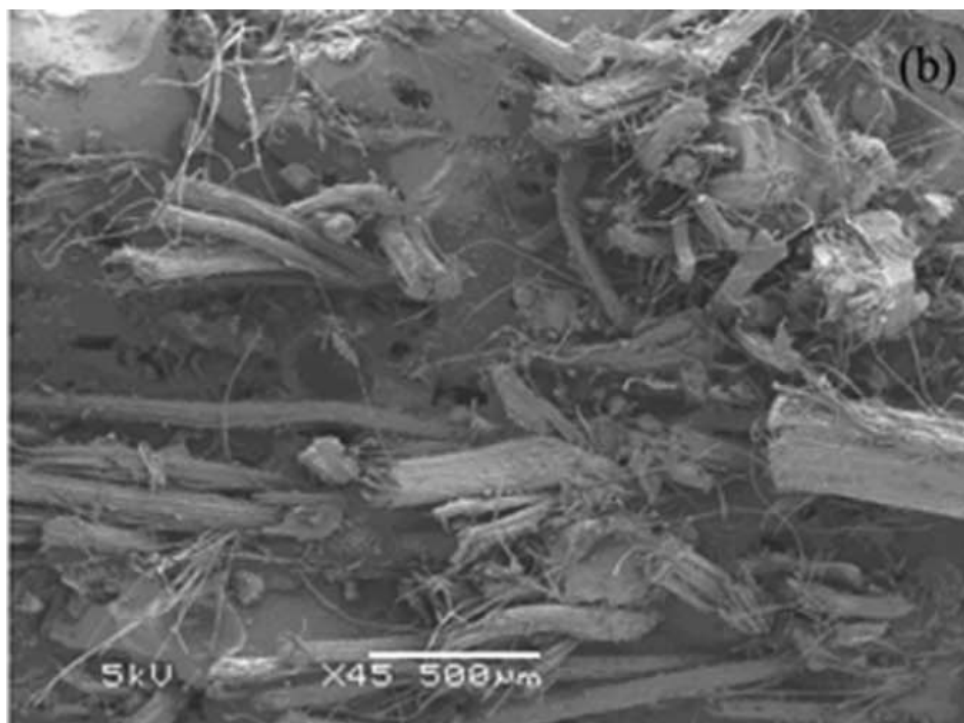


Figura 41 – Micrografia do MEV de compósito Poliéster/Fibra de Curauá
Fonte: (SILVA et al., 2014)

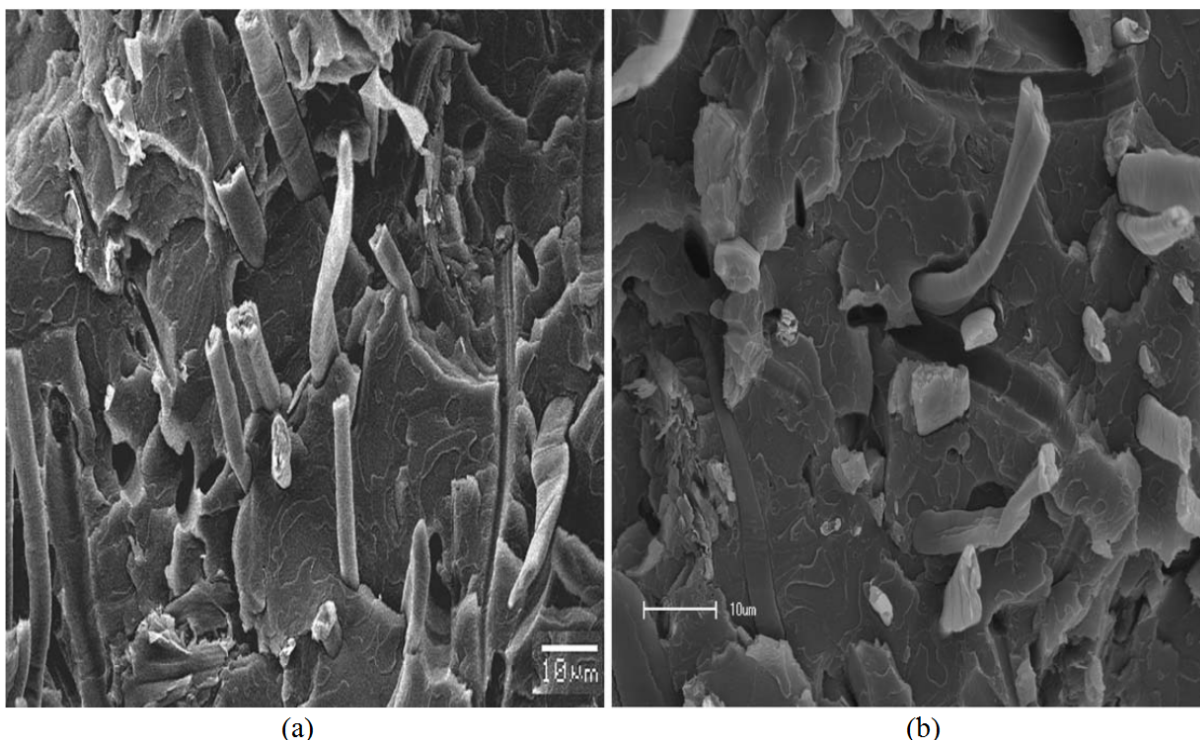


Figura 42 – Micrografias do MEV de compósito Poliestireno virgem/Fibra de Curauá (a) e Poliestireno reciclado/Fibra de Curauá (b)
Fonte: (BORSOI et al., 2013)

Por fim, a Figura 43 mostra poliuretano ainda aderido ao curauá após a ruptura do corpo de prova numa amostra 90 °C 60% 2,6MPa. Esta amostra obteve uma resistência à flexão média de 38,4MPa, corroborando com a boa aderência entre fibra e matriz.

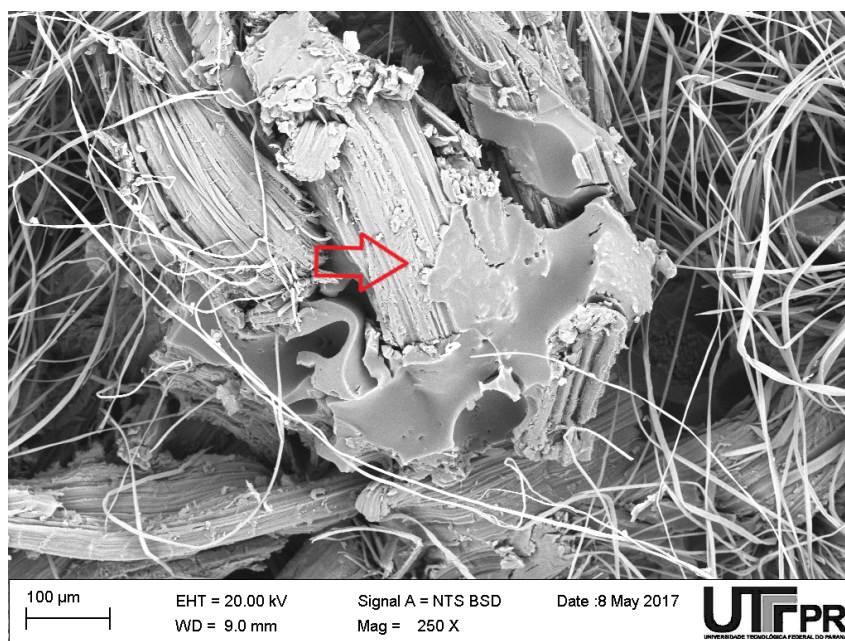


Figura 43 – Micrografia do MEV de uma amostra 90 °C 60% 2,6MPa

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos nos trabalhos, para as condições analisadas, pôde-se chegar às seguintes conclusões:

1. O curauá atua como reforço na matriz de PU, mesmo sem o uso de solventes ou agentes de acoplamento.
2. A maior resistência obtida foi de 54,6MPa, para a amostra com 60% de curauá, feita à 90 °C com pressão de moldagem de 4,3MPa.
3. O aumento da temperatura e da pressão de moldagem elevam a resistência à flexão, porém outros fatores podem alterar o efeito destes parâmetros.
4. As curvas de compressibilidade demonstraram um aumento da pressão de moldagem causa um aumento na densidade, devido à compressão da porosidade e das bolhas.
5. Observou-se que, para densidades maiores, o compósito apresentava maiores resistências à flexão, devido à melhor compactação e à menor presença de bolhas e porosidade.
6. A absorção de água pelo compósito durante o ensaio de inchamento causou um aumento volumétrico de 9,1%, abaixo de fibras como o sisal e a juta.
7. A TGA mostrou que há um pico de perda de massa em 100 °C, devido à eliminação da umidade. Outro pico à 400 °C acontece devido a decomposição da lignina da fibra. A decomposição completa desta ocorre à 600 °C.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a análise do processo de fabricação dos compósitos e dos resultados obtidos nos ensaios, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

1. refinar o método de fabricação. O emprego de métodos automatizados de corte das fibras e de mistura dos componentes, assim como a utilização de moldes mais rígidos, sem folgas e com aquecimento homogêneo produziria resultados com menor dispersão.
2. Controle da umidade do ambiente durante a fabricação, para evitar o aparecimento de porosidade nas amostras.
3. Medição da densidade do compósito seja feita por imersão, utilizando-se do princípio de Arquimedes. Os resultados do método utilizado neste projeto são pouco precisos devido à variação na espessura das placas, que dificultou o cálculo do volume.
4. Analisar a influência do tempo de moldagem sobre as propriedades mecânicas do compósito, já que este parâmetro aparentou ser uma das causas do comportamento discrepante das amostras produzidas à temperatura ambiente. Poderiam ser testados, por exemplo, diferentes ciclos de tempo de aquecimento e aplicação da pressão, em busca do que resultaria na maior resistência à flexão.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics - Fundamentals and Applications**. 2. ed. [S.l.]: CRC Press LLC, 1995.
- AQUINO, E. M. F.; SARMENTO, L. P. S.; OLIVEIRA, W.; SILVA, R. V. Moisture effect on degradation of jute/glass hybrid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, p. 219–233, 2007.
- ASTM D570-98. **Standard Test Method for Water Absorption of Plastics**. Philadelphia, 2010.
- ASTM D790-03. **Standard Test Method for Flexural Properties of of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. Philadelphia, 2003.
- BIODIESELBR. **Produção Mundial de Mamona**. 2006. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/plantas/mamona/producao-mundial-mamona.htm>>.
- BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Characterization of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curaua fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 1, p. 653–659, 2013.
- BROUWER, W. D. R. Natural fibre composites in structural components: Alternative applications for sisal. **Alternative applications for Sisal and Henequen. FAO: Technical paper**, n. 14, 2001.
- CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons Ltd, 2007.
- CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M. dos; NETO, S. C. A revolução verde da mamona. **Química Nova Escola**, n. 1, p. 3–8, Fevereiro 2010.
- CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M. dos; NETO, S. C.; CHIERICE, G. O. Biodegradation of polyurethane derived from castor oil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 3, p. 201–206, Fevereiro 2008.
- CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Characterization of curaua fiber. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, p. 149–152, 2001.
- Companhia Nacional de Abastecimento. **Mamona Período: janeiro de 2016**. 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_02_19_14_21_38_mamonajaneiro2016.pdf>.
- ERENO, D. Fibra para toda obra. **Boletim Eletrônico Fapesp**, n. 104, p. 70–75, Outubro 2004. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2004/10/01/fibra-para-toda-obra/>>.
- GOMES, J. W.; GODOI, G. S.; SOUZA, L. G. M. de; SOUZA, L. G. V. M. de. Absorção de água e propriedades mecânicas de compósitos poliméricos utilizando resíduos de MDF. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 27, p. 48–55, 2017.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial**. [S.l.]: Giz Editorial, 2004. 82 p.

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 4, p. 136–141, Outubro/Dezembro 1999.

LA MANTIA, F.; MORREALE, M. Green composites: A brief review. **Composites: Part A**, n. 6, p. 579–588, Junho 2011.

LUONG, N. D. et al. Synthesis and characterization of castor oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties. **European Polymer Journal**, p. 129–137, 2016.

MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 1. ed. [S.l.]: Edgar Blucher, 1991.

MANO, E. B. **Introdução à Polímeros**. 2. ed. [S.l.]: Edgar Blucher, 1999.

MARCHETTO, O.; RODRIGUES, G. V. **Apostila da Disciplina de Caracterização de Materiais III - Análises Térmicas**. 47 p. — Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: Uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 2, p. 92–99, 2008.

MARINHO, N. P. et al. Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. **Polímeros**, n. 2, p. 201–205, 2013.

MERLINI, C.; SOLDI, V.; BARRA, G. M. Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. **Polymer Testing**, p. 833–840, 2011.

MILANESE, A. C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Mechanical behavior of natural fiber composites. **Procedia Engineering**, p. 2022–2027, 2011.

MONTEIRO, S. N.; AQUINO, R. C. M. P.; LOPES, F. P. D.; CARVALHO, E. A.; D'ALMEIDA, J. R. M. Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curauá. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 197–203, 2006.

MONTEIRO, S. N.; D'ALMEIDA, J. R. M. Ensaio de pullout em fibras lignocelulósicas – uma metodologia de análise. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 189–196, 2006.

MOTHÉ, C. G.; ARAÚJO, C. R. de. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 4, p. 274–278, 2004.

ORNAGHI, H. L.; SILVA, H. S. P. da; ZATTERAB, A. J.; AMICO, S. C. Hybridization effect on the mechanical and dynamic mechanical properties of curaua composites. **Materials Science and Engineering: A**, n. 24, p. 7285–7289, 2011.

SILVA, H. S. P. da; ORNAGHI, H. L.; ALMEIDA, J. H. S.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Mechanical behavior and correlation between dynamic fragility and dynamic mechanical properties of curaua fiber composites. **Polymer Composites**, n. 6, p. 1078–659, 2014.

SILVA, R. V. da. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 139 p. — Universidade de São Paulo, 2003.

SPINACÉ, M. A.; JANEIRO, L. G.; BERNARDINO, F. C.; GROSSI, T. A.; PAOLI, M.-A. D. Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: Sisal vs. curauá. **Polímeros**, n. 3, p. 168–174, Junho 2011.

SPINACÉ, M. A.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, n. 77, p. 47–53, Maio 2009.

STUARTXCHANGE.ORG. **StuartXchange.org - Curaua**. 2016. Disponível em: <<http://www.stuartxchange.org/Curaua.html>>.

VASCO, M. C. **Efeito da Radiação Gama Sobre as Propriedades Mecânicas de Compósito de Fibras de Sisal/Poliuretana sem Uso de Agentes de Acoplamento**. 127 p. — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3. ed. [S.l.]: Vilar Consultoria, 2004.

ZAH, R.; HISCHIER, R.; LEÃO, A.; BRAUN, I. Curauá fibers in the automobile industry - a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, n. 11-12, p. 1032–1040, 2007.