

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE  
CAMPUS DE SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ROBSON MORIJO DE OLIVEIRA

COMPÓSITO DE POLIURETANO ELASTOMÉRICO REFORÇADO COM FIBRA DE  
JUTA: ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO- MECÂNICAS E  
VISCOELÁSTICAS.

Sorocaba  
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE  
CAMPUS DE SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**COMPÓSITO DE POLIURETANO ELASTOMÉRICO REFORÇADO COM FIBRA DE  
JUTA: ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO- MECÂNICAS E  
VISCOELÁSTICAS.**

Robson Morijo de Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Prof. Dr. Vagner  
Roberto Botaro

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Vagner Roberto Botaro

Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jane Maria Faulstich de Paiva

Sorocaba-SP

2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS DE SOROCABA

Rodovia João Leme dos Santos, km 110  
Bairro Itinga  
Telefone: (15) 3229-5941  
CEP 18052-780 - Sorocaba - São Paulo – Brasil  
<http://www.ppgcm.ufscar.br> : [ppgcm@ufscar.br](mailto:ppgcm@ufscar.br)



ATA GERAL DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ROBSON MORIJO DE OLIVEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CURSO DE MESTRADO, DO CCTS - CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE – UFSCAR / CAMPUS SOROCABA.

Aos treze dias do mês de setembro de 2013, às 14:00h na Sala AT 13-A – Prédio da Biblioteca, do Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, UFSCar - campus Sorocaba, reuni-se a Comissão Examinadora composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro, da Universidade Federal de São Carlos/campus Sorocaba, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jane Maria Faulstich de Paiva, da Universidade Federal de São Carlos/campus Sorocaba, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciana Sgarbi Rossino, da Fatec – Faculdade de Tecnologia de Sorocaba; sob a presidência do primeiro, para a Defesa de Dissertação de **ROBSON MORIJO DE OLIVEIRA**, intitulada: “**Compósito de Poliuretano Elastomérico reforçado com fibra de juta: Estudo das propriedades dinâmico-mecânicas e viscoelásticas**”, de acordo com o regulamento do Programa, tendo o(a) candidato(a) recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. VAGNER ROBERTO BOTARO

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. JANE MARIA FAULSTICH DE PAIVA

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. LUCIANA SGARBI ROSSINO



O48c Oliveira, Robson Morijo de  
Compósito de poliuretano elastomérico reforçado com fibra de juta:  
estudo das propriedades dinâmico-mecânicas e viscoelásticas /  
Robson Morijo de Oliveira. -- Sorocaba, 2013.  
129 f. : il. (color.) ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos,  
*Campus Sorocaba*, 2013

Orientador: Vagner Roberto Botaro

Banca examinadora: Jane Maria Faulstich da Paiva, Luciana  
Sgarbi Rossino

Bibliografia

1. Materiais compósitos. 2. Materiais viscoelásticos. 3. Juta. I.  
Título. II. Sorocaba - Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.197

## **DEDICATÓRIA**

*À minha esposa e amiga Mara, minha alavanca nos momentos em que me faltaram forças. Sem seu apoio, seria impossível concluir esse trabalho.*

*Aos meus filhos Murillo e Matheus que me inspiraram a sonhar e sempre esperar um futuro melhor.*

*E a DEUS que sempre me ajudou.*

## **AGRADECIMENTO**

Deus por me ajudar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, me guiar nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

À minha família, a qual amo muito, pelo carinho, paciência e incentivo.

Ao meu professor e amigo Vagner Botaro, agradeço o apoio, a partilha do saber e as valiosas contribuições para o trabalho.

À Metso Brasil, empresa que tem me apoiado desde o início e me deu suporte e mais ainda, acreditou em mim ao compartilhar seus recursos para a ciência através desse trabalho.

Adriano Torres, que sempre que precisei foi solícito em me fornecer ajuda e abriu as portas para a realização desse trabalho.

À Iara Paolani, sempre disposta a ajudar.

O meu profundo e sincero agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização desta dissertação, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

## RESUMO

A tecnologia de compósitos de uma matriz polimérica reforçada com fibras artificiais, com fibra de vidro, Kevlar, carbono, etc., tornou-se de grande interesse nos últimos tempos com os avanços da tecnologia em alguns setores como automobilístico e aeroespacial. Os compósitos já percorreram um longo caminho na substituição dos materiais convencionais como metais e madeiras, no entanto com o objetivo de reduzir custos e proporcionar um crescimento sustentável, a ciência tem direcionado sua atenção em compostos reforçados com material de fontes renováveis como as fibras naturais. No presente trabalho, foi realizado um estudo do comportamento dinâmico-mecânico e transições termodinâmicas de segunda ordem, como é o caso da transição vítrea, em compósito de matriz poliuretana elastomérica com reforço de fibra de juta. A matriz foi formada por um sistema MDI/BDO (reação entre um diisocianato de 4-4'-difenilmetano (MDI) e o 1,4-butanodiol (BDO), fornecida pela empresa Metso Brasil, divisão PU. A Metso Brasil fabrica telas de PU usadas em peneiras de britagem na indústria de mineração, sendo que o presente trabalho estudou a substituição do PU puro pelo compósito com fibra de juta. O material foi vazado em molde aberto na empresa em mesa aquecida a 100°C com temperatura controlada. O sistema prepolímero foi sintetizado em um misturador automático de PU da Baulé nas seguintes condições: MDI 45°C a 9,5 bar; BDO, 45°C a 5,7 bar e D20, 69°C a 11,2 bar. Para a caracterização das propriedades mecânicas desse compósito foi realizada análise dinâmico-mecânica (DMA) em ensaios de tensão no intervalo de temperatura de 35 a 160 °C. Os principais resultados mostraram que o compósito formado apresentou menor deformação de fluência em ensaio de flexão em relação ao poliuretano puro, porém maior deformação quando comparado com o compósito com fibra de vidro. O módulo flexural ( $E'$ ) do compósito de fibra de juta apresentou um maior valor em temperaturas mais elevadas que o do material sem reforço. O compósito de fibra de juta foi solicitado no modo de tração e teve um comportamento de material menos dúctil.

**Palavras-chave:** Poliuretano, compósito, fibra de juta, análise dinâmico-mecânica.

COMPOSITE OF ELASTOMERIC POLYURETHANE MATRIX REINFORCED WITH  
SUPERFICIALITY MODIFIED JUTE FIBER: STUDY VISCOELASTIC PROPERTIES  
AND INTERFACIAL ADHESION.

***ABSTRACT***

Composite technology of a polymer matrix reinforced with artificial fibers, like fiberglass, Kevlar, carbon, etc., has become specialty in recent times moved by advances in technology in some sectors such as automotive and aerospace. The composites already have come a long way in replacing conventional materials like metals and Woods. However with the goal to reduce costs and provide a sustainable growth, science has directed his attention in reinforced compounds with renewable material such as natural fibers. In this work, a study was conducted of the dynamic behavior-mechanical and thermodynamic transitions of second order, as is the case of the glass transition temperature, matrix composite polyurethane elastomers with jute fiber reinforcement. The relaxation that occurs in glassy transition region, also called primary relaxation or relaxation  $\alpha$  to amorphous polymers, molecular movements resulting from long distances, involving the main polymer chain segments. The matrix was formed by a MDI-BDO system provided by the company Metso Brazil, PU Division. Metso Brazil manufactures PU screens used in crushing sieves in the mining industry, and this work studied replacing the pure PU fiber by composite reinforced with jute. The material was prepared in an open heated to 100° C with controlled temperature, the system was synthesized in a mixer pre-polymer ratio automatic PU of Baulé on following conditions: MDI, 45° C to 9.5 bar; BDO, 45 C 5.7 bar and D20, 69 C a11 .2 bar. For the characterization of mechanical properties of composite dynamic-mechanical analysis was performed in tension in a temperature range of 35 to 160° C and bending creep. The results showed that the composite had formed showed lower creep deformation in bending test compared to pure polyurethane, but higher strain compared to the composite fiberglass. The flexural modulus ( $E'$ ) of jute fiber composite showed a higher value at higher temperatures than the unreinforced material. The composite jute fiber was requested in traction mode and had a less ductile material behavior.

**Keywords:** Polyurethane, composite, jute fiber, dynamic-mechanical analysis.



## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	OBJETIVOS .....	3
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>2.</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>4</b>
2.1	COMPÓSITO.....	4
2.2	COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA .....	6
2.3	POLÍMEROS .....	7
2.3.1	TIPOLOGIA DAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS .....	9
2.3.2	PROPRIEDADES INTRÍNSECAS.....	11
2.3.3	PROPRIEDADES DE PROCESSAMENTO .....	12
2.3.4	PROPRIEDADES DO PRODUTO.....	12
2.3.5	PROPRIEDADES SÓLIDAS DOS POLÍMEROS.....	13
2.3.5.1	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA.....	13
2.3.5.2	ESTADO AMORFO E CRISTALINO DOS POLÍMEROS .....	15
2.3.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS POLÍMEROS.....	17
2.3.6.1	VISCOELASTICIDADE .....	19
2.3.6.2	ELASTICIDADE DA BORRACHA .....	21
2.3.6.3	MÓDULO DE RELAXAÇÃO VISCOELÁSTICA.....	21
2.3.6.4	FLUÊNCIA VISCOELÁSTICA .....	22
2.3.7	COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO NOS POLÍMEROS.....	23
2.3.7.1	MÓDULO DE ARMAZENAMENTO E MÓDULO DE PERDA.....	24
2.3.7.2	MÓDULO DE AMORTECIMENTO .....	25
2.3.8	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA .....	26
2.3.8.1	PRINCÍPIOS DO DMA .....	27
2.3.8.2	PARÂMETROS MECÂNICO-DINÂMICO .....	29
2.3.8.3	APLICAÇÕES DO DMA .....	30
2.3.8.4	MODOS DE DEFORMAÇÃO NO DMA.....	31
2.3.8.5	DEPENDÊNCIA DA FREQUÊNCIA E TEMPERATURA.....	33
2.3.8.6	DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTEA .....	34

2.3.8.7	FENÔMENO DE RELAXAÇÃO .....	35
2.3.8.8	FLUÊNCIA E RELAXAÇÃO DE TENSÃO .....	38
2.4	COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS .....	40
2.5	FASE REFORÇO-FIBRAS .....	41
2.6	FIBRAS NATURAIS .....	42
2.6.1	CELULOSE .....	44
2.6.2	HEMICELULOSE .....	46
2.6.3	LIGNINA .....	48
2.7	JUTA .....	51
2.7.1	MERCADO E PRODUÇÃO MUNDIAL .....	55
2.7.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS DA FIBRA DE JUTA .....	56
2.7.3	JUTA NO BRASIL .....	57
2.8	JUTA EM COMPÓSITOS .....	60
2.9	MATRIZ .....	62
2.9.1	POLIURETANOS .....	62
2.9.2	HISTÓRIA .....	62
2.9.3	QUÍMICA DOS POLIURETANOS .....	64
2.9.4	ISOCIANATOS .....	66
2.9.5	MDI .....	69
2.9.6	POLIÓL .....	73
2.9.7	POLIURETANO ELASTOMÉRICO .....	74
2.9.8	MÉTODO PREPOLÍMERO .....	75
2.9.9	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS POLIURETANOS .....	76
2.9.10	MERCADO .....	78
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>80</b>
3.1	MATERIAIS .....	80
3.1.1	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	83
3.1.2	CORPO DE PROVA PARA ENSAIO EM FLEXÃO .....	84
3.1.3	CORPO DE PROVA PARA ENSAIO DE TRAÇÃO .....	86
3.1.4	DENSIDADE DOS MATERIAIS .....	87
3.2	ENSAIO MECÂNICO .....	88
3.2.1	ENSAIO DE TRAÇÃO .....	88
3.2.2	ENSAIO DE DUREZA .....	91
3.2.2	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICO .....	92

3.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO INFRAVERMELHO .....	95
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>96</b>
4.1	ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICA .....	96
4.1.1	POLIURETANO PURO .....	96
4.1.2	POLIURETANO REFORÇADO COM FIBRA DE JUTA .....	97
4.1.3	ENSAIO DE FLUÊNCIA-RECUPERAÇÃO.....	99
4.1.3.1	MODELO MECÂNICO.....	99
4.1.3.2	POLIURETANO PURO .....	102
4.1.3.3	POLIURETANO REFORÇADO COM FIBRA DE JUTA .....	103
4.2	DENSIDADE.....	105
4.3	ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	107
4.4	ENSAIO DE DUREZA .....	108
4.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO INFRAVERMELHO .....	111
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>114</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>116</b>
	ANEXO A- DIMENSÕES DO CORPO DE PROVA ENSAIO DE TRAÇÃO .....	130

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Comparação entre fibra de juta branca e tossa .....	54
<b>Tabela 2</b> - Produção mundial de fibra .....	56
<b>Tabela 3</b> - Propriedades mecânicas da fibra de juta.....	56
<b>Tabela 4</b> - Propriedades mecânicas das fibras naturais .....	61
<b>Tabela 5</b> - Isocianatos comerciais .....	68
<b>Tabela 6</b> - Propriedades mecânicas típicas de elastômeros sólidos de PU.....	77
<b>Tabela 7</b> - Demanda mundial de poliuretano .....	78
<b>Tabela 8</b> - Composição química da fibra de juta.....	80
<b>Tabela 9</b> - Valores das curvas dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ) .....	98
<b>Tabela 10</b> - Valores de densidade aparente encontrado .....	106
<b>Tabela 11</b> - Valores dos dados do ensaio de tração.....	108
<b>Tabela 12</b> - Resultado das medições de dureza.....	109
<b>Tabela 13</b> - Principais bandas de absorção do PU na região do infravermelho	112

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Tipos de materiais compósitos possíveis de serem produzidos.....	5
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática: (a) Polímero linear (termoplástico); (b) Polímero com baixa densidade de ligações cruzadas (termorrígido) e c) Polímero com ligações cruzadas (termorrígido) .....	8
<b>Figura 3</b> - Concepção das propriedades de um produto ou artigo .....	11
<b>Figura 4</b> - Estrutura cristalina de polímeros.....	16
<b>Figura 5</b> - Curvas de transição térmica de acordo com a microestrutura .....	17
<b>Figura 6</b> - Mudança de comportamento dos polímeros com a variação da temperatura, tempo e frequência .....	18
<b>Figura 7</b> - Modelo usado para descrever a lei de Hook e a constante da mola(K) .....	20
<b>Figura 8</b> - Solicitação aplicada (____) força e resposta medida (- - -) .....	23
<b>Figura 9</b> - Definição simplificada de E' "e E" .....	24
<b>Figura 10</b> - Componentes de um DMA.....	27
<b>Figura 11</b> - Representação esquemática da forma de medição realizada no DMA .....	28
<b>Figura 12</b> - Sinais gerados e medidos por um DMA.....	39
<b>Figura 13</b> - Cálculo da Tg e constante K através da medida de ângulo de fase e amplitude do sinal .....	30
<b>Figura 14</b> - Vários modos de deformação no DMA .....	32
<b>Figura 15</b> - Dependência dos módulos de armazenamento E' e de perda E" em materiais poliméricos com a variação da frequência e da temperatura .....	34
<b>Figura 16</b> - Obtenção da Tg pelo valor da máx. tan $\delta$ .....	35

<b>Figura 17</b> - (a) Deformação de um sólido elástico, (b) Deformação de um sólido viscoelástico linear .....	39
<b>Figura 18</b> - Relaxação de tensão idealizada .....	40
<b>Figura 19</b> - Estrutura de uma fibra vegetal .....	43
<b>Figura 20</b> - Estrutura de uma fibra lignocelulósica .....	43
<b>Figura 21</b> - a) celulose b) estrutura de um dímero de celobiose e c) molécula de celulose com a ligação $\beta$ -1,4 entre os átomos de carbono 1 e 4 .....	45
<b>Figura 22</b> - Maiores produtores mundiais de celulose 2011 .....	46
<b>Figura 23</b> - Precursores da hemicelulose .....	47
<b>Figura 24</b> - Estrutura geral da lignina .....	48
<b>Figura 25</b> - Unidades básicas das ligninas .....	49
<b>Figura 26</b> - Estrutura química típica dos precursores de lignina.....	50
<b>Figura 27</b> - Estrutura química da celulose, hemicelulose e lignina.....	50
<b>Figura 28</b> - Fruto de <i>C.capsularis</i> (juta branca) .....	52
<b>Figura 29</b> - Fruto de <i>C.olitorius</i> (juta tossa) .....	52
<b>Figura 30</b> - Corte transversal de um feixe de fibras de juta .....	53
<b>Figura 31</b> - Colheita de juta .....	55
<b>Figura 32</b> - Hakko Kaikan, Templo e centro das atividades culturais da Vila Amazônia .....	57
<b>Figura 33</b> - Algumas aplicações do poliuretano.....	63
<b>Figura 34</b> - Unidade estrutural dos poliuretanos.....	64
<b>Figura 35</b> - Representação de uma reação para obtenção do uretano .....	65
<b>Figura 36</b> - Reação entre diisocianato e poliéster polioliol para obter poliuretano	65
<b>Figura 37</b> - Estrutura eletrônica por ressonância do grupo isocianato .....	66

<b>Figura 38</b> - Diferença de reatividade entre os grupos uretanos.....	67
<b>Figura 39</b> - Estrutura química do MDI puro .....	69
<b>Figura 40</b> - Estrutura química em forma de prepolímero .....	69
<b>Figura 41</b> - Reação do isocianato com álcool.....	70
<b>Figura 42</b> - Reação do isocianato com amina .....	71
<b>Figura 43</b> - Reação do isocianato com água .....	71
<b>Figura 44</b> - Reação do isocianato com uretano.....	72
<b>Figura 45</b> - Reação do isocianato com uréia .....	72
<b>Figura 46</b> - A arquitetura do poliuretano consiste em segmentos flexíveis e rígidos com um extensor de cadeias .....	74
<b>Figura 47</b> - Reação para obtenção de um prepolímero .....	75
<b>Figura 48</b> - a)Tela bidirecional de fibra de juta, b) fibra de vidro picada. ....	80
<b>Figura 49</b> - Punção para cortar corpo de prova de tração conforme norma ASTM D638-0281 .....	81
<b>Figura 50</b> - Molde para vaziar 5 corpos de prova de tração conforme norma ASTM D638-02, dimensões conforme anexo 1.....	81
<b>Figura 51</b> - Punção para cortar corpos de prova para ensaio de flexão (dual cantilever) conforme norma ASTM D5418-01.....	82
<b>Figura 52</b> - Molde para vaziar corpos de prova para ensaio de flexão (dual cantilever) conforme norma ASTM D5418-01.....	82
<b>Figura 53</b> - Molde para vaziar corpo de prova do compósito em placas .....	83
<b>Figura 54</b> - Molde com a fibra de juta .....	83
<b>Figura 55</b> - Vista lateral do compósito .....	84
<b>Figura 56</b> - Dimensão do corpo de prova .....	85
<b>Figura 57</b> - Corpo de prova PU puro .....	85

<b>Figura 58</b> - Fibra no interior da matriz .....	85
<b>Figura 59</b> - Corpo de prova para ensaio de tração tipo IV.....	86
<b>Figura 60</b> - CP PU puro ensaio de tração.....	86
<b>Figura 61</b> - CP compósito ensaio tração .....	87
<b>Figura 62</b> - EMIC DL30000N .....	87
<b>Figura 63</b> - Corpo de prova de tração do compósito .....	89
<b>Figura 64</b> - Amostra em ensaio de tração .....	89
<b>Figura 65</b> - Amostra em ensaio de tração .....	90
<b>Figura 66</b> - Início de ruptura na amostra .....	90
<b>Figura 67</b> - Durômetro para medir dureza Shore A .....	91
<b>Figura 68</b> - Relação entre escala Shore A e Shore B.....	92
<b>Figura 69</b> - DMA Q800 .....	93
<b>Figura 70</b> - Amostra de PU puro.....	93
<b>Figura 71</b> - Amostra na garra dualcantilever .....	94
<b>Figura 72</b> - Suporte para fixar garras.....	94
<b>Figura 73</b> - Colocação da amostra na garra .....	94
<b>Figura 74</b> - Amostra fixada na garra dualcantilever .....	95
<b>Figura 75</b> - Curvas de módulo de armazenamento, de perda e amortecimento versus temperatura no poliuretano puro.....	96
<b>Figura 76</b> - Curvas de módulo de armazenamento, de perda e amortecimento versus temperatura no poliuretano reforçado com fibra de juta .....	97
<b>Figura 77</b> - Esquema do modelo mecânico quatro-elemento .....	100
<b>Figura 78</b> - Partes correspondentes ao modelo quatro-elemento .....	100
<b>Figura 79</b> - Valores mais comuns encontrados .....	101



<b>Figura 80</b> - Curva de deformação do PU puro em fluência-recuperação .....	102
<b>Figura 81</b> - Curva de deformação com a relação da força estática x deformação resultante na amostra.....	102
<b>Figura 82</b> - Curva de relaxação do compósito em fluência.....	103
<b>Figura 83</b> - Curva de deformação com a relação da força estática x deformação resultante na amostra no compósito .....	104
<b>Figura 84</b> - Comparação ensaio de fluência no modo de flexão entre PU puro, compósitos com tecido de juta e fibra de vidro (30%) .....	105
<b>Figura 85</b> - Curva de deformação com a relação da força estática x deformação resultante na amostra no compósito .....	107
<b>Figura 86</b> - Medida de dureza das amostras .....	109
<b>Figura 87</b> - Estrutura geral de um poliuretano .....	111
<b>Figura 88</b> - Espectros de FTIR para o poliuretano puro e compósito .....	112

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**DMA**- Análise Dinâmico-Mecânica

**T<sub>g</sub>** - Temperatura de transição vítrea

**MDI** - Difenilmetano Diisocianato

**°C**- Graus Celsius

**E'**- Módulo de armazenamento elástico

**E''**- Módulo de perda

**Tan δ**- Amortecimento ou fator de perda

**δ**- Ângulo de defasagem

**PU**-Poliuretano

**CP**-Corpo de prova

**NCO**-Grupo isocianato

**BDO**-Butanodiol

# 1. INTRODUÇÃO

Existem dois tipos principais de materiais compósitos, que se distinguem basicamente pelo tipo de materiais que são usados em sua construção e pelo setor em que eles podem ser encontrados. Os compósitos mais comuns, tais como utilizados em placas de circuitos impressos, concreto armado e barcos de passeio, entre outros, são geralmente reforçados com fibra de vidro, onde um tipo de resina de poliéster é usado como a matriz, e pode ser considerado como compósitos de commodities. Outro tipo de compósito é o compósito estrutural, frequentemente referido como compósito avançado, que pode ser distinguido dos compósitos comuns devido ao fato de apresentarem o uso frequente de materiais de alto custo em sua matriz e em seu reforço, tais como carbono / grafite. Tais compósitos podem ser encontrados em aplicações mais exigentes estruturalmente e que tenham uma maior necessidade de redução de peso. De uma forma geral um material compósito é obtido da combinação de dois ou mais materiais para formar uma combinação única de propriedades (PETERS, 1998).

Os materiais compósitos são classificados em três divisões principais: os compósitos reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e os compósitos estruturais. A fase matriz do compósito pode ser constituída de metal, cerâmica ou polímero (PETERS, 1998).

Os compósitos mais importantes do ponto de vista tecnológico são aqueles onde a fase dispersa está na forma de fibra. Estes materiais apresentam alta resistência e, ou rigidez em relação ao peso, resultando em compósitos com resistência a tração e módulo de elasticidade elevada. As fibras são classificadas em três divisões principais: fibras, arames e whiskers (CALLISTER, 2008).

Os compósitos mais importantes do ponto de vista tecnológico são aqueles onde a fase dispersa está na forma de fibra. Estes materiais apresentam alta resistência e, ou rigidez em relação ao peso, resultando em compósitos com resistência a tração e módulo de elasticidade elevada. As fibras são classificadas em três divisões principais: fibras, fios e whiskers (CALLISTER, 2008).

Os compósitos reforçados com fibras diferem em nível macroscópico e são mecanicamente separáveis, permanecendo as fases distintas e uma interface mais

ou menos definida entre as fases. A adesão entre esses componentes é tal que as cargas são transferidas para os elementos de maior resistência mecânica, as fibras. As propriedades físicas e mecânicas são controladas pelas propriedades dos seus constituintes, e cada uma dessas fases tem que atuar funcionalmente baseada em suas propriedades mecânicas, então o sistema funcionará satisfatoriamente como um todo (PETERS, 1998).

As fibras de juta, devido ao seu conjunto de propriedades mecânicas, disponibilidade e custo, se mostram como uma das mais promissoras e de grande uso comercial. Essas fibras são extraídas de dois tipos básicos de plantas, *Corchorus Olitorius*, cultivadas em zonas altas e a *Corchorus Capsularis*, cultivadas em zona de inundação. A fibra de juta é considerada uma fibra celulósica dura devido ao alto módulo de tração específico de 43 GN/m<sup>2</sup> e uma resistência específica de 340 MN/m<sup>2</sup>, sendo composta por cerca de 60% de celulose, 23% de hemicelulose, 14% de lignina e 3% de outras substâncias como ceras e proteínas. (SANTIAGO, 2008).

Os poliuretanos são uma classe especial de polímeros orgânicos que normalmente são agrupados com as borrachas e relacionados aos elastômeros de um modo geral. As propriedades físicas e mecânicas dos poliuretanos dependem das propriedades intrínsecas de cada uma das fases, as quais por sua vez dependem dos detalhes do arranjo molecular dos constituintes de cada fase, incluindo a densidade das ligações de hidrogênio.

O poliuretano elastomérico tem um enorme campo de aplicação industrial devido a sua combinação única de propriedades físicas e mecânicas. Os elastômeros são compostos com fases distintas de segmentos flexíveis e segmentos rígidos cristalinos. Os poliuretanos elastoméricos têm mostrado muitas vantagens sobre a borracha natural, entre elas maior resistência à abrasão e ao rasgo, maior resistência à oxidação, enquanto demonstram boa flexibilidade e elasticidade.

O uso industrial dos poliuretanos é variado e vasto, desde pequenas peças na indústria automobilística até enormes partes nas máquinas de mineração. Na indústria de mineração, sua excelente resistência à abrasão oferece economia e vantagens na manutenção para as minas.

## 1.1 OBJETIVOS

Os objetivos principais desta pesquisa são o preparo e a caracterização de um sistema compósito constituído por uma matriz termorrígida poliuretana elastomérica com o agente de reforço natural: as fibras de juta.

Estabelecer uma parceria com a empresa Metso Brasil, ajudando a melhorar o relacionamento Universidade/Empresa, o que é indispensável para contribuir de uma forma mais eficiente no desenvolvimento da Ciência e geração de novas tecnologias no Brasil. Sendo uma alternativa para que as instituições de ensino e pesquisa possam conduzir suas pesquisas a fim de alcançar resultados úteis à comunidade.

Redução de custos da matriz que é importada através da adição de materiais leves e de baixo custo, produzidos pelas fibras vegetais.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar o poliuretano elastomérico MDI/BDO (reação entre um diisocianato de 4-4'-difenilmetano (MDI) e o 1,4-butanodiol (BDO), utilizando as técnicas, FTIR, e as propriedades viscoelásticas utilizando Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMA) conforme normas ASTM D4065-01 e ASTM D5418-01.

Produzir materiais compósitos a partir da matriz termorrígida poliuretana elastomérica e das fibras de juta, estabelecendo as condições ideais de moldagem.

Caracterizar e avaliar as propriedades viscoelásticas do compósito utilizando as técnicas e Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMA) conforme normas ASTM D4065-01 e ASTM D5418-01.

Analisar mecanicamente a matriz poliuretana elastomérica na presença e ausência do reforço fibroso natural através de Tração (ASTM D638-02), e ensaio de dureza.

Analisar a composição química do compósito, matriz e reforço através de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 COMPÓSITO

Compósito é uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos que possuem uma interface distinta entre eles, ou seja, é heterogêneo, resultando em um material com propriedades e características específicas. Seus constituintes mantêm suas identidades, características e propriedades sinérgicas (ASKELANDE PHULÉ, 2008).

O compósito resultante alcançará as propriedades desejadas em uma ou mais direções. A partir desse conceito pode-se projetar um material com propriedades conforme a necessidade do uso, por exemplo, projetar um compósito com dependência direcional de resistência e rigidez que atenda a uma necessidade de carregamento unidirecional (PETERS, 1998).

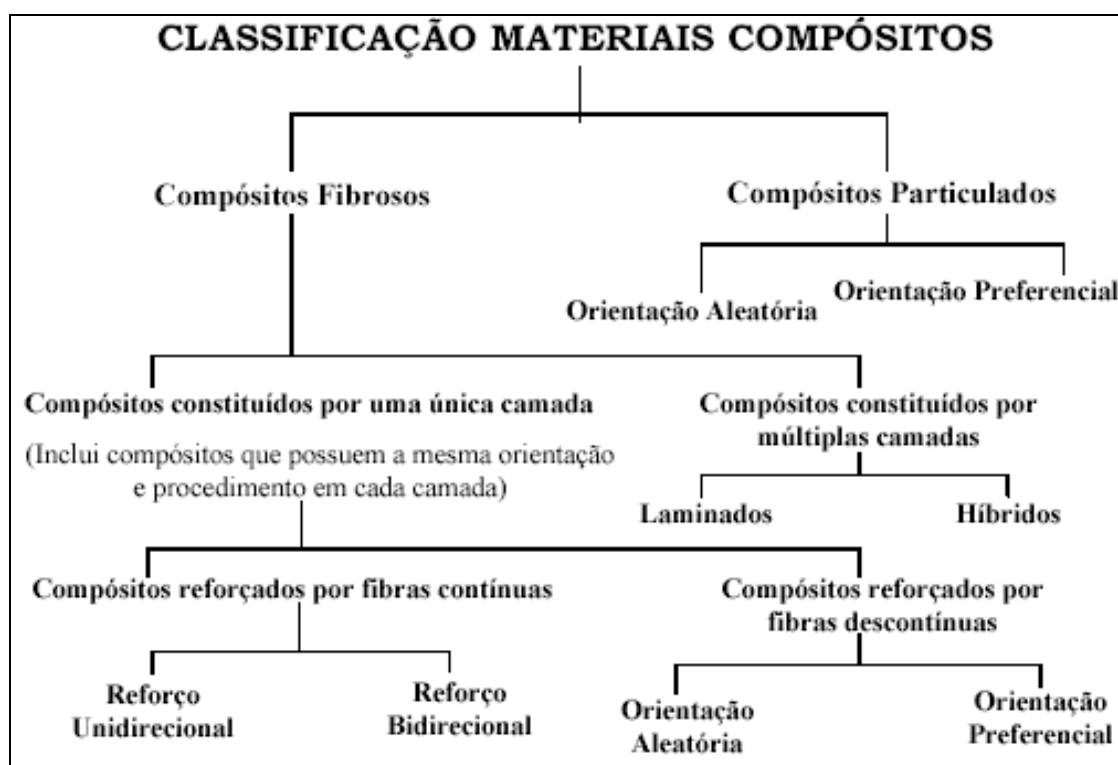
Nos materiais compósitos um dos constituintes é a matriz (fase contínua) enquanto o outro é o reforço ou modificador (fase dispersa), e segundo Callister (2008), a matriz tem o papel de manter a integridade estrutural do compósito, através da ligação simultânea com a fase dispersa, em virtude de suas características adesivas e coesivas. Suas funções são também de transferir o carregamento mecânico para o reforço (fase dispersa) e protegê-la contra possíveis ataques do meio ambiente como temperatura elevada, umidade, abrasão, entre outros (PETERS, 1998).

A interface entre eles tem influência dominante sobre as suas características (MANO 2010). A ligação da interface entre o reforço e a matriz é de grande importância, a matriz deve ser capaz de estabelecer ligação de natureza física, química e/ou mecânica com o reforço. Além disto, deve haver compatibilidade química entre a matriz e o reforço para que não ocorram reações indesejáveis na interface entre ambos (PETERS, 1998).

Em termos gerais, as propriedades dos compósitos são determinadas por três fatores: as propriedades intrínsecas dos constituintes, a forma e estrutura dos constituintes e a interação entre os constituintes (CALLISTER, 2008).

Dentre algumas vantagens, os compósitos apresentam baixo peso, resistência

à corrosão e a temperaturas elevadas e ótimas propriedades mecânicas quando comparados aos materiais tradicionais de engenharia (CONSTANT *et al.*, 2004). Estas interessantes propriedades alcançadas são devidas, principalmente, ao efeito sinérgico dos componentes e ao grande número de possíveis combinações. A geometria da fase descontínua é um dos principais parâmetros a ser considerado, visto que as propriedades mecânicas destes materiais dependem da forma e das dimensões do reforço. (JUNIOR, 2005). Os compósitos podem ser classificados dependendo da morfologia da fase dispersa usada, conforme esquema descrito na figura 1.



**Figura 1**-Tipos de materiais compósitos possíveis de serem produzidos.  
Fonte: JUNIOR, 2005.

## 2.2 COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

A escolha da matriz está relacionada às propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas, assim como ao processo de fabricação e ao custo. Além disso, com frequência é a matriz que determina a temperatura máxima de serviço, uma vez que ela normalmente amolece, funde ou degrada em uma temperatura muito mais baixa do que a da fibra de reforço (CALLISTER, 2008).

A matriz de um material compósito pode ser um polímero originando compósitos de matriz polimérica, metálica resultando compósitos de matriz metálica ou cerâmica formando compósitos de matriz cerâmica.

Atualmente, os polímeros são os materiais mais empregados como matriz para materiais compósitos. Resinas epoxídicas e poliésteres têm sido utilizados durante décadas, porém alguns termoplásticos avançados como as poliamidas e as polissulfonas também têm recebido especial atenção principalmente devido a suas atraentes propriedades sob elevadas temperaturas ( $> 300^{\circ}\text{C}$ ) (SILVA, R. *et al.*, 2009; PARDINI, 2000).

Os compósitos de matriz polimérica (CMP) são constituídos por elementos de reforço ou cargas unidos e protegidos por uma matriz polimérica. Estes constituintes podem ser fisicamente identificados apresentando entre eles uma interface (CALLISTER, 2008).

Quando a combinação do reforço e matriz polimérica resulta em menores valores de massa específica e maiores valores de resistência mecânica e rigidez, os materiais são denominados compósitos poliméricos avançados. Os CMP são materiais de grande interesse para aplicações em engenharia por possuírem, em geral, baixa massa específica ( $< 2\text{g/cm}^3$ ), aliada à elevada resistência mecânica ( $> 500\text{ MPa}$ ) (PARDINI, 2000).

Em compósitos poliméricos a matriz pode ser um termoplástico ou um termorrígido.



## 2.3 POLÍMEROS

Polímero é uma macromolécula, que pode ser orgânico ou inorgânico, na qual milhares de átomos estão ligados por ligações covalentes, e elas podem ter cadeias lineares, ramificadas ou ligações cruzadas tridimensionais. Os polímeros orgânicos possuem átomos de carbono em sua cadeia principal, quando não somente de carbono e os polímeros inorgânicos não contém átomos de carbono em sua cadeia principal, exemplo silicone (CARRAHER, 2007).

Muitas substâncias naturais são macromoléculas, dentre elas a celulose e as proteínas são as mais importantes (KREVELEN, 2009). Enquanto a celulose tem uma estrutura química relativamente simples, as proteínas são construídas a partir de diversos aminoácidos (variando cerca de quatro a vinte e cinco) numa sequência fixa. Em contraste com essas macromoléculas naturais complexas, muitas macromoléculas sintéticas tem uma estrutura relativamente simples, uma vez que é constituída de uma repetição de unidades constitucional (unidade estrutural ou monômero), essa é a razão de serem denominados polímeros.

Quando a o polímero tem somente uma unidade estrutural é denominado homopolímero, e quando é formado por duas ou mais se tem então um copolímero (KREVELEN, 2009).

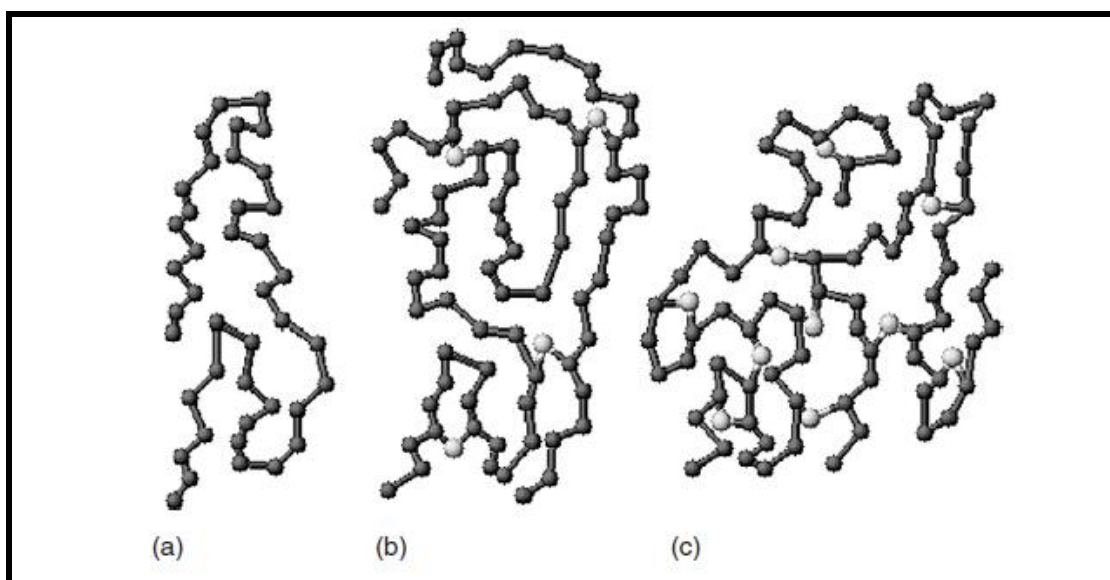
No estado sólido essas moléculas estão “paradas” no espaço, de uma forma aleatória nos polímeros amorfos, ordenada nos polímeros cristalinos e nos semicristalinos uma mistura de aleatória e ordenada. No entanto em uma escala atômica vários segmentos de uma molécula polimérica podem estar em estado de excitação, a frequência, intensidade e o número desses segmentos que aumentam seus movimentos com o aumento da temperatura dão origem às propriedades dependentes da temperatura nos polímeros, que é a mobilidade de uma cadeia polimérica (MALLICK, 2007). Os polímeros são divididos em duas grandes categorias: termoplásticos e termorrígidos.

Nos polímeros termoplásticos as cadeias estão ligadas por ligações secundárias ou forças intermoleculares, como forças de van der waals e ligações de hidrogênio. Com a aplicação de calor nesses polímeros sólidos termoplásticos, essas ligações secundárias podem ser quebradas temporariamente e as moléculas

podem mover-se uma em relação às outras ou fluir, se uma pressão é aplicada sobre elas, dando origem a uma nova configuração. No resfriamento, as moléculas podem ser congeladas em sua nova configuração e as ligações secundárias são restauradas dando origem a um sólido com novo formato. Assim, um polímero termoplástico pode ser reaquecido e conformado mecanicamente quantas vezes desejar (MALLICK, 2007).

Os polímeros termorrígidos, por outro lado, tem suas cadeias ligadas quimicamente através de ligações cruzadas formando uma estrutura tridimensional em rede, podendo ser conformados plasticamente somente uma vez em um estágio intermediário de sua fabricação. Eles são insolúveis e infusíveis, ou seja, não podem ser derretidos por aplicação de calor, e sim degradados, tornando-o sem utilidade (MALLICK, 2007).

Os polímeros lineares e os ramificados geralmente são termoplásticos e os polímeros com ligações cruzadas são termorrígidos. A densidade das ligações cruzadas pode variar desde baixa, como encontrada nas borrachas até alta como encontrada na ebonite (CARRAHER, 2007). A figura 2 a mostra uma representação esquemática dos polímeros termoplásticos e termorrígidos.



**Figura 2** - Representação esquemática: (a) Polímero linear (termoplástico) e (b) Polímero com baixa densidade de ligações cruzadas (termorrígido) e (c) Polímero com ligações cruzadas (termorrígido).Fonte: CARRAHER.C.E,Jr. **Polymer Chemistry**, 2007.pág.24.

Aproximadamente três quartos de todas as matrizes de CMP são polímeros termorrígidos. Estes polímeros apresentam algumas vantagens quando comparados aos termoplásticos: alta estabilidade térmica, rigidez adequada, estabilidade dimensional, boas propriedades de isolamento térmico e elétrico, resistência à fluência e à deformação quando recebe aplicação de uma carga (CALLISTER, 2008).

Polímeros termorrígidos possuem a possibilidade de serem misturados fisicamente com fibras em métodos de processamento simples e de baixo custo (SIQUEIRA, 2006). As resinas termorrígidas mais usadas e viáveis economicamente são os poliésteres, poliuretanas, estervinílica e fenólicas (CALLISTER, 2008). Estas resinas são frequentemente utilizadas na obtenção de CMP reforçados com fibras sintéticas como fibras de vidro e carbono (SWAMINATHAN *et al.*, 2006; WONDERLYA *et al.*, 2005).

Aspectos ambientais tem tido uma forte influência no desenvolvimento dos plásticos. O uso de recursos naturais renováveis como modificadores, ou reforço em materiais poliméricos aumenta a biodegradabilidade, permite a redução dos preços e ainda pode melhorar as propriedades dos compósitos poliméricos. A literatura descreve o impacto das fibras naturais nas propriedades de vários materiais, (FARUK *et al.*, 2012), (SATYANARAYANA *et al.*, 2009); (BLEDZKI E GASSAN, 1999); (BISWAS , SATAPATHY E PATNAIK, 2010).

### 2.3.1 TIPOLOGIA DAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS

As propriedades dos materiais podem ser divididas em três categorias distintas, porém inseparáveis, propriedades intrínsecas, propriedades de processo e propriedades do artigo ou produto final, sendo fortemente interligadas entre si (KREVELEN, 2009).

Enquanto propriedades intrínsecas sempre se referem à substância, propriedades do produto de refere à entidade e elas dependem também do formato

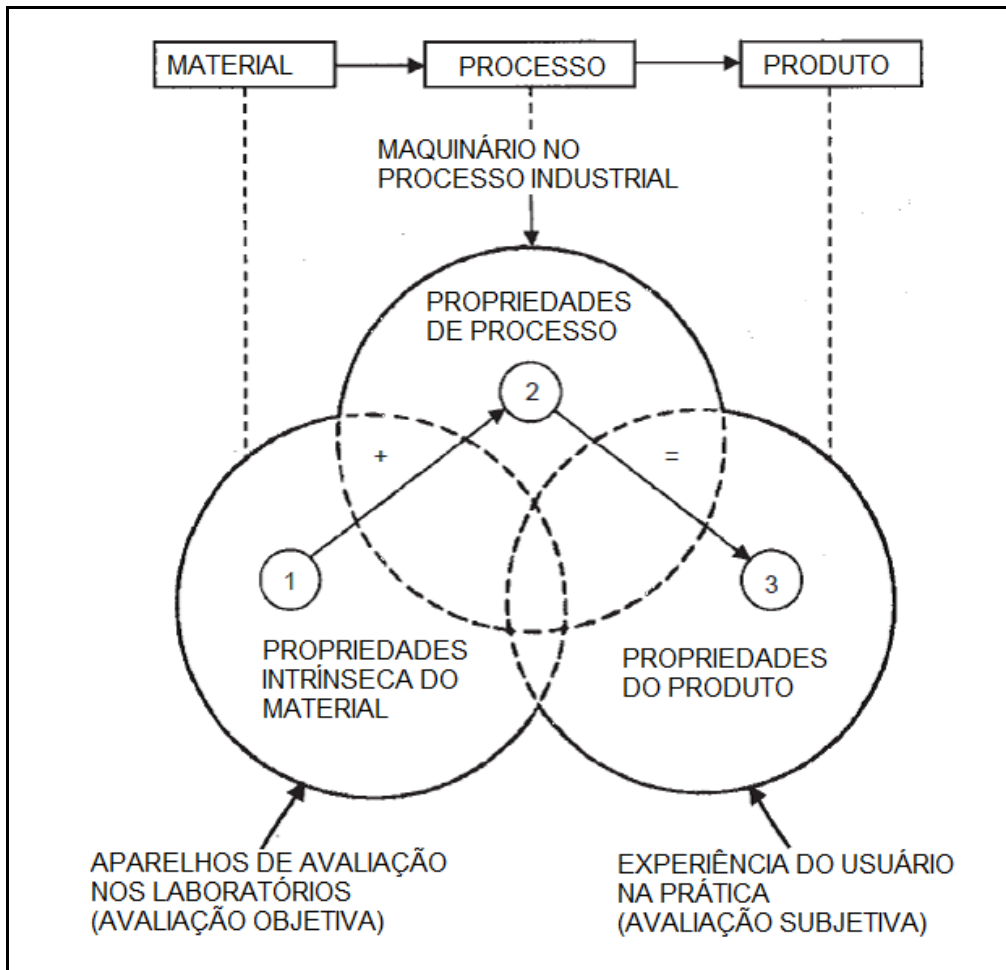
e tamanho. Por exemplo, a condutividade do ferro (propriedade intrínseca) e a condutância de um fio de ferro de certo comprimento (propriedade do produto). Propriedades de processo ocupam uma posição intermediária, podendo a forma ter alguma influência (KREVELEN, 2009).

Nos materiais poliméricos estas propriedades podem ser bastante influenciadas pelo método de processo de fabricação. A sensibilidade dos materiais poliméricos às condições de processo é muito maior que para outros materiais, porque a composição química de um material polimérico pode apresentar considerável diferença em sua estrutura física (orientação, grau e caráter de cristalinidade). A estrutura física é muito dependente das condições do processo.

Mas a composição química e estrutura física sofrem alterações por envelhecimento através de degradação e pelo processo de relaxação (KREVELEN, 2009).

As propriedades intrínsecas dos materiais são avaliadas de uma maneira objetiva, avaliando as características físicas observadas diretamente através de ensaios em laboratório, já as propriedades do produto tem uma avaliação subjetiva, não é diretamente identificável e observável, ela é resultado da interpretação das coisas ou pessoas. Como exemplo de avaliação objetiva a medição da dureza do material, verificada com um durômetro, e como exemplo de uma avaliação subjetiva, a qualidade de um produto quanto à estética, nesse caso o que determina a avaliação é mais a percepção (KREVELEN, 2009).

A figura 3 demonstra que as propriedades de um artigo ou produto final são influenciadas pelas propriedades intrínsecas do material e pelo processo de fabricação.



**Figura 3** - Concepção das propriedades de um produto ou artigo. Fonte: Adaptado de KREVELEN, D.W; NIJENHUIS, K. **Properties of polymers**. 2009, p.49.

### 2.3.2 PROPRIEDADES INTRÍNSECAS

Como as propriedades de um material estão ancoradas na estrutura química e física do material, todas as propriedades intrínsecas referem-se a um material com um histórico de tratamento distinto. As alterações químicas do material durante os processos são pequenas quando comparadas com as alterações da sua estrutura física. Isto representa um problema típico na determinação de suas propriedades intrínsecas (KREVELEN, 2009). Por exemplo, quando uma amostra é preparada para testar as propriedades mecânicas de um material ela passa por alguns processos durante o qual sua estrutura pode estar sendo alterada (KREVELEN, 2009).

### 2.3.3 PROPRIEDADES DE PROCESSAMENTO

As técnicas de processos nos polímeros são baseadas nos aspectos reológicos desses materiais. Praticamente todos os polímeros são processados através de solução (às vezes concentrada) ou por fusão. Podem-se distinguir quatro fases em cada técnica de processo, estando todas interligadas (KREVELEN, 2009):

- Propriedade de transporte do material para a moldagem do produto.
- Propriedade térmica para condicionamento do material para conformação.
- Propriedades reológicas para sintetização adequada.
- Propriedade de fixação do formato moldado (propriedades térmicas e reológicas e propriedades de transferência, como condutividade térmica, taxa de cristalização e etc.).

Em cada uma dessas fases o material é sujeito a alterações de temperatura, forças internas e externas e variação do tempo de retenção, tudo isso contribui para a formação da estrutura final do material. Existem muitas variáveis no processamento dos materiais poliméricos, o que gera muitos problemas de processabilidade desses materiais e muitas vezes existem divergência entre dados da literatura e o seu comportamento na prática. Para reduzir essa divergência são realizados ensaios de simulação desses materiais (KREVELEN, 2009).

### 2.3.4 PROPRIEDADES DO PRODUTO

Um produto ou artigo tem várias propriedades que são muito importantes no que diz respeito à permanência do formato (estabilidade dimensional), propriedades mecânicas (fadiga, resistência ao impacto e tensão) ou ambientais (resistência ao envelhecimento). Essas propriedades podem ser divididas em três partes:

- Propriedade estética;

- Propriedade de desempenho;
- Propriedade de manutenção;

Muitas delas são extremamente subjetivas e dependem da combinação das propriedades intrínseca e adicionais. Praticamente todas as propriedades do produto estão relacionadas ao estado sólido do polímero (KREVELEN, 2009).

## **2.3.5 PROPRIEDADES SÓLIDAS DOS POLÍMEROS**

### **2.3.5.1 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T<sub>g</sub>)**

Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação (CANEVAROLO, 2006). Segundo Mead (2000) a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) é a temperatura em que o material polimérico altera seu estado de vítreo para borrachoso. Abaixo de T<sub>g</sub> o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais. Ele está no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço como um vidro, por isto g, do inglês "glass". T<sub>g</sub> trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, que afeta as variáveis termodinâmicas secundárias (CANEVAROLO, 2006).

Os polímeros podem ser encontrados em várias formas, plásticos, borrachas e fibras, sendo os plásticos mais rígidos que os elastômeros que são rígidos somente em baixas temperaturas.

Geralmente os plásticos diferem dos elastômeros na temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>). Os plásticos tem uma T<sub>g</sub> acima da temperatura ambiente enquanto a borracha e os elastômeros tem sua T<sub>g</sub> abaixo da temperatura ambiente. A T<sub>g</sub> pode

ser bem definida avaliando a relação do módulo elástico para a temperatura dos polímeros, em baixa temperatura o material pode ser descrito como um sólido vítreo, com módulo elevado e comportamento de deformação elástica, nesse regime de temperatura o material obedece à lei de Hook quanto à deformação (MEAD, 2000).

Na região borrachosa o módulo é reduzido em até três ordens de grandeza em relação ao módulo na região vítrea em polímeros amorfos. No platô borrachoso o polímero possui um módulo relativamente estável até o aumento da temperatura levando ao escoamento do polímero. Nesse ponto os movimentos não envolvem moléculas inteiras, mas nesta região as deformações começam a tornarem-se não recuperáveis. Como a temperatura aumenta ainda mais, eventualmente, o início do fluxo de líquido viscoso ocorre. Há pouca recuperação elástica nesta região, e envolve o fluxo de moléculas inteiras que escorregam umas sobre as outras. Nesta região materiais viscosos ideais obedece a lei de Newton (BAKER, 2004).

Na verdade existem apenas duas características fundamentais para os polímeros: sua estrutura química e a sua distribuição de massa molar (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009).

A estrutura química de um polímero abrange:

- a) A natureza das unidades repetitivas
- b) A natureza dos grupos terminais
- c) A composição das possíveis ramificações e ligações cruzadas
- d) A natureza dos defeitos na sequência estrutural.

A distribuição da massa molar ou peso molecular fornece o tamanho médio das moléculas e o quanto regular ou irregular é seu tamanho, podendo ter uma enorme variação dependendo do método de síntese do polímero (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009).

Essas duas características fundamentais definem todas as propriedades dos polímeros. Elas podem determinar de maneira direta as forças coesivas, densidade de empacotamento (potencial de cristalização) e a mobilidade molecular nas transições de fase. De um modo indireto pode-se controlar a morfologia e o fenômeno de relaxação (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009).

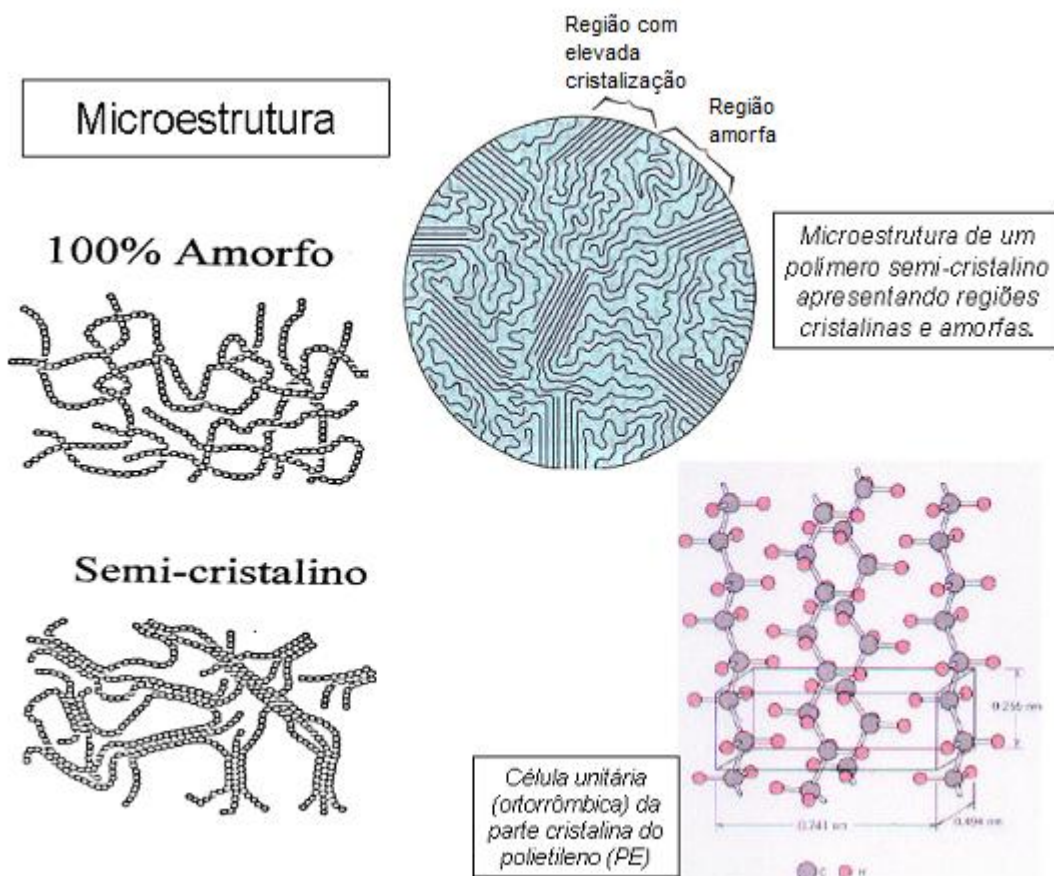


### 2.3.5.2 ESTADO AMORFO E CRISTALINO NOS POLÍMEROS

Os polímeros podem apresentar diferentes morfologias, dependendo da estrutura das cadeias poliméricas e o processo de síntese. Podendo apresentar uma estrutura aleatoriamente desordenada, estado amorfo, e regular com empacotamento ordenado das cadeias, com vários graus de cristalização, estado semicristalino. As estruturas isotática e sindiotática são capazes de cristalizar e os com estrutura atática são amorfos (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009).

Além da natureza química dos monômeros e da massa molecular dos polímeros, outro importante fator que afeta as propriedades do material é a estrutura macromolecular. Do ponto de vista tecnológico, os materiais poliméricos devem apresentar resistência mecânica satisfatória. Essa resistência depende do grau de compactação da massa, que por sua vez é função da possibilidade de disposição ordenada das macromoléculas. As propriedades físicas dos polímeros estão relacionadas à resistência das ligações covalentes, à rigidez dos segmentos na cadeia polimérica e a resistências das forças intermoleculares (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009).

Os polímeros podem existir em estado amorfo ou em estado cristalino; na grande maioria dos casos, a estrutura do polímero se apresenta parcialmente amorfa ou cristalina. No primeiro caso, ocorre uma disposição desordenada das moléculas, no segundo, há uma ordenação tridimensional, isto é, existe cristalinidade (SPERLING, 2006). A figura 4 mostra a estrutura cristalina de polímeros:



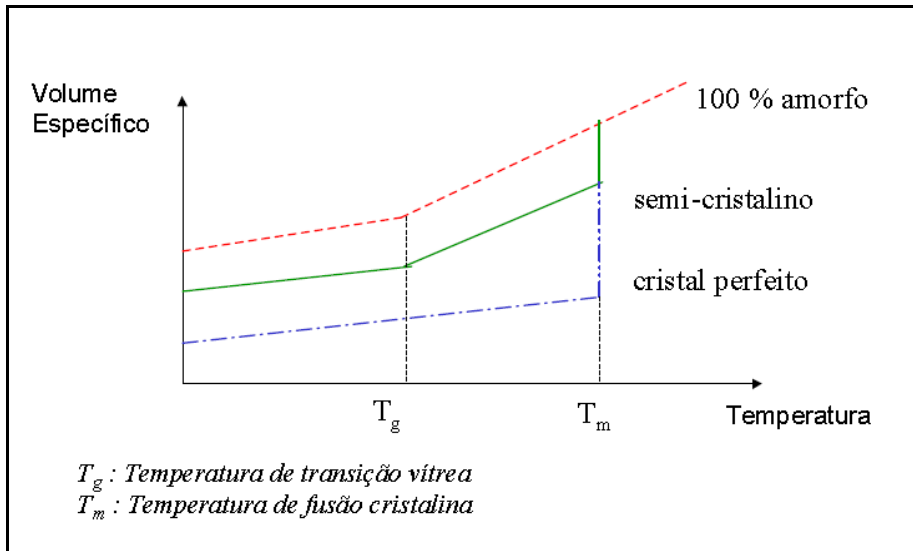
**Figura 4** - Estrutura cristalina de polímeros.  
 Fonte: SPERLING (2006).

Dependendo da temperatura e de sua estrutura, os polímeros amorfos exibem comportamentos mecânicos e físicos bastante diferentes. Em baixas temperaturas os polímeros amorfos são vítreos, rígidos e frágeis. Quando a temperatura é elevada eles passam pela transição vítrea-borrachosa, a temperatura em que isso ocorre e denominada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), sendo definido como a temperatura na qual o polímero amolece, devido ao movimento coordenado de longas cadeias. Em temperaturas acima da  $T_g$  polímeros amorfos com ligações cruzadas exibem elasticidade borrachosa (SPERLING, 2006).

Estado cristalino é definido como aquele em que o material reflete raios-X e exibe transição de primeira ordem conhecida como fusão (SPERLING, 2006).

De acordo com a natureza da microestrutura dos polímeros eles apresentam comportamentos diferentes quando tratados pelo calor. O gráfico da figura 5 abaixo mostra esse comportamento às curvas de transição térmica em função do volume

específico e características amorfas, semicristalina ou cristalina dos polímeros (CALLISTER, 2008).



**Figura 5** - Curvas de transição térmica de acordo com a microestrutura  
Fonte: CALLISTER (2008).

Os polímeros 100% amorfos não possuem temperatura de fusão cristalina, apresentando apenas a temperatura de transição vítrea (SPERLING, 2006).

### 2.3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS POLÍMEROS

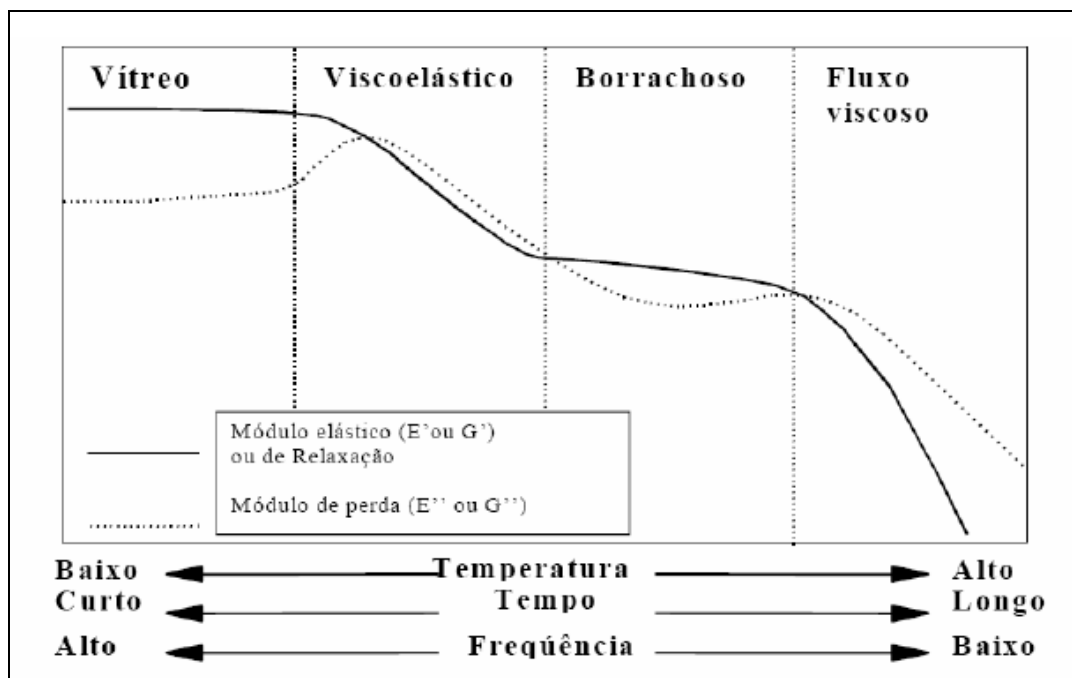
As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo como estes materiais respondem as solicitações mecânicas aplicadas, podendo estas ser do tipo tensão ou deformação (CANEVAROLO, 2006).

O comportamento mecânico dos polímeros depende de muitos fatores, incluindo tipo do polímero, massa molar, maneira de condução do teste. O valor do módulo é

obtido a partir de um teste de tensão padrão com uma determinada taxa de alongamento até o rompimento da amostra. Na região linear a inclinação da reta tensão X deformação determina o módulo elástico ou módulo Young, E (CANEVAROLO, 2006).

O comportamento dos polímeros pode ser afetado por outros fatores como a temperatura do teste e taxa de deformação, isso pode ser de grande importância onde o produto testado ou a sua aplicação ocorrerá em temperaturas próxima à temperatura de transição vítrea, onde mudanças drásticas nas propriedades do material podem ocorrer (BAKER e MEAD, 2004).

Segundo Trentini e Vidal (2003), o aumento de temperatura ou a diminuição da taxa de deformação leva a uma diminuição do módulo de elasticidade em tração, a uma redução do limite de resistência à tração e a uma melhoria da ductilidade. A influência da temperatura, tempo e frequência sobre o comportamento dos polímeros pode ser vista na Figura 6 a seguir.



**Figura 6** - Mudança de comportamento dos polímeros com a variação da temperatura, tempo e frequência. Fonte: TRENTINI e VIDAL, 2003.

### 2.3.6.1 VISCOELASTICIDADE

A estrutura molecular dos polímeros proporciona um comportamento viscoso, como os líquidos, superposto com um comportamento elástico, como os sólidos Hookeanos. Esse fenômeno é denominado viscoelasticidade e ocorre para os plásticos e para as fibras (CANEVAROLO, 2006).

O estudo da viscoelasticidade polimérica trata das relações entre elasticidade, fluidez e o movimento molecular nesses materiais. Na realidade nenhum líquido exhibe pura viscosidade newtoniana, e nenhum sólido exhibe comportamento puramente elástico, embora seja conveniente assumir isso para simplificar um pouco o estudo (SPERLING, 2006).

A viscosidade pode ser definida como sendo a resistência ao movimento do fluir de um material.

A viscoelasticidade é definida como o fenômeno pelo qual o polímero apresenta características de um fluido e de um sólido elástico ao mesmo tempo. A fração elástica da deformação aparece devido a variações do ângulo e a distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica, já a fração plástica ocorre por causa do atrito entre as cadeias poliméricas. Isso faz com que o polímero demore um tempo finito para responder a solicitação, gerando uma defasagem entre a solicitação e a resposta (CANEVAROLO, 2006).

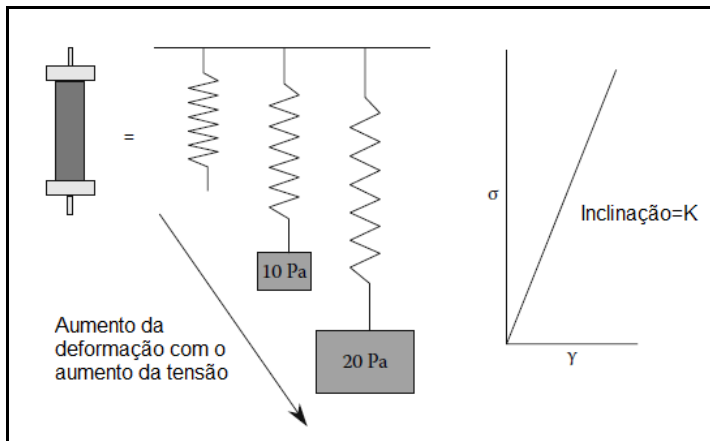
Os sólidos elásticos tem forma definida e sofre deformação através de forças externas alcançando um novo formato de equilíbrio, e quando as forças são removidas ele retorna imediatamente ao seu formato original. Os sólidos elásticos armazenam toda a energia que é obtida das forças externas durante a deformação, e esta energia está disponível para restaurar o material ao seu estado original quando a força é removida (WARD E SWENEY, 2004).

Os materiais elásticos mostram uma deformação linear e reversível quando sob a ação de uma força (dentro da região linear). A lei de Hook define que a deformação de uma mola é linearmente proporcional à força ou tensão aplicada pela constante da mola K (MENARD, 2008).

Matematicamente:

$$\sigma = K \times Y \quad (1)$$

Onde  $K$  é a constante da mola e quando a inclinação aumenta o material torna-se mais rígido e a inclinação da curva tensão x deformação aumenta. O modelo mecânico usado para descrever esse comportamento é uma mola e a lei de Hook, relacionando a tensão à deformação de uma mola através de uma constante  $K$ . A figura 7 mostra graficamente esse modelo.



**Figura 7** - Modelo usado para descrever a lei de Hook e a constante da mola( $K$ ). A inclinação  $K$  é o módulo, medida de rigidez para o material. Fonte: Adaptado de MENARD.H.P.**Dynamic Mechanical Analysis: A practical Introduction**.2008.

Os fluidos viscosos não tem forma definida e escoam irreversivelmente sob a ação de forças externas (WARD E SWENEY, 2004).

Nos fluidos podem ocorrer formas de deformações semelhantes aos que ocorrem nos sólidos. No entanto quando submetido a um esforço exibe comportamento ou respostas diferentes dos sólidos.

O tipo mais comum de deformação nos fluidos é por cisalhamento simples, que gera um escoamento caracterizado pelo movimento relativo das moléculas do fluido devido à ação de uma força externa. Uma das propriedades medidas na deformação de fluidos é a viscosidade, que assim como o módulo é um fator determinante para o uso e aplicações dos materiais fluidos. A viscosidade é uma das propriedades medidas na deformação, que pode fornecer importantes informações sobre variações estruturais que ocorrem durante a deformação (ANJOS, 2011).

### 2.3.6.2 ELASTICIDADE DA BORRACHA

Os elastômeros apresentam outro fenômeno único, ou seja, a elasticidade da borracha, que envolve grandes deformações (CANEVAROLO, 2006).

A flexibilidade das moléculas elastoméricas e a restrição imposta à deformação irreversível das ligações cruzadas proporcionam as borrachas um comportamento único que é a sua elasticidade.

As borrachas, mesmo quando deformadas acima do dobro de seu comprimento inicial, ou seja, com deformações acima de 100 %, retornam instantaneamente à dimensão inicial quando aliviadas da tensão e não proporcionam qualquer deformação permanente (CANEVAROLO, 2006).

Além destas características, as borrachas quando estiradas e mantidas sob uma deformação constante, exigem maior força para se manterem nesta deformação quando aquecidas. Isto acontece porque as borrachas estiradas contraem com o aumento da temperatura, ao contrário da maioria dos materiais. Esta contração ocorre, pois, para aumentar a entropia do sistema, é necessário aumentar o número de conformações possíveis da cadeia, que pode ser conseguido com a aproximação das suas duas pontas. Este comportamento se repete para todas as cadeias gerando o efeito macroscópico de contração (CANEVAROLO, 2006).

### 2.3.6.3 MÓDULO DE RELAXAÇÃO VISCOELÁSTICO

O comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos depende tanto do tempo quanto da temperatura e o módulo de relaxação é um módulo de elasticidade que varia ao longo do tempo. A magnitude do módulo de relaxação é muito sensível à temperatura (CALLISTER, 2008).

O módulo de relaxação é definido como a razão entre a tensão, que varia ao longo do tempo, e um valor constante de deformação, conforme a fórmula:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \quad (2)$$

Onde  $E_r(t)$  é o módulo de elasticidade dependente do tempo em polímeros viscoelásticos,  $\sigma(t)$  é a tensão dependente do tempo que está sendo medida e  $\epsilon_0$  é o nível de deformação constante (CALLISTER, 2008).

Além disso, a magnitude do módulo de relaxação é função da temperatura, e para caracterizar mais completamente o comportamento viscoelástico de um polímero, medidas de relaxação de tensão isotérmicas devem ser conduzidas em uma faixa de temperatura (CALLISTER, 2008).

#### 2.3.6.4 FLUÊNCIA VISCOELÁSTICA

As deformações dependentes do tempo à qual os materiais poliméricos são suscetíveis quando o nível de tensão é mantido constante é denominada fluência viscoelástica (Creep). Esse tipo de deformação pode ser significativo mesmo à temperatura ambiente e sob tensões modestas que se encontra abaixo do limite de escoamento do material (CALLISTER, 2008).

A estabilidade dimensional é uma das mais importantes propriedades dos materiais sólidos, mas poucos materiais são perfeitos nesse aspecto (WARD e SWENEY, 2004). Segundo Mckeen (2009) fluência é a alteração dimensional dependente do tempo em materiais quando sujeito a uma tensão constante.

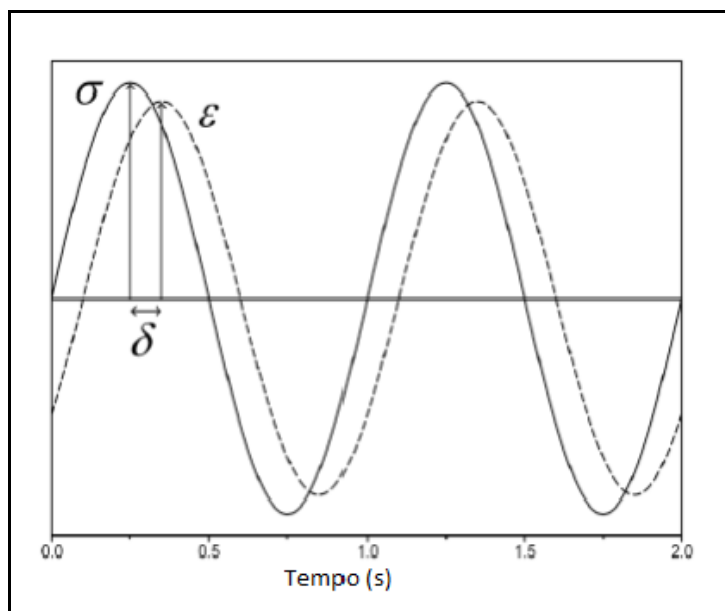
Os metais também possuem fluência, mas em temperatura ambiente tal propriedade é desconsiderada porque seu módulo é considerado constante, exceto em temperaturas elevadas (MCKEEN, 2009).



### 2.3.7 COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO NOS POLÍMEROS

Quando um material é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal, dentro de seu limite de elasticidade linear, ele responde imediatamente através de uma deformação também senoidal. Um material plástico, ou viscoso quando solicitado nas mesmas condições terá uma resposta também senoidal, mas atrasada (defasada) em até  $90^\circ$  com relação à solicitação (CANEVAROLO, 2004).

Todos os materiais poliméricos são viscoelásticos, apresentando quando deformados um comportamento simultâneo característico dos materiais elásticos e plásticos (CANEVAROLO, 2004). Um material viscoelástico quando sofre deformação através de uma tensão senoidal apresenta uma deformação também senoidal, porém defasada de um ângulo  $\delta$  em relação à solicitação. Esse atraso é o resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmento dela (CANEVAROLO, 2004). A Figura 8 mostra a tensão aplicada e a deformação medida no tempo numa solicitação senoidal.



**Figura 8** - Solicitação aplicada (\_\_\_\_) ex.força e resposta medida (- - -) ex.deformação. Ângulo de defasagem ou atraso ( $\delta$ ) com relação à solicitação. Fonte: Adaptado de Canevarolo (2004) pág.264.

### 2.3.7.1 MÓDULO DE ARMAZENAMENTO E MÓDULO DE PERDA

O módulo de armazenamento  $E'$  é definido como a tensão em fase com a deformação senoidal dividida pela deformação, é a medida de energia armazenada e recuperada por ciclo quando sistemas diferentes são comparados na mesma amplitude de deformação (FERRY, 1980).

O módulo de perda  $E''$  é definido como uma tensão  $90^\circ$  fora de fase em relação a solitação, dividido pela deformação é a medida de energia dissipada ou perdida em forma de calor por ciclo senoidal de deformação, quando diferentes sistemas são comparados na mesma amplitude de deformação (FERRY, 1980).

Como exemplo, quando uma bola viscoelástica é solta em um piso perfeitamente elástico, retorna até a altura  $E'$ , que é a medida da energia armazenada elasticamente durante a colisão entre a bola e o piso. A quantidade  $E''$  representa a energia perdida em forma de calor durante a colisão (SPERLING, 2006). A figura 9 demonstra uma definição simplificada dos módulos  $E'$  e  $E''$ .

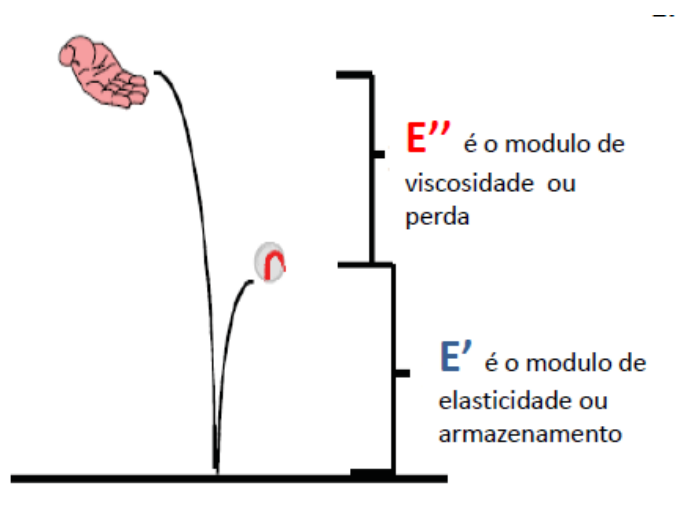


Figura 9. Definição simplificada de  $E'$  e  $E''$

Fonte: Adaptado de SPERLING, L.H (2006), *in Introduction to Physical Polymer Science*, pág.364.

Defini-se o módulo de armazenamento ou elástico como:

$$E' = (\sigma_0/\epsilon_0)\cos\delta = E^* \cdot \cos\delta \quad (3)$$

$$G' = (\sigma_0/\epsilon_0)\cos\delta = G^* \cdot \cos\delta \quad (4)$$

Defini-se o módulo de perda ou viscosidade como:

$$E'' = (\sigma_0/\epsilon_0)\text{sen}\delta = E^*.\text{sen}\delta \quad (5)$$

$$G'' = (\sigma_0/\epsilon_0)\text{sen}\delta = G^*.\text{sen}\delta \quad (6)$$

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado (H) por ciclo, de acordo com a equação:

$$H = \pi G'' \epsilon_m^2 \quad (7)$$

Onde  $\epsilon_m$  é o valor máximo da deformação durante o ciclo.

### 2.3.7.2 MÓDULO DE AMORTECIMENTO TAN ( $\delta$ )

A medida de amortecimento é a razão entre a energia dissipada por ciclo, com o máximo de energia potencial armazenada durante um ciclo. Ela está relacionada com o fator de dissipação ou tangente de perda, que é definido como:

$$\frac{E''}{E'} = \frac{E^* \text{sen } \delta}{E^* \text{cos } \delta} = \tan \delta \quad (8)$$

$$E''/E' = \tan \delta \quad \text{para módulo de tração e flexão} \quad (9)$$

$$G''/G' = \tan \delta \quad \text{para módulo de cisalhamento} \quad (10)$$

A medida de amortecimento “damping” expressa a capacidade de um material em converter energia mecânica. Sólidos que possuem apenas a componente elástica apresentam  $\tan \delta$  igual à zero (CASSU e FELISBERTI, 2005).

O amortecimento é um indicativo de quão longe está o comportamento do material viscoelástico do comportamento puramente elástico.

Materiais com alto amortecimento dissipam muito da energia que foi usada para deformá-lo. Matérias com comportamento puramente viscoso são um extremo de total dissipação de energia em calor, tendo então um amortecimento infinito ( $\tan(\delta) = \infty$  ou  $\tan(\delta) = 90^\circ$ ). Por outro lado materiais com comportamento puramente elástico tem  $\tan(\delta) = 0$  (CANEVAROLO, 2004).

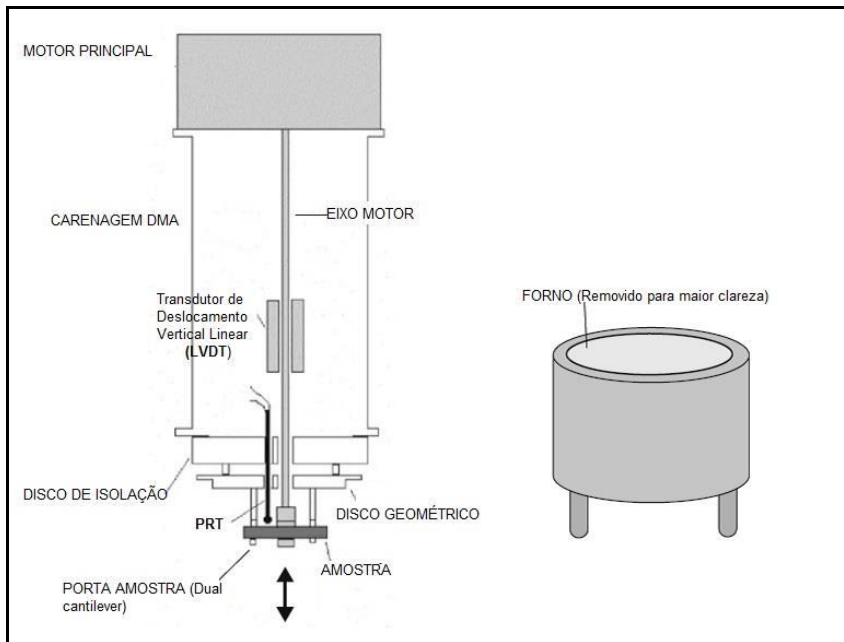
Os materiais poliméricos apresentam um comportamento intermediário entre esses dois extremos sendo chamados de materiais viscoelásticos e quando o ângulo de defasagem é de  $45^\circ$  os dois módulos ( $E'$  e  $E''$ ) tem valores iguais (CARNEVAROLO, 2004).

### 2.3.8 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA

A análise térmica dinâmico-mecânica, DMA, é uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação macroscópico e molecular, apresenta sensibilidade superior cerca de três ordens de grandeza quando comparada às técnicas convencionais de análise térmicas (DSC, TMA etc.) (CANEVAROLO, 2004).

A análise térmica dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante. Esta resposta pode ser em função de uma variação da frequência da oscilação ou da temperatura (MENARD, 2008).

A análise dinâmico-mecânica permite a separação da contribuição elástica e viscosa em materiais viscoelásticos, em função tanto da temperatura como do tempo (CASSU e FELISBERTI, 2005). A figura 10 mostra as partes de um DMA.



**Figura 10** - Componentes de um DMA.

Fonte: Adaptado de MENARD.H.P.**Dynamic Mechanical Analysis. A practical Introduction**, 2008.

### 2.3.8.1 PRINCÍPIOS DO DMA

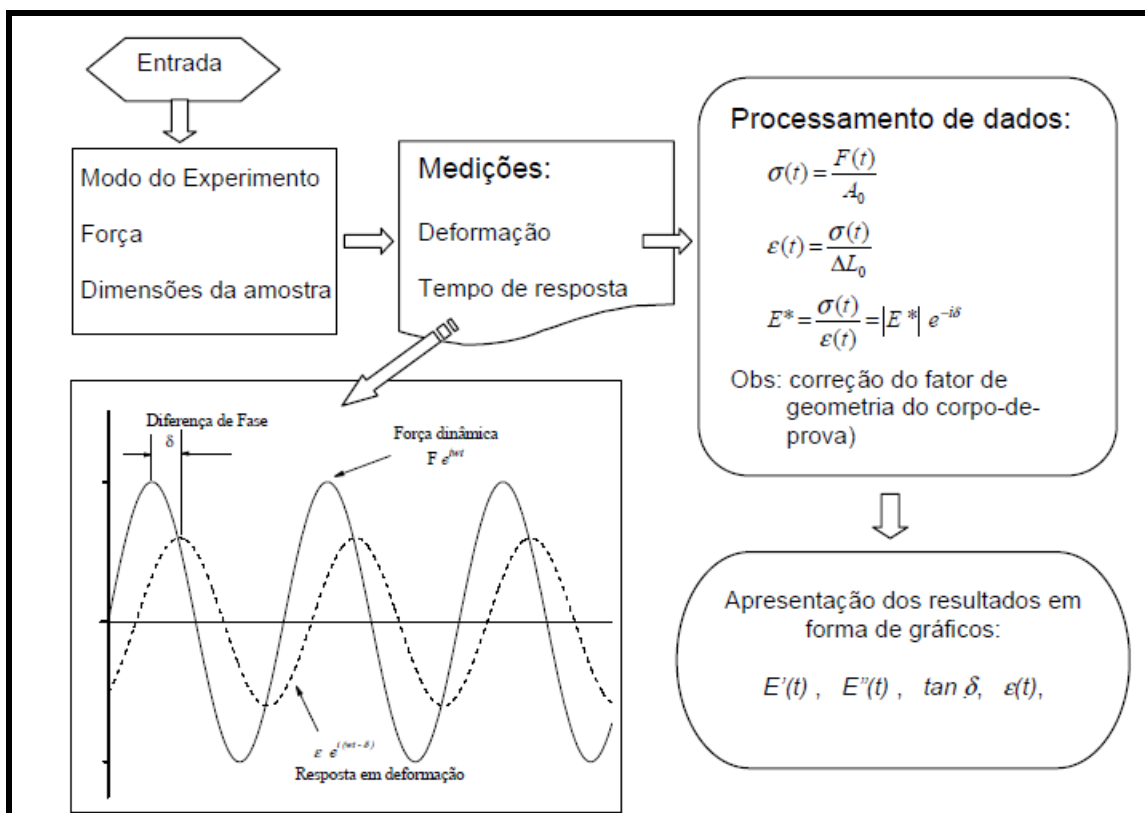
A grande vantagem da análise dinâmico-mecânica sobre as outras formas de testes mecânicos é o regime de carregamento periódico bem definido que é usado. Uma força periódica normalmente senoidal é aplicada a amostra e a deformação resultante é medida, esta medição considera a amplitude dos sinais e a diferença de fase entre eles (DUNCAN, 2008). Outra vantagem do DMA é que pode ser obtido um valor de módulo cada vez que uma onda de seno é aplicada, permitindo fazer uma varredura através de uma faixa de frequência ou temperatura (MENARD, 2008).

A principal medida obtida no DMA é a rigidez complexa, que normalmente é retornada em N/m(DUNCAN, 2008). A conversão dessa rigidez para um módulo preciso é a mais frequente fonte de erros, normalmente devido à escolha errada da geometria da amostra, a rigidez medida é muito mais em função da geometria da amostra do que do módulo, sendo assim a escolha correta do tamanho e geometria da amostra são de suma importância (DUNCAN, 2008).

Num material perfeitamente elástico a defasagem de fase,  $\delta$ , entre a tensão e a deformação é zero. Já no caso de material perfeitamente viscoso a defasagem de fase,  $\delta$ , é igual a  $90^\circ$ , ou seja, a amplitude da deformação está exatamente um quarto de ciclo atrás da amplitude da tensão. Nos materiais viscoelásticos ocorre uma defasagem de fase que fica entre os dois extremos (CANEVAROLO, 2004).

No DMA, a tensão e a deformação são resolvidas em componentes em fase e fora de fase, então definindo o módulo de armazenamento ou real e o módulo de perda ou imaginário (DUNCAN, 2008). A proporção de deformação que está em fase representa a energia elástica armazenada e é recuperável (módulo de armazenamento) enquanto a parte da deformação  $90^\circ$  fora de fase está associada ao processo de absorção de energia (módulo de perda).

O módulo de amortecimento,  $\tan \delta$ , é então a taxa de perda para o módulo de armazenamento e por definição a taxa de energia perdida para a energia armazenada (DUNCAN, 2008). A figura 11 é uma representação esquemática da forma de medição realizada no DMA.

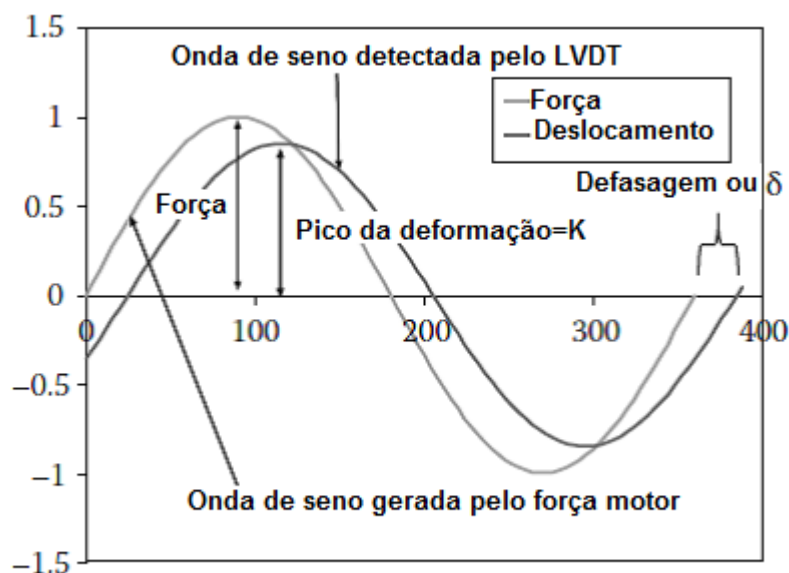


**Figura 11** - Representação esquemática da forma de medição realizada no DMA  
 Fonte: WASILKOSKI. C.M.2002.

### 2.3.8.2 PARÂMETROS MECÂNICO-DINÂMICO

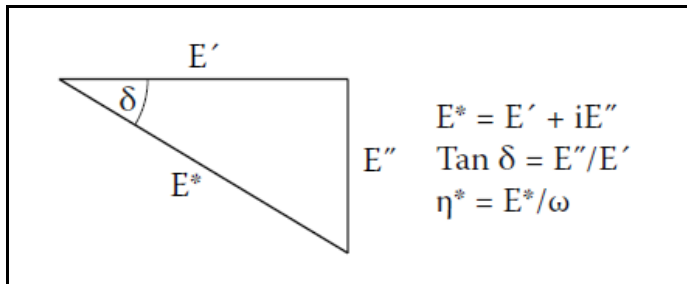
O DMA é uma técnica poderosa por explorar as propriedades dos materiais poliméricos e outros que exibam comportamento dependente do tempo e esses parâmetros são grandemente influenciados pelo tempo de relaxação do material. Os parâmetros  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  fornecem uma visão do comportamento de relaxação molecular do material, o qual por sua vez revela sua estrutura molecular (DUNCAN, 2008).

O módulo medido no DMA não é exatamente igual ao módulo de Young da clássica curva tensão x deformação. O módulo Young na curva tensão x deformação está na região linear. No DMA, o módulo complexo ( $E^*$ ), o módulo elástico ( $E'$ ) e o módulo de perda ( $E''$ ) são calculados a partir da resposta do material à uma onda senoidal. Estes módulos diferentes permitem melhor caracterização do material devido ser possível examinar a habilidade do material de retornar energia ( $E'$ ), para energia perdida ( $E''$ ), e a taxa desse efeitos ( $\tan \delta$ ) qual é chamado amortecimento (MENARD, 2008). A figura 12 demonstra a aplicação de força no DMA e os sinais medidos.



**Figura 12** - Sinais gerados e medidos por um DMA. Fonte: adaptado de Menard.H.P. **Dynamic Mechanical Analysis. A practical Introduction**, 2008.

O DMA usa a medida do ângulo de fase e amplitude do sinal para calcular o amortecimento,  $\tan \delta$ , e a constante da mola, K. A partir desses valores, o módulo de armazenamento e perdas é calculado. Quando o material torna-se elástico, o ângulo de fase,  $\delta$ , diminui e  $E^*$  se aproxima de  $E'$ . A figura 13 demonstra isso.



**Figura 13** - Cálculo da Tg e constante K através da medida de ângulo de fase e amplitude do sinal. Fonte: MENARD.H.P.**Dynamic Mechanical Analysis. A practical Introduction**, 2008.

### 2.3.8.3 APLICAÇÕES DO DMA

A técnica dinâmico-mecânica tem sido amplamente aplicada no estudo de homopolímeros e de sistemas poliméricos mais complexos, tais como copolímeros e blendas (CASSU e FELISBERTI, 2005).

È possível obter informações sobre transições termodinâmicas de primeira ordem, tais com a fusão e a cristalização em condições de aquecimento, bem como transições termodinâmicas de segunda ordem, como é o caso da transição vítrea e das relaxações secundárias associadas às fases cristalina e amorfa. A relaxação que ocorre na região de transição vítrea, também chamada de relaxação primária ou relaxação  $\alpha$  para polímeros amorfos, é resultante dos movimentos moleculares a longa distância, que envolvem os segmentos da cadeia polimérica principal (CASSU e FELISBERTI, 2005).

A transição vítrea é caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento  $E'$  e pelos máximos das curvas de  $E''$  e  $\tan \delta$  em função da temperatura. Há várias formas de determinar a temperatura de uma transição vítrea,



nesse trabalho será usado o método que usa a temperatura no pico da curva de  $\tan(\delta)$  para definir a transição (CANEVAROLO, 2004).

Além das relaxações associadas à transição vítrea, há as relaxações secundárias referentes à fase amorfa, que ocorrem à temperatura inferiores a  $T_g$  as quais são classificadas em ordem alfabéticas na sequência em que ocorrem como  $\beta$ ,  $\gamma$  etc, a partir da  $T_g$ , que é classificada como transição  $\alpha$ . As relaxações secundárias envolvem movimentos moleculares mais localizados, isto porque, abaixo da  $T_g$  a mobilidade das cadeias é reduzida, porém podem ter um efeito significativo sobre as propriedades macroscópicas de materiais poliméricos, que podem se manifestar como propriedades mecânicas e físicas, tal como o módulo, a constante dielétrica e o coeficiente de expansão térmica (CASSU e FELISBERTI, 2005).

#### 2.3.8.4 MODOS DE DEFORMAÇÃO NO DMA

A solicitação cíclica pode ser aplicada ao corpo de prova de vários modos, sendo seis os modos mais comuns usados nos ensaios realizados no DMA, eles atendem todos os tipos de amostras possíveis, o mais comum é o de flexão em três pontos com solicitação forçada, com a frequência sendo mantida constante durante a medição. Podendo também fazer um conjunto de frequências durante uma varredura de temperatura.

A geometria selecionada para uma ensaio é ditada pela natureza e dimensão da amostra (MENARD, 2008). Existem vários modos de deformação no DMA, conforme mostra a figura 14.

Cada tipo de deformação gera um tipo de módulo, variando seus valores em função do tipo de deformação aplicada ao material,  $E$  (tração),  $G$ (cisalhamento) e  $K$ (compressão). Para materiais isotrópicos existe uma relação entre os diferentes módulos, conforme equação:  $E = 2G(1 + \nu) = 3K(1 - 2\nu)$ .



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

**Figura 14** - Vários modos de deformação no DMA: (a) Flexão em dois pontos (dual cantilever e single cantilever (não mostrado)); (b) flexão em três pontos; (c) tração; (d) compressão; (e) cisalhamento (mostrado duas amostras). Fonte: WARD e SWEENEY, 2004, p.84.

### 2.3.8.5 DEPENDÊNCIA DA FREQUÊNCIA E TEMPERATURA.

Em experimento dinâmico-mecânico conduzido isotermicamente, quando a frequência é variada, as cadeias poliméricas irão absorver energia em faixas de frequência características. A absorção de energia só ocorrerá quando a escala de tempo do experimento, ditada pela frequência, for igual ao tempo necessário para que o material sofra uma determinada relaxação, denominado tempo de relaxação.

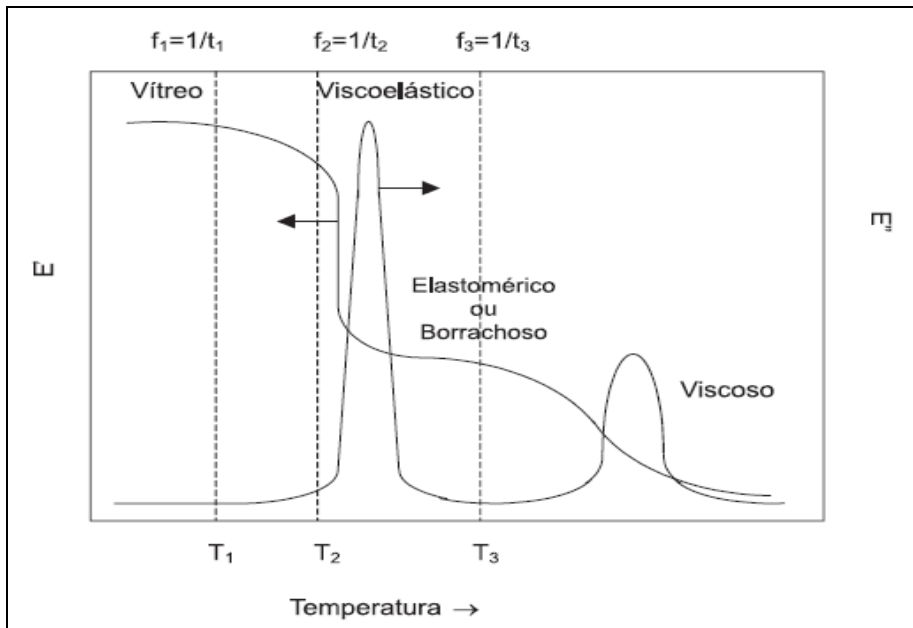
Como a absorção de energia mecânica de polímeros ocorre em uma faixa de frequência, ( $1/\tau = \text{tempo}$ ), isto significa que o material apresenta uma distribuição de tempos de relaxação, podendo estar associado, por exemplo, a um segmento de cadeia em diferentes microambientes (CASSU e FELISBERTI, 2005).

Os tempos de relaxação são dependentes da temperatura, decaindo com o aumento desta. Assim, em uma situação hipotética, se uma análise é conduzida a 10 Hz, e o tempo de relaxação de um determinado grupo a esta temperatura é de 1 s, esta relaxação não será observada neste experimento, pois o tempo entre cada ciclo é de 0,10 s, sendo menor que o tempo necessário para que a relaxação ocorra. Entretanto, elevando-se a temperatura a  $T_2$ , na qual os tempos de relaxação são da ordem de 0,10 s, a relaxação ocorrerá (CASSU e FELISBERTI, 2005).

As técnicas experimentais que melhor conseguem prever o comportamento mecânico dos polímeros em condições normais de uso, empregam solicitações dinâmico-mecânicas. Historicamente, escolheu-se a aplicação de frequências constantes de 1 Hz (CANEVAROLO, 2006).

As relaxações normalmente estão associadas a mudanças conformacionais de grupos ou segmentos da cadeia polimérica, resultantes de rotações em torno das ligações químicas.

O tempo de relaxação é uma medida da mobilidade das cadeias e depende da estrutura molecular e da temperatura. A temperatura influencia a mobilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, o tempo relacionado à sua relaxação (CASSU e FELISBERTI, 2005). A figura 15 demonstra a dependência dos módulos de armazenamento e de perda com a frequência e com a temperatura.



**Figura 15** - Dependência dos módulos de armazenamento,  $E'$ , e de perda,  $E''$ , em materiais poliméricos com a variação da frequência e da temperatura:  $f_1 > f_2 > f_3$  e  $T_1 < T_2 < T_3$   
 Fonte: CASSU, N.S.; FELISBERTI, M.I. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas**. Quim. Nova, Vol. 28, No. 2, 255-263, 2005.

### 2.3.8.6 DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA ( $T_g$ )

A determinação da temperatura de transição vítrea é a principal aplicação das análises mecânico-dinâmica. Um ensaio simples para determinar a  $T_g$  pode utilizar uma única frequência e uma taxa de aquecimento relativamente alta de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (DUNCAN, 2008).

Uma investigação mais complexa do processo de transição vítrea deverá envolver o uso de frequência múltipla durante a rampa de aquecimento. Medidas complexas ou simples de  $T_g$  é de muita utilidade executar o ensaio em pelo menos duas frequências, 1 e 10 Hz (DUNCAN, 2008).

A temperatura de transição vítrea de um material pode ser determinada pelo ponto em que há um pico na curva tangente conforme figura 16.

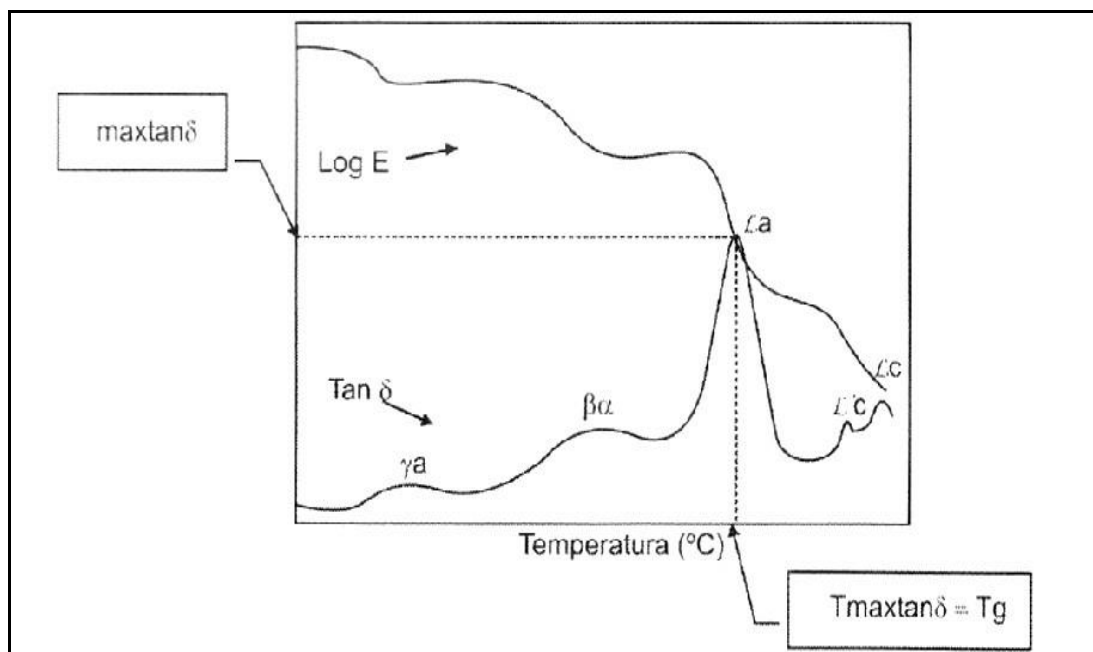


Figura 16: Obtenção da  $T_g$  pelo valor da máx.  $\tan \delta$ . Assim;  $\alpha\alpha$ -transição vítrea,  $\alpha c$ -fusão cristalina,  $\alpha'c$ -fusão de fases meta-estáveis,  $\beta\alpha$ -transição beta,  $\gamma\alpha$ -transição gama. Fonte: Brown, M.E. **Introduction to Thermal/Analysis** (1988).

### 2.3.8.7 FENÔMENO DA RELAXAÇÃO

O fenômeno de relaxação pode ser observado em todos os sistemas que não esteja em equilíbrio. Relaxação é o retorno dependente do tempo para o equilíbrio (ou para um novo equilíbrio) depois de um distúrbio. Os processos de relaxação são universais. Eles são encontrados em todos os ramos da física: relaxação mecânica (relaxação de tensão e deformação, fluência), relaxação ultrassônica, relaxação dielétrica, relaxação eletrônica (fluorescência), etc. Nos polímeros tem particular importância este comportamento dependente do tempo (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009).

O processo de relaxação é caracterizado por uma força motriz e por uma taxa constante. A taxa da força motriz está sempre relacionada ao excedente de energia livre do sistema no estado de não equilíbrio. Algumas vezes a taxa é diretamente

proporcional a força motriz nesse caso é um processo de primeira ordem (reação química de primeira ordem) o valor recíproco da taxa constante é denominado tempo de relaxação,  $\tau$  (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009).

Se  $P$  é a força motriz, então temos:

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{P}{\tau} \quad (11)$$

Após integração será:

$$P(t) = P_0 \exp(-t/\tau) \quad (12)$$

Conforme a equação acima, a relaxação será forte se  $t \geq \tau$ , enquanto praticamente não ocorrerá relaxação se  $t < \tau$ . O tempo de relaxação é dependente da temperatura, é uma função exponencial da temperatura.

$$\tau = \tau_0 \exp(E_{act}/RT) \quad (13)$$

A taxa de tempo de relaxação/tempo de observação ( $\tau/t$ ) é denominada número de Debora, tem valor zero para fluido ideal e infinito para sólido ideal. Frequentemente relaxação não é um processo de primeira ordem. Nesse caso:

$$\frac{P(t)}{P_0} = f(t) \quad (14)$$

Frequentemente  $f(t)$  é aproximado pela somatória  $\sum C_i \exp(-t/\tau_i)$  no qual a combinação dos valores  $\tau_i$  espectro do tempo de relaxação. Algumas vezes a perturbação do estado de equilíbrio é um processo cíclico ou periódico (senoidal).

Se é do tipo senoidal tem-se,

$$P(t) = P_0 \sin(\omega t) \quad (15)$$

Onde  $\omega$  é a frequência angular, a resposta R para força motora será:

$$R(t) = R_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (16)$$

$\delta$  é o ângulo de defasagem ou ângulo de perda, é definido como o ângulo sobre o qual a resposta está defasada atrás da força motora (solicitação) devido a perda de energia. Se P é uma tensão, a resposta R será uma deformação.

Usando notação complexa tem-se:

$$P^* = P_0 \exp(i\omega t) \quad (17)$$

$$R^* = R_0 \exp[i(\omega t - \delta)] \quad (18)$$

Assim:

$$\frac{P^*}{R^*} = \frac{P_0}{R_0} \exp(i\delta) = \frac{P_0}{R_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (19)$$

Se  $P/R = S$  onde S é o coeficiente de resposta;

$$S^* = S_0 (\cos \delta + i \sin \delta) = S' + i S'' \quad (20)$$

Onde  $S^*$  coeficiente complexo de resposta,

$S' = S_0 \cos \delta =$  componente de armazenamento ou componente real.

$S'' = S_0 \sin \delta =$  componente de perda ou componente imaginário.

Uma vez que:

$$\frac{S'}{S''} = \tan\delta \quad (21)$$

Alguns importantes fenômenos no comportamento dos polímeros como viscoelasticidade, tensão, deformação, volume e entalpia são caracterizados pela dependência no tempo dos polímeros (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009).

#### 2.3.8.8 ENSAIO DE FLUÊNCIA E RELAXAÇÃO DE TENSÃO

Fluência (Creep) é um dos mais importantes testes para avaliar o comportamento do material e pode ser aplicável diretamente ao desempenho do produto final. O teste de fluência é uma maneira de fazer um estudo básico das relaxações de um polímero. Teste de recuperação em fluência é uma ferramenta analítica muito poderosa (MENARD, 2008).

Esse ensaio permite examinar a resposta do material a uma carga constante e seu comportamento quando a carga é removida, possibilitando prever como o material irá responder quando for solicitado sob uma carga constante como uma roda de plástico (MENARD, 2008). Porém deve-se notar que esse ensaio é um ensaio estático e não dinâmico, uma vez que a carga constante é aplicada durante a fluência na primeira etapa e depois removida no estágio de recuperação que é a segunda etapa (MENARD, 2008).

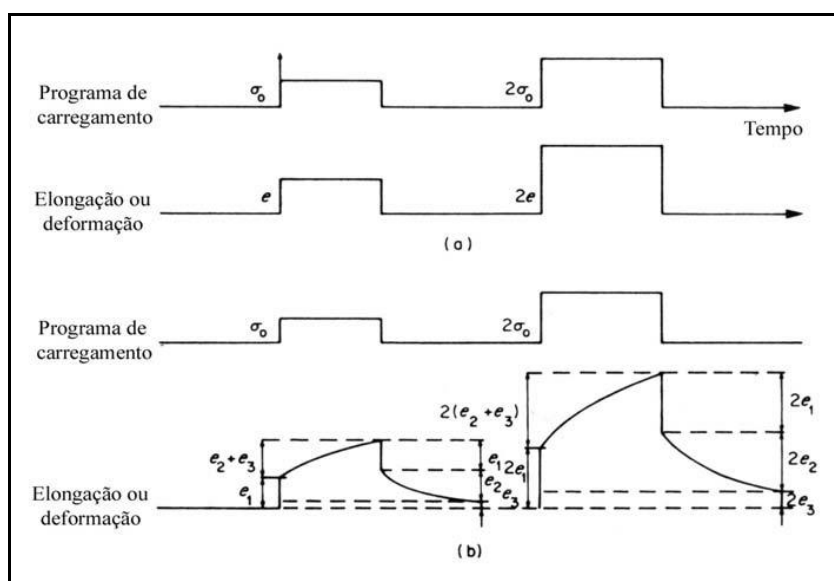
Fluência é a deformação do material durante o tempo devido à aplicação de uma tensão contínua. Materiais poliméricos apresentam excessiva deformação por fluência, sendo esta afetada por três fatores: tensão, tempo e temperatura (GERRY, T. e RON, N., 1994). Segundo Mark e Findley (1978), a fluência depende da história térmica do material, tanto do aumento quanto do decréscimo da temperatura.

Em fluência um mesmo nível de tensão em um material elástico linear pode gerar deformações diferentes em um material viscoelástico linear. De um modo geral em um sólido viscoelástico linear deformação total é a soma de três componentes: a deformação elástica imediata, e a deformação elástica retardada e o fluxo



Newtoniano, o qual é idêntico à deformação de um líquido viscoso obedecendo à lei de Newton para a viscosidade (GERRY, T. e RON, N., 1994).

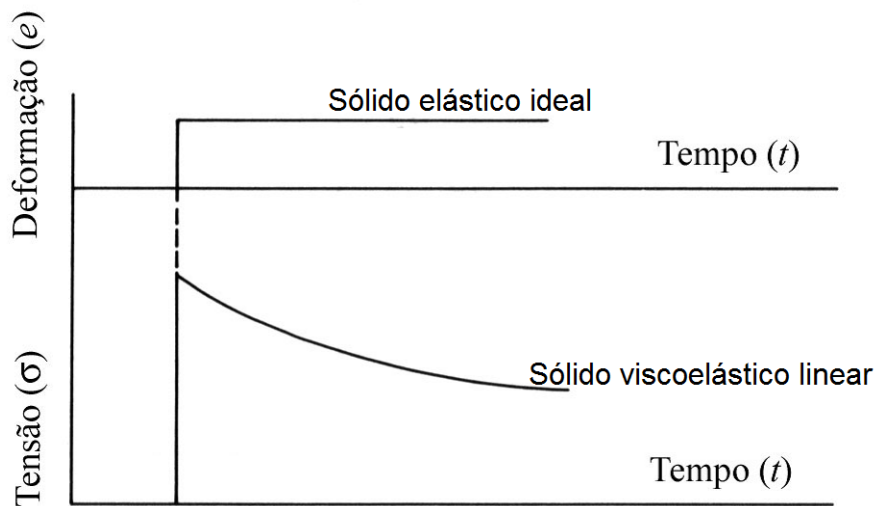
A deformação em um material elástico linear segue o programa de carregamento e é proporcional à magnitude da tensão aplicada, já no sólido viscoelástico linear é composta pelos três tipos de deformação  $\epsilon_1$   $\epsilon_2$   $\epsilon_3$ , conforme mostra figura 17 (WARD e HADLEY, 1993).



**Figura 17** - (a) Deformação de um sólido elástico, (b) Deformação de um sólido viscoelástico linear. Fonte: WARD, I. M.e HADLEY, D. W. Mechanical properties of solid polymers. England, John Wiley & Sons Ltd, 1993.

Quando uma tensão instantânea é aplicada em um sólido elástico ideal uma tensão constante e finita será observada. Para um sólido viscoelástico linear sujeito a uma deformação nominal instantânea a tensão inicial será proporcional à deformação aplicada e decairá com o tempo, numa taxa caracterizada pela relaxação no tempo (WARD e SWEENEY, 2004).

De acordo com Kroschwitz (1990) a relaxação de tensão (**t**) é o decaimento da tensão com o tempo à deformação constante, é a contrapartida da fluência, conforme mostra a figura 18.



**Figura 18** - Relaxação de tensão idealizada.  
 Fonte: Adaptado de WARD e SWEENEY, 2004, p.51.

## 2.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

Os compósitos de maior importância tecnológica são os que têm a fase dispersa em forma de fibra (CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

No início a introdução de fibras naturais nos compósitos tinha o propósito de substituir as fibras de vidro. As fibras lignocelulósicas são na maioria dos casos mais baratas que as fibras de vidro e, além disso, causam menos implicações à saúde que as fibras de vidro (WAMBUA e VERSPOEST, 2003).

Devido à preocupação quanto ao meio ambiente e a sustentabilidade, tem-se observado um enorme avanço na tecnologia verde no campo da ciência dos materiais provenientes de fontes naturais e recursos renováveis através do desenvolvimento dos biocompósitos (SAHEB e JOG, 1999).

O desenvolvimento de materiais de alto desempenho feitos a partir de fontes naturais está crescendo no mundo todo. O maior desafio ao trabalhar com compósitos poliméricos reforçado com fibras naturais está na enorme variação em suas propriedades e características. As propriedades das fibras naturais são influenciadas por um enorme número de variáveis, incluindo tipo da fibra, condições ambientais (onde as fibras foram colhidas), métodos de processo e qualquer outra

alteração nas fibras. Por outro lado as vantagens como baixo custo, baixa densidade e algumas propriedades específicas elevadas têm atraído à atenção dos cientistas (FARUK *et al*, 2012).

O uso dos biopolímeros como matriz em biocompósitos também teve um enorme avanço nos últimos anos.

A consciência de que os recursos de fontes não renováveis estão se tornando escassos e a nossa dependência de recursos renováveis é inevitável tem se aumentado a cada ano, e a necessidade de desenvolver materiais que atendam essa demanda tem sido um desafio aos cientistas de materiais na atualidade (FARUK *et al*, 2012).

## 2.5 FASE DE REFORÇO – FIBRA

As fibras são materiais muito finos caracterizados por sua flexibilidade e por seu comprimento ser muito maior que a dimensão da sua seção transversal. Esta relação, conhecida como razão aspecto, pode variar consideravelmente de fibra para fibra podendo a mesma ser longa ou curta. As fibras também possuem uma elevada taxa de relação superfície/volume, podendo ser materiais extremamente resistentes (PERSSON *et al.*, 1984

As fibras são normalmente constituídas por macromoléculas ou polímeros, podendo ser esse material de natureza orgânica ou inorgânica (MALLICK, 2007).

De acordo com sua origem as fibras podem ser classificadas em naturais (são encontradas dessa forma na natureza) ou sintéticas, as quais não são encontradas na natureza na forma de fibras, mas são sintetizadas pelo homem a partir de fibras naturais ou polímeros sintéticos (ARAÚJO, 2011).

As fibras de elevado desempenho normalmente são fibras sintéticas, projetadas para aplicações específicas que requerem um elevado desempenho em relação à resistência química, térmica, e à rigidez. As fibras têm aplicações em diversas áreas como a civil, indústria, aeroespacial e automobilística entre outras (MALLICK, 2007).

As principais vantagens das fibras naturais vegetais são (SAMIR *et al.*, 2005; FOULK, J. *et al.*, 2011; JOSEPH *et al.*, 2002):

- Fibras vegetais são materiais extraídos de fontes renováveis e sua disponibilidade pode ser considerada ilimitada;
- As fibras naturais são menos abrasivas que as fibras artificiais gerando menores desgastes nos equipamentos envolvidos nos processamentos;
- São materiais biodegradáveis;
- Possuem baixa densidade e alta deformabilidade e;
- Apresentam baixo custo.

## 2.6 FIBRAS NATURAIS

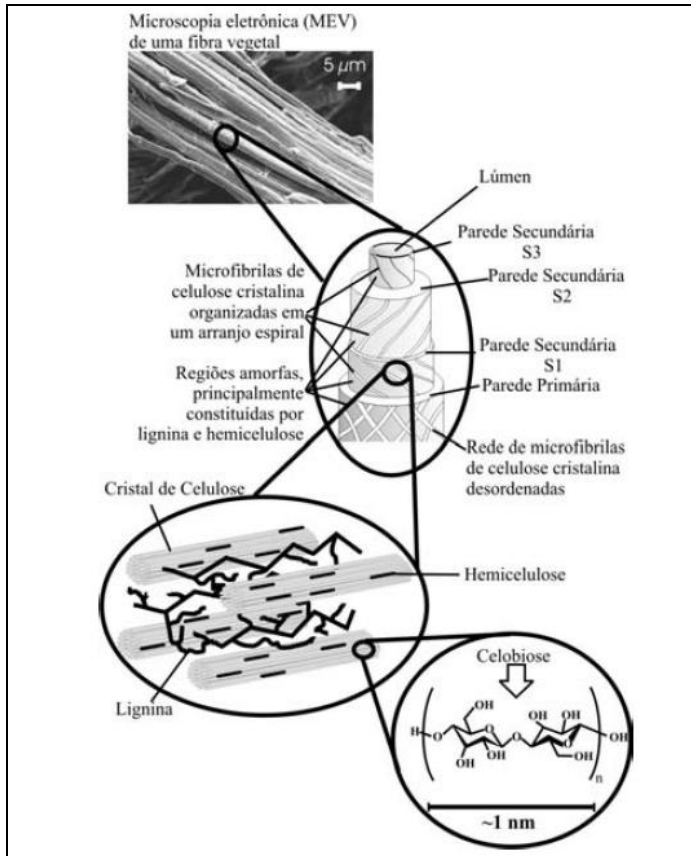
As fibras naturais se dividem em três grupos, sendo as fibras de origem animal, as fibras de origem vegetal, e as fibras de origem mineral (MARINELLI, A. L. *et al.*, 2008; THOMAS, S. *et al.*, 2011).

As fibras naturais de plantas (fibra vegetal) são paredes celulares encontradas nos folhos e caules das plantas, constituídas por celulose, hemicelulose, ligninas e aromáticos, ceras e outros lipídios, cinzas e compostos solúveis em água. Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina (SILVA, R. *et al.*, 2009).

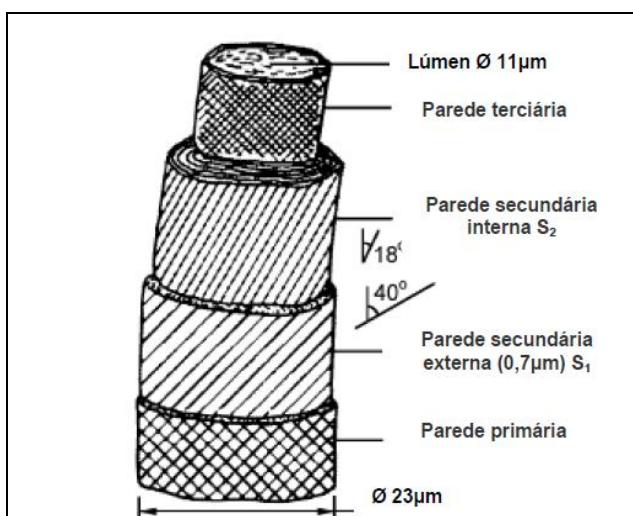
As fibras naturais estão agrupadas em três grandes grupos: fibras de fruto e semente, fibras de caule e fibras de folhos. Alguns exemplos são o algodão (fruto e semente), a juta (fibra de caule) e o sisal (fibra de folhos). Essas são uma das fibras mais comumente usadas em compósito polimérico reforçado com fibras naturais (SAHEB e JOG, 1999).

O uso de fibras naturais tem várias limitações, como por exemplo, resistência à tensão relativamente baixa, baixa temperatura de fusão e elevada absorção de umidade. As fibras naturais começam a degradar em temperaturas superiores à 200°C, primeiramente pela degradação da hemicelulose e depois pela degradação

da lignina (MALLICK, 2007). A figura 19 e 20 demonstra a estrutura de uma fibra vegetal.



**Figura 19** - Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem MEV se refere a uma fibra de eucalipto. Fonte: SILVA, R. *et al.* (2009)



**Figura 20** - Estrutura de uma fibra lignocelulósica. Fonte: CORREA, A. C. (2010).

### 2.6.1 CELULOSE

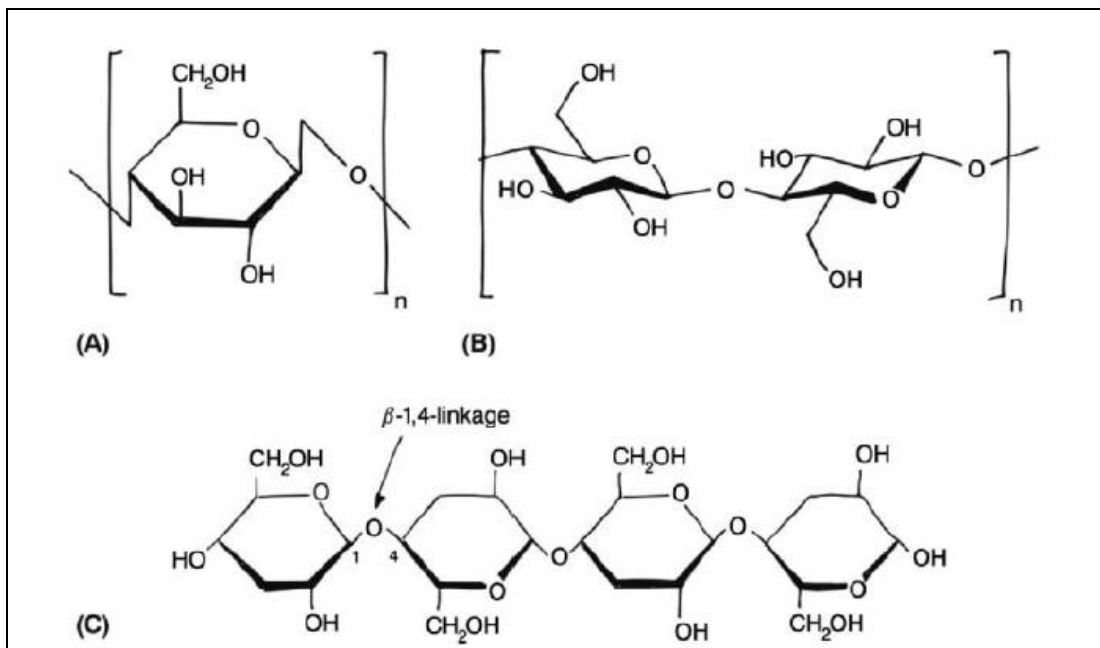
A celulose é um polímero de glicose (NELSON e COX, 2000), é o material orgânico mais abundante na terra, com uma produção anual de mais de 183 bilhões de toneladas em 2011. Foi descoberta pela primeira vez e isolada por Anselme Payen em 1838.

A celulose é fibrosa, resistente, insolúvel em água, biodegradável e responsável por desempenhar um papel essencial na manutenção da estrutura das paredes celulares das plantas (KAITH, B. S. et al., 2011; HABIBI et al., 2010).

Ela é o principal componente da parede celular da fibra vegetal, pertencendo à função química dos glicídios, a celulose é um polissacarídeo linear constituído por um único tipo de unidade de açúcar.

A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva é conhecida com celobiose, que contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo de ligações de hidrogênio intra e intermolecular (SILVA, R. et al, 2009). A celulose ocorre nas paredes celulares das plantas em forma de microfibrilas que tem dimensões de 2 -20 nm de diâmetro e de 100 - 40.000 nm de comprimento (AKIN. D.E, 2010).

Cada microfibrila é formada por diversas unidades de glicose (monômero) e celobiose (dímero de glicose), unidas umas as outras ao longo de seu comprimento, por ligações de hidrogênio (GUTMAIS, 2008). A figura 21 mostra um típico esquema de celulose, mostrando a natureza linear das unidades de polímero de glicose.



**Figura 21** - A) celulose B) estrutura de um dímero de celobiose e C) molécula de celulose com a ligação  $\beta$ -1,4 entre os átomos de carbono 1 e 4.

Fonte: MUSSIG, J. Industrial Applications of Natural Fibres, Willey, New York 2010.

Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA, R. *et al*, 2009). O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento. A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40% (ARAÚJO *et al*, 2008).

As propriedades da celulose dependem da maneira que as ligações da glicose são realizadas (AKIN. D.E, 2010). As ligações de hidrogênio inter e intra molecular são responsáveis pela manutenção das redes cristalinas e tornam a celulose altamente resistente a tratamentos químicos e biológicos (GAMBARATO, 2010). A figura 22 mostra a produção mundial de celulose em 2011.

CELULOSE	
País	mil toneladas
1. EUA	49.740
2. China	19.542
3. Canadá	18.308
4. Brasil *	13.922
5. Suécia	11.859
6. Finlândia	10.363
7. Japão	9.020
8. Rússia	7.453
9. Indonésia	6.805
10. Chile	4.876
11. Índia	3.999
12. Alemanha	2.725
Demais	25.215
<b>TOTAL MUNDO</b>	<b>183.827</b>

**Figura 22** - Maiores produtores mundiais de celulose 2011.

Fonte: BRACELPA página consultada em 07/08/2013,  
 <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>

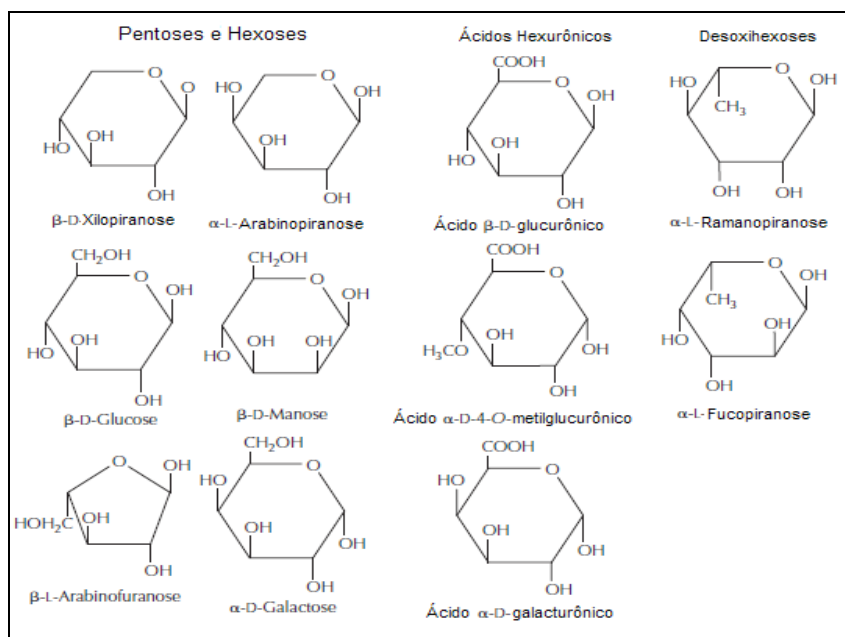
## 2.6.2 HEMICELULOSE

Depois da celulose a hemicelulose é considerada como o segundo carboidrato mais abundante nas paredes celulares das plantas. (DEBLOIS e WIEGEL, 1990). Junto com a celulose, a pectina e as glicoproteínas formam as paredes celulares nas plantas vegetais (MARTINS, 2005).

A hemicelulose, que não é linear, consiste de vários monossacarídeos polimerizados, elas são denominadas: xiloglucanas, arabinanas, galactomananos e assim por diante. Por exemplo, as monocotiledôneas possuem os xilanos como a maior hemicelulose enquanto que as dicotiledôneas os xiloglucanos são em maior quantidade (MUSSIG, 2010).



Estes monossacarídeos polimerizados incluem carboidratos de cinco carbonos (pentoses, fórmula geral  $C_5H_8O_4$ ) como a xilose e a arabinose, carboidratos de seis carbonos (hexoses, fórmula geral  $C_6H_{10}O_5$ ) como a galactose, a glucose e a manose, ácido hexurônicos e desoxihexoses (MUSSIG, 2010; XU, 2010; SILVA, R. et al., 2009). A figura 23 mostra os precursores da hemicelulose.



**Figura 23** - Precursores da hemicelulose. Fonte: XU, 2010.

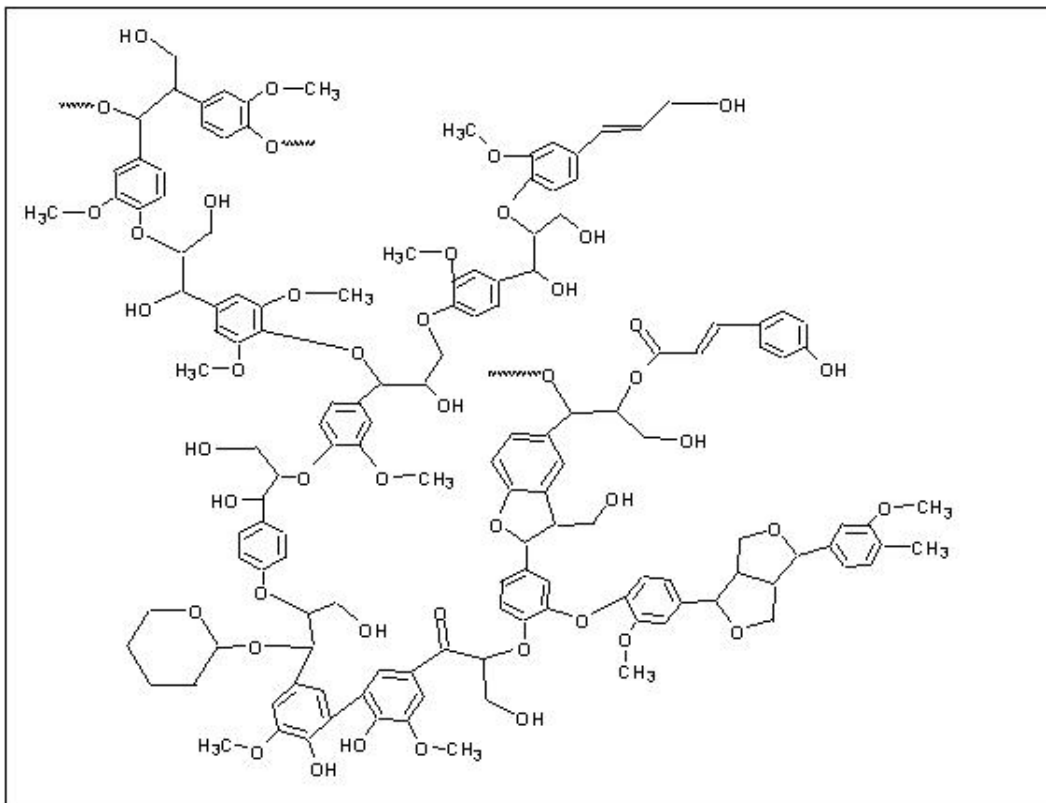
A unidade mais abundante na hemicelulose em vegetais lenhosos, é a xilose, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4. A hemicelulose é bastante hidrofílica, contém um grau considerável de ramificação entre suas cadeias, com natureza totalmente amorfa e grau de polimerização entre 100 e 200. (SILVA, R. et al, 2009).

Em virtude da estrutura complexa das fibras vegetais e da integração das estruturas poliméricas ao nível de macromoléculas individuais existem muitas dificuldades na separação dos constituintes minoritários em frações discretas. Durante o processo de polpação, a hemicelulose, dependendo do processo empregado, é completa ou parcialmente degradada junto com a matriz de lignina. Esta é a razão primordial que limita a exploração das características químicas e

estruturais da hemicelulose em trabalhos científicos e tecnológicos (TELEMAM, A. et al., 1995 e THOMSEN et al., 2008).

### 2.6.3 LIGNINA

A lignina esta associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos. Tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de micro-organismos. (NAVARRO, 2011). A Figura 24 apresenta sua estrutura química.

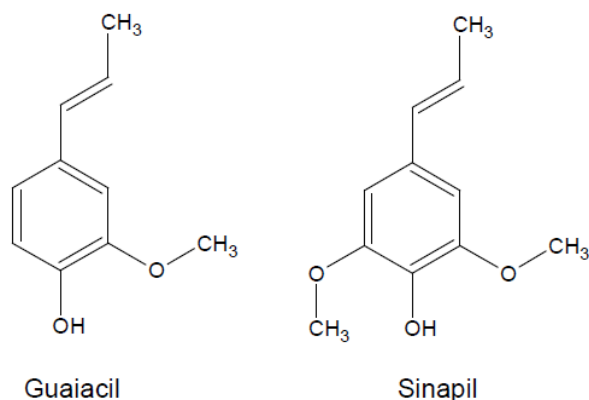


**Figura 24** - Estrutura geral da lignina. Fonte: NAVARRO, 2011.

Ao contrário da celulose, que tem uma estrutura totalmente bem definida e conhecida, as ligninas são biopolímeros tri-dimensionais amorfos com uma estrutura molecular complexa e variável que depende da espécie vegetal, localização, idade

da planta, estação do ano, etc., é por isto que se usa o termo plural, ligninas. Embora as suas estruturas ainda não esteja completamente conhecidas, sabe-se que as ligninas estão constituídas por duas unidades básicas guaiacil (G) e sinapil (S) (ADLER 1977, GLASER 1981, SARKANEN, 1971).

A figura 25 mostra as duas unidades básicas da lignina.



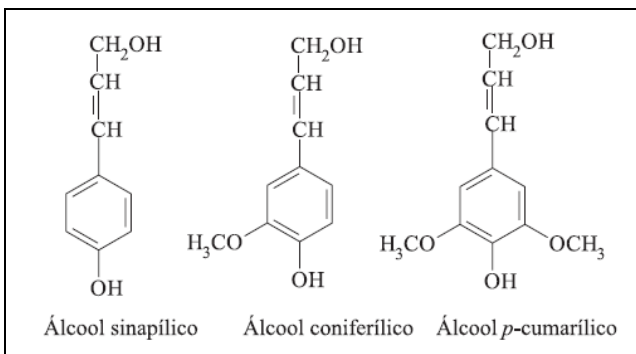
**Figura 25** - Unidades básicas das ligninas.

Fonte: ADLER 1977, GLASER 1981 e SARKANEN, 1971.

Depois da celulose a lignina é a macromolécula orgânica mais importante e abundante no reino vegetal. A lignina aumenta a resistência mecânica das plantas de tal forma que árvores com cem metros pode se manter em pé (FENGEL, WEGENER, 1989). Além da resistência as ligninas conferem rigidez e proteção bacteriana nas paredes celulares das plantas ela é uma substância amorfa, de natureza aromática e muito complexa, e faz parte da parede celular e da lamela média dos vegetais (MUSSIG, 2010).

A lignina é gerada pela polimerização desidrogenativa de três álcoois hidroxilaminicos: *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico. A lignina é principalmente constituída de unidades fenilpropano associadas por ligações estáveis do tipo C-C ariléter e diarílicas (HIGUCHI, 1985).

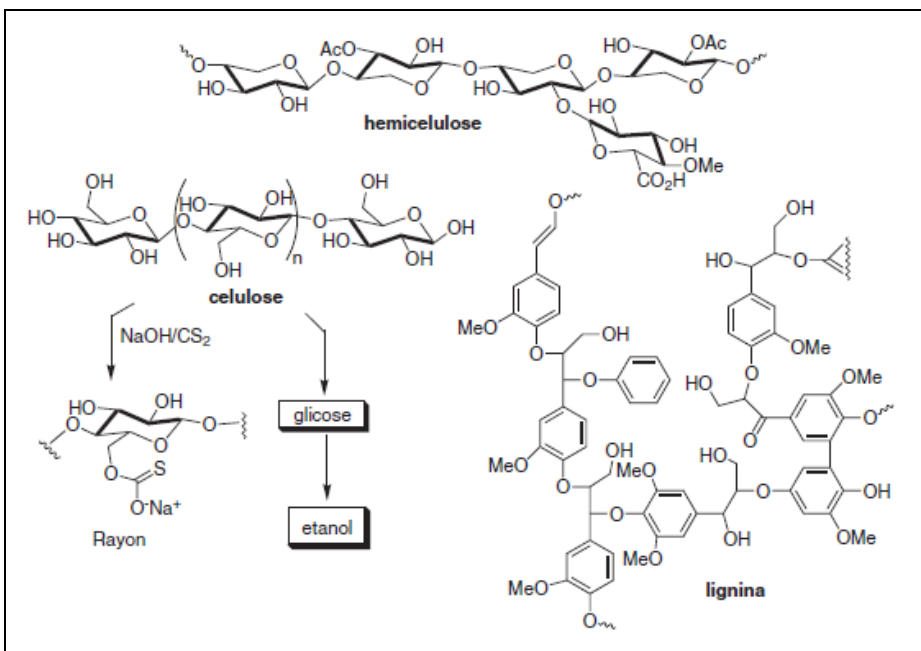
As ligninas são formadas a partir de três precursores básicos, que são os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (BUDZIAK ET AL., 2004; XU, 2010). A proporção destes três compostos resulta em diferentes tipos de ligninas. A figura 26 mostra os precursores da lignina.



**Figura 26** - Estrutura química típica dos precursores de lignina. Fonte: Adaptado de HATFIELD *et al.* (1999).

A quantidade de lignina nas plantas é frequentemente relatada através de métodos de análises e conforme o método utilizado essa quantidade pode variar.

Diferentes tipos de lignina predominam em diferentes plantas e em tecidos diferente dentro das plantas (SARKANEN E LUDWIG, 1971). Essas diferenças podem ter efeito profundo nas plantas. O tipo de lignina dentro dos tecidos influencia o grau de suscetibilidade de biodegradação, a ação microbiana e resposta aos tratamentos químicos. A figura 27 mostra as estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina.



**Figura 27** - Estrutura química da celulose, hemicelulose e lignina. Fonte FERREIRA, V. F; ROCHA, D. R. da. (2009).

## 2.7. JUTA

Juta é o nome comum dado à fibra extraída do caule de plantas fibrosa do gênero *Corchorus*, família *Tiliaceae* (ROWELL, R. M.; STOUT. H. P., 2007). São conhecidas cerca de 40 espécies de *Corchorus* em todo o mundo, mas a *Corchorus capsularis* (juta branca) e a *Corchorus olitorius* (juta tossa) são as duas principais espécies que são cultivadas para o uso de sua fibra (KUNDU, 1956; ATKINSON, 1965). Elas são cultivadas na Índia, China, Tailândia, Mianmar, Nepal e principalmente Bangladesh.

A juta é considerada uma fibra celulósica dura devido ao alto módulo de tração específico de 43 GN/m<sup>2</sup> e uma resistência específica de 340 MN/m<sup>2</sup>, sendo composta por 60% de celulose, 23% de hemicelulose, 14% de lignina e 3% de outras substâncias como ceras e proteínas. (SANTIAGO, 2008).

A juta branca é uma variedade da Índia e a juta tossa da África. É uma das fibras mais fortes da natureza vegetal e ocupa o segundo lugar perdendo apenas para o algodão em termos de quantidade de produção. Juta tem propriedades isolante e anti estática, absorção moderada de umidade e baixa condutividade térmica (ROWELL, R. M.; STOUT. H. P., 2007).

As duas espécies são muito semelhantes na aparência, tendo caule longo e reto sendo ramificada somente na ponta superior e possuem cerca de 20 micrometros ( $20 \times 10^{-6}$ m) de circunferência. A principal diferença entre as duas espécies estão em seus frutos, enquanto o fruto do *C.capsularis* é áspero, enrugado e sua semente possui formato esférico com cerca de 8 mm de diâmetro o fruto da *C.olitorius* é uma vagem alongada como um pepino em miniatura com cerca de 50 mm de comprimento (RAHMAN, 2010).

A *C.capsularis* tende a ser menor que a *C.olitorius* e é cultivada tanto em baixa altitude como altitude elevada, enquanto a *C.olitorius* é cultivada somente em altitude mais elevada. A *C.olitorius* (juta tossa) tem um maior rendimento por hectare no plantio e alcança um preço melhor no mercado.

A juta tem sido tradicionalmente usada para fazer fios, cordas, cabos, como material de embalagem em sacos e sacos de juta, como tapete de suporte e, mais recentemente, como um material geotêxtil. Há alguns anos, uma parte importante do

seu mercado tem sido corroída pelo advento de materiais sintéticos, principalmente do seu mercado tem sido corroída pelo advento de materiais sintéticos, principalmente de polipropileno (NANGIA e BISWAS, 1999). As figuras 28 e 29 mostram os frutos da juta branca e juta tossa, respectivamente.



**Figura 28** - Fruto de *C. capsularis* (juta branca). Fonte: <http://www.flickr.com/photos/phuonglovejesus2782010/>



**Figura 29** - Fruto de *C. olerius* (juta tossa). Fonte: [http://farm3.staticflickr.com/2142/1778134141\\_e522661670\\_z.jpg](http://farm3.staticflickr.com/2142/1778134141_e522661670_z.jpg)

A juta é cultivada na época de chuvas entre temperaturas de 21 a 38°C, com uma umidade relativa de 65 a 95%%. (ATKINSON, 1965).

Condições favoráveis para o cultivo de juta são encontradas nos deltas dos grandes rios tropicais e subtropicais, como o Ganges, o Irrawaddy, o Amazonas, e o Yangtzé, onde os solos pluviais e de irrigação, muitas vezes por grandes

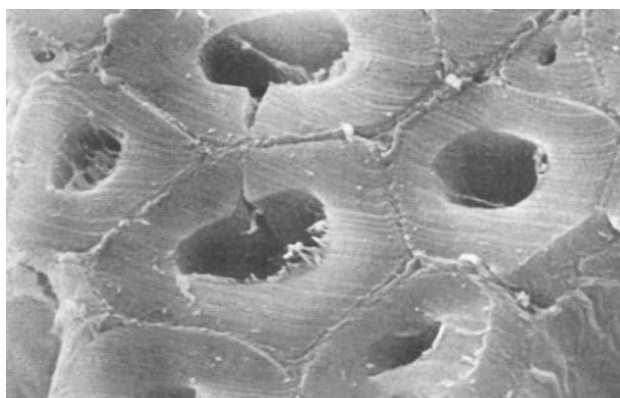
inundações, combinados com longos dias, oferecem uma condição apropriada para um bom crescimento vegetativo antes da floração.

A juta cresce de 2,5 a 3,5 m de altura na maturidade, ela tem uma temperatura de crescimento ideal entre 21°C e 38°C, com um requisito mínimo anual de umidade de 250 milímetros em um pH entre 6,6 e 7,0. Juta tem um ciclo de crescimento de cerca de 120-150 dias, com uma produtividade média de 2200 kg/hectare (ROWELL, R. M.; STOUT. H. P., 2007).

A maioria das plantas cultivadas para extração da fibra, inclusive a juta e a malva são de cultura anual, mas existem algumas de cultura perene. Juta é a fibra mais importante desse tipo (ROWEL *et al*, 1997).A juta é plantada junto com a Malva, sendo que a juta em várzea baixa e a malva em várzea alta (SABBÁ, 1993).

A fibra útil é contida entre a casca e o talo interno e a extração é feita pelo processo da maceração. As árvores cortadas rente ao solo por meio de foices, são limpas das folhas, postas em feixes dentro da água corrente ou parada (Lima, 2005).









A fibra de juta é 100% biodegradável e reciclável, o hectare de plantação de juta consome cerca de 15 toneladas de dióxido de carbono e libera cerca de 11 toneladas de oxigênio,e o rendimento é cerca de 2 toneladas de fibras de juta seca por hectare, e também não libera gases tóxicos na queima (FAO, 2013). A figura 30 mostra a micrografia eletrônica de varredura de um feixe de fibra de juta.



**Figura 30** - Corte transversal de um feixe de fibras de juta. O material de cimentação entre as fibras podem ser vistos claramente. Ampliação de 7600 X.  
Fonte: ROWELL, R. M.; STOUT. H. P., 2007.

A tabela 1 demonstra uma comparação nas características entre a juta branca e a fibra tossa e a figura 31 mostra a colheita da juta.

**Tabela 1- Comparação entre fibra de juta branca e tossa**

<b>Comparação geral entre a <i>Corchorus capsularis</i> e a <i>Corchorus olitorius</i></b>		
	<b><i>Corchorus capsularis</i> (juta branca)</b>	<b><i>Corchorus olitorius</i> (juta tossa)</b>
<b>ORIGEM DA PLANTA</b>	Subcontinente indiano	Norte da África
<b>ALTURA</b>	Altura média de 3 metros	Altura media de 4 metros
<b>COR DAS FOLHAS</b>	Verde claro ou amarelada 	verde escuro 
<b>FORMATO DA FLOR</b>	Pétalas espalhadas em forma de estrela 	Pétalas juntas e formato arredondado 
<b>FORMATO DO FRUTO</b>	Capsula redonda 	Vagem cilíndrica 
<b>COR DA FIBRA</b>	Prata ou esbranquiçada 	Dourada 
<b>TEXTURA DA FIBRA</b>	Grosseira	Suave
<b>RAMIFICAÇÃO DA PLANTA</b>	Mais ramificada	Menos ramificada
<b>ÁREA PARA CULTIVO</b>	Terrenos de altitude baixa e elevada	Somente terrenos de altitude elevada
<b>SECA OU ALAGAMNETO</b>	Suporta alagamento e seca	Não suporta alagamento ou seca



ÉPOCA DE SEMEADURA	Fim de Fevereiro e Março	Abril
ÉPOCA DE COLHEITA	Julho-Agosto	Setembro

Fonte: Próprio autor.



**Figura 31** - Colheita de juta. Fonte:

[http://farm6.staticflickr.com/5057/5522866195\\_bb9960f921.jpg](http://farm6.staticflickr.com/5057/5522866195_bb9960f921.jpg)

<http://pulitzercenter.org/sites/default/files/styles/overlay/public/Bangaldesh-Monohardi-Jute.jpg>

### 2.7.1 MERCADO E PRODUÇÃO MUNDIAL

A produção de juta tem variações, influenciada pelas condições climáticas e preços, a produção anual alcançou 2.6 milhões de toneladas em 2009/10 e tem flutuado nas últimas décadas em torno de 2.5 milhões de toneladas. A Índia produz 60% de juta do mundo (1,5 milhões de t), com Bangladesh contribuindo para o restante (1,1 milhão de t) (FAO, 2013).

Bangladesh (país em desenvolvimento na Ásia) exporta cerca de metade de fibra bruta e o restante em produtos manufaturados. A Índia exporta apenas 200.000 toneladas de produtos de juta, sendo o restante consumido pelo mercado interno. O cultivo de fibra de juta em larga escala em Bangladesh e Índia começou há quase 200 anos atrás. Considerada uma ótima fonte de matéria prima para a indústria de embalagem, devido a algumas características peculiares como boas afinidades para corantes diretos e básicos, além de muito higroscópica, regula a umidade em 12% e torna-se uma matéria prima ideal para sacarias evitando a fermentação e o

ressecamento do produto acondicionado. A tabela 2 demonstra a produção mundial de fibra de juta nos últimos seis anos.

**Tabela 2** - Produção mundial de fibra em 2010 (em milhares de Tonelada)

<b>FIBRA DE JUTA</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>
							(previsão)
<b>MUNDO</b>	<b>2054.12</b>	<b>2396.55</b>	<b>2706.7</b>	<b>2668.2</b>	<b>2316.9</b>	<b>2593.8</b>	<b>2801.0</b>
<b>Países em desenvolvimento</b>	<b>2054.12</b>	<b>2396.55</b>	<b>2706.7</b>	<b>2668.2</b>	<b>2316.9</b>	<b>2593.8</b>	<b>2801.0</b>
India	1193.6	1377	1656	1642.3	1356	1488.8	1786.0
Bangladesh	810	965	990	990	931	1080	990.0
Myanmar	33.63	36.89	43.6	19.1	12.9	8	8.0
Nepal	16.89	17.66	17.1	16.8	17	17	17.0

Fonte: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATION (FAO).

## 2.7.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DA FIBRA DE JUTA

As propriedades mecânicas da juta são mostradas na tabela 3, devido aos baixos valores em comparação com as fibras sintéticas são adequadas para aplicações sujeitas a baixas solicitações mecânicas.

**Tabela 3** - Propriedades mecânicas da fibra de juta

<b>PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS DA FIBRA DE JUTA</b>						
Referência	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Comprimento (mm)
Chawla (1979)	21,78	270,5	-	-	-	-
d'Almeida (1987)	21,1	270,5	1,28	-	-	-
Chand (1988)	17,42	239,46	1,16	200	-	-
Aziz (1987)	26-32	250 - 350	1,25	100-400	1,20 – 1,40	180 - 800
Faruk (2012)	26,5	393-773	1,5 - 1,8	-	1,3	-
Beaudoin (1990)	26,32	250 - 350	1,5 - 1,9	-	-	-

Fonte : próprio autor.

### 2.7.3 JUTA NO BRASIL

A juta foi introduzida no Brasil em 1930, através de uma missão japonesa que veio na década de 20 para conhecer o Brasil, chefiada por Isukasa Oyetsuka, o local escolhido foi a Vila Batista, no município de Parintins, Amazonas.

O Amazonas vivia o fim do monopólio da borracha da seringueira, e procurando alternativas na economia do estado, o governador Efigênio Salles, ofereceu aos japoneses um milhão de hectares, em troca de mão-de-obra especializada. O deputado Isukasa Uyetsuka, acreditou na viabilidade do projeto e assumiu a responsabilidade de executá-lo. Embora a doação das terras tenha sido rejeitada pelo Senado Federal, Uyetsuka comprou uma área de 1,5 mil hectares banhada pelo Rio Amazonas e pelo Paraná do Ramos, a leste da cidade de Parintins. A colheita da juta requer abundância de água, onde o caule da planta é mergulhado para a maceração. A localização estratégica permitiria escoar a produção tanto para Manaus quanto para Belém (HOMMA, 2008). A figura 32 mostra o primeiro templo na recém-inaugurada Vila Amazonas.



**Figura 32** - Hakko Kaikan, Templo e centro das atividades culturais da Vila Amazônia. Fonte: Planeta sustentável, Ed. Abril, Aventuras na história, 2009.

A opção adotada foi o cultivo da juta oriunda da Índia, a *Corchorus capsularis* (juta branca), que serviria de base econômica para a colônia (HOMMA, 2008). A fibra era fundamental para o comércio internacional onde era usada nos sacos de café e outras mercadorias e poucos países a produziam em larga escala.

No dia 21 de outubro de 1930, foi lançada a pedra fundamental na antiga Vila Batista que recebeu o novo nome de Vila Amazônia. Tsukasa Uyetsuka procurando melhor preparar os imigrantes que iriam encarar os desafios do empreendimento transformou uma escola de artes marciais, no Japão, na “*Escola Superior de Imigração*”. Cujas denominação passou a identificar seus alunos, os koutakuseis, rapazes entre 18 a 20 anos que aprendiam técnicas agrícolas, noções de construção civil e língua portuguesa. No dia 20 de junho de 1931, chegaram a Manaus os primeiros 35 koutakuseis e três formandos da Faculdade de Agronomia de Tóquio, acompanhados do professor Sakae Oti (HOMMA, 2008).

O projeto estava indo adiante, porém a juta não atingia o tamanho mínimo para o corte, 4 metros, os colonos precisavam plantar em locais alagados e colher os ramos com meio corpo submerso. Durante dois anos a planta não cresceu, e os imigrantes continuavam a desembarcar no Brasil, então Tsukasa Uyetsuka veio pessoalmente falar com eles.

Uma variação das mudas foi apresentada por Riota Oyama à Tsukasa Uyetsuka, essa foi a única espécie capaz de crescer em terras amazônicas. Após conseguir recursos com empresas japonesas, como a Mitsubishi, Mitsui e Suminoto, e fundou em 1935, a Companhia Industrial Amazonense, subsidiária no Brasil da Cia. Industrial da Amazônia, criada no Japão. Em 1937, nove toneladas de juta foram produzidas na Vila Amazônia. Iniciava-se, enfim, a jiticultura no Brasil, que em pouco tempo ocuparia o sétimo lugar na produção mundial.

A produção de juta foi oficializada no Brasil em 1941 através de um decreto presidencial publicado no Diário oficial em Fevereiro que visava padronizar a produção de juta.

A produção de juta foi prejudicada quando surgiu a segunda grande guerra mundial, as hostilidades foram muito grandes com os japoneses, pois o Brasil cortou as relações diplomáticas com o Japão. O ataque japonês a base americana de Pearl Harbor, em Dezembro de 1941, marcou a adesão oficial do país à Segunda Guerra Mundial. Os imigrantes japoneses foram proibidos de fazer reuniões públicas e de falar seu idioma. O Exército Brasileiro partiu para prender os japoneses, a Cia Industrial da Amazonas foi desapropriada e leiloada e, adquirida pelo empresário português J. G. Araújo.

Em 1951, a convite do Presidente Getúlio Vargas, Araújo foi recebido em audiência no Palácio Rio Negro, em Petrópolis, quando Vargas deu-lhe a incumbência de organizar a Companhia de Fiação e Tecelagem de juta de Santarém (Tecejuta).

A produção de juta entrou em declínio, em decorrência da substituição das embalagens de café, bem como, pela Índia e Bangladesh tornarem os maiores produtores mundiais e por receberem subsídios na ordem de 35%, tornado a produção brasileira antieconômica. A Fabril Juta, de Parintins, foi fechada em 1967, deixando sem renda os trabalhadores e produtores que sobreviviam da juta (HOMMA, 2008).

Os japoneses não se dedicam mais ao cultivo da juta, atualmente eles cultivam banana, laranja e palmito de pupunheira. Mas eles já haviam compartilhado com os ribeirinhos a técnica de produção. Na entressafra da juta os ribeirinhos vivem da pesca e do plantio de hortaliças e frutas, como a melancia. No ano de 2011, a área colhida de juta no estado chegou a 782 hectares. São 11% a mais em relação ao ano anterior.

O estado do Amazonas ainda é o maior produtor de fibras naturais do Brasil. São 11 mil toneladas de juta e malva, suficientes apenas para atender pouco mais da metade de demanda brasileira pelo produto. Outras nove mil toneladas têm que ser importadas todos os anos da Índia.

Atualmente a principal aplicação da fibra de juta é na fabricação de sacos que são usados principalmente para embalar produtos do agronegócio, como o café destinado à exportação.

## 2.8 JUTA EM COMPÓSITOS

Devido a questões de sustentabilidade e meio ambiente, este século testemunhou notáveis conquistas em tecnologia verde no campo da ciência dos materiais através do desenvolvimento de biocompósitos (FARUK *et al*,2012). Durante as últimas décadas houve uma intensa busca por materiais de fonte renováveis e com baixo consumo de energia, pois essa preocupação torna-se cada dia mais importante no desenvolvimento de novos materiais e produtos (ALMAADEED, M.A. *et al*, 2013).

As tendências ambientais e uma preocupação cada vez maior com o meio ambiente têm levado as indústrias a buscar novos compósitos baseados em materiais sustentáveis, especialmente os reforçados com fibras naturais. Várias fibras naturais têm sido estudadas e aplicadas no reforço de matrizes poliméricas. As fibras naturais proporcionam boas propriedades mecânicas e são baratas, em comparação com as fibras sintéticas(HIDALGO-SALAZAR *et al*, 2013).

As propriedades dos biocompósitos são influenciadas por um grande número de variáveis, incluindo a fibra, as condições ambientais (do local onde as fibras vegetais são originárias), os métodos de processamento, bem como qualquer alteração da fibra. Sabe-se também que, recentemente, tem havido um aumento de interesse em aplicações industriais de materiais compósitos reforçados com fibras naturais contendo biopolímeros. Biopolímeros têm apresentado um grande aumento no uso como matriz para fibras naturais em compósitos (FARUK *et al*,2012).

A juta é uma fibra natural atraente para uso como reforço em compósito por causa de seu baixo custo, a natureza renovável e consumo de energia muito menor para o processamento em comparação com a fibra de vidro. A possibilidade de utilizar as fibras de juta, em lugar das fibras de vidro tradicionais em diferentes formas, como agentes de reforço em compósitos de deriva dos módulos específicos mais elevados e menor peso específico da juta (40 Pa e 1,30, respectivamente), em

comparação com as fibras de vidro E (30 GPa e 2,5, respectivamente) (NANGIA e BISWAS, 1999). A tabela 4 mostra as propriedades mecânicas das fibras naturais.

**Tabela 4** -Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais e fibras de vidro-E.

Fibra	Densidade	Tensão máxima (MPa)	Módulo (GPa)	Módulo Específico
Juta	1.3	393	40	38
Sisal	1.3	510	28	22
Linho	1.5	344	27	50
Cânhamo	1.07	389	35	32
Abacaxi	1.56	170	62	40
Vidro-E	2.5	3400	72	28

Fonte:Saheb e Jog,1999.

Recentemente têm sido desenvolvidas novas técnicas de processo das fibras e os métodos de processamento de compósitos têm sido aprimorados com melhorias na interação da interface matriz/reforço.

Kabir *et al*, estudou o efeito do tratamento químico com sal de benzenodiazônio em meio alcalino em compósito de polipropileno reforçado com fibra de juta, e resultou em um aumento na resistência ao impacto Charpy em alguns casos de até 200%.

## **2.9 MATRIZ**

### **2.9.1 POLIURETANOS**

#### **2.9.2 HISTÓRIA**

O trabalho de desenvolvimento comercial dos poliuretanos iniciou-se na Alemanha entre as duas grandes guerras mundiais, para encontrar uma alternativa para o náilon, o qual tinha sido desenvolvido pela E.I. Du Pont de Neumours & Companhia. A pesquisa foi baseada na química do uretano. Uma intensa pesquisa descobriu que eram possíveis muitas modificações na química das ligações uretanas. Durante a Segunda Guerra Mundial (1942), William Hanford e Donald Holmes da Du Pont de Neumours & Companhia desenvolveu um processo para obter e processar poliuretanos fundidos. A patente, Process for Making Polymeric Products and for Modifying Polymeric Products Polyurethanes, #2,284,896, foi obtida (CLEMITSON, 2008).

Os poliuretanos fazem parte de um grupo muito versátil de materiais que encontram uma enorme gama de aplicações doméstica e industrial. Os poliuretanos são largamente utilizados em muitas aplicações como tintas, laquês, espumas, implantes odontológicos, e aplicações industriais como rodas, encapsulamento elétrico, componentes engenheirados, solas de calçados, bancos e em indústria de mineração (CLEMITSON, 2008).

O poliuretano foi sintetizado pela primeira vez pelo Dr Otto Bayer, em 1937, eles têm uma história relativamente curta, pouco mais de 75 anos, e tornou-se um dos grupos de polímeros mais versáteis, e seu uso abrangendo praticamente todos os campos de aplicação dos polímeros-espumas, elastômeros, termoplásticos, termorrígidos, adesivos, tintas, selantes, fibras entre outros.



No ano de 1950, a Bayer *et al* estudou sistematicamente as formulações que os levaram às borrachas Vulkollan. Estes elastômeros de poliuretano mostraram muitas vantagens sobre a borracha natural, maior resistência à abrasão e ao rasgo, uma melhor resistência ao envelhecimento através de oxigênio, boa flexibilidade e elasticidade. No entanto, estes materiais tinham o inconveniente de degradar rapidamente na presença de água e calor (PRISACARIU, 2011).

Poliuretanos são usados em muitas aplicações do nosso cotidiano, mudando a nossa qualidade de vida. Móveis, roupas, assentos para automóveis, sola de calçados, isolantes térmicos para refrigeradores e edifícios, substitutos de madeira, embalagens e revestimentos, são apenas alguns exemplos comuns de uso de poliuretano. A figura 33 mostra algumas das aplicações do poliuretano.



**Figura 33** - Algumas aplicações do poliuretano. Fonte: Basf .

### 2.9.3 QUÍMICA DOS POLIURETANOS

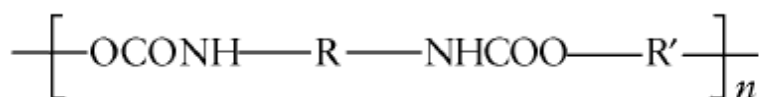
Os poliuretanos são polímeros orgânicos que contém grupos uretanos em sua estrutura, tipicamente obtidos pela reação de um polioliol oligomérico (polímero de baixa massa molar com grupos terminais hidroxilas) e um diisocianato (ou poliisocianato) (IONESCU, 2005).

A estrutura do polioliol oligomérico (oligo-polioliol) utilizado para a fabricação do poliuretano tem um efeito profundo nas propriedades do polímero resultante. Dependendo da reação inicial, para o produto final poderá ser necessário o uso de aditivos como extensores de cadeia, catalisadores e agente de expansão.

O termo polioliol é usado, em química orgânica, para substâncias orgânicas de baixa massa molar, muito bem identificada como entidade molecular, tendo mais de dois grupos hidroxilas, como glicerol, propilene glicol, sorbitol etc.

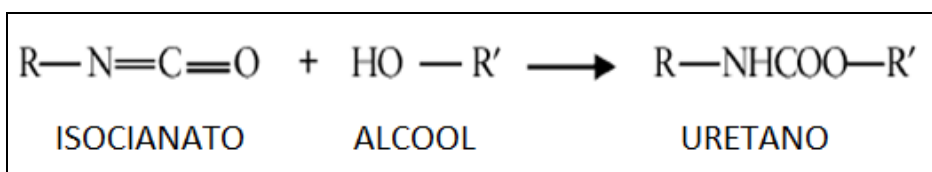
Em relação à fabricação de poliuretanos, o termo “polioliol” é usado para todas poli-hidroxilas intermediarias utilizadas na síntese. Os oligo-poliolis não são espécies moleculares únicas, sendo semelhantes a todos os polímeros: uma mistura entre espécies homólogas com pesos moleculares diferentes (eles têm uma distribuição de peso molecular). Quando a natureza química do polioliol é conhecida, antes do nome polioliol é usado o nome químico da cadeia oligomérica, como: poliéter polioliol, poliéster polioliol (IONESCU, 2005).

Os poliuretanos pertencem a um grupo especial de copolímeros, caracterizados pela unidade estrutural mostrada na figura 34.



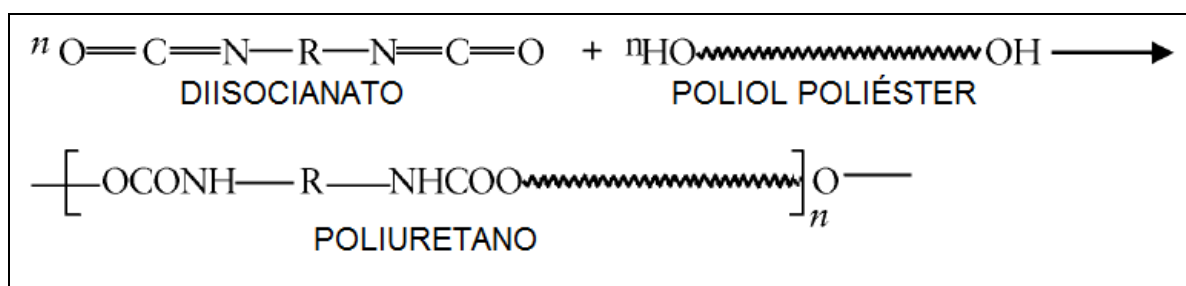
**Figura 34** - Unidade estrutural dos poliuretanos. Fonte: IONESCU, 2005

Segundo Saunders e Frisch (1987) a primeira síntese dos uretanos ocorreu por volta de 1894 por Wurstz e Hoffmann, eles sintetizaram o isocianato por meio de reação de dietilsulfato e cianeto de potássio. Os grupos uretanos -NH-COO- são ésteres de ácido carbâmico, um ácido instável e impossível de ser obtido sobre condições normais [R-NH-COOH]. É possível sintetizar os grupos uretanos por vários métodos, mas o mais importante é a partir da reação entre um isocianato e um álcool (IONESCU, 2005). A figura 35 mostra a obtenção da unidade de uretano.



**Figura 35** - Representação de uma reação para obtenção do uretano.  
 Fonte: IONESCU, 2005.

Em 1937, Dr.Otto sintetizou o primeiro poliuretano através de uma reação de um diisocianato com um poliéster contendo dois grupos terminais de hidroxilas (denominado poliéster diol) na verdade um  $\alpha,\omega$ - polímero telechelico com grupos terminais hidroxilas (IONESCU, 2005).A figura 36 mostra uma reação entre diisocianato e um polioli poliéster para obtenção do poliuretano.



**Figura 36** - Reação entre diisocianato e poliéster polioli para obter poliuretano.  
 Fonte: IONESCU, 2005.

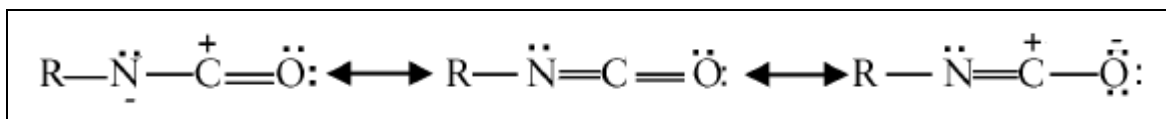
Na verdade, Bayer inventou um novo método de síntese para composto macromolecular: a reação de poliadição, que é um caso especial de [polimerização](#), com a diferença que o produto da reação é exclusivamente um polímero. Na reação de policondensação clássica, os produtos são: o polímero policondensado e compostos de baixo peso molecular (água, álcoois, etc.). O fato de nessa reação de

poliadição o produto ser somente o polímero é de grande importância tecnológica, especialmente para a pureza e morfologia do composto macromolecular resultante (IONESCU, 2015).

#### 2.9.4 ISOCIANATOS

Os isocianatos são moléculas que possuem o grupo NCO que reage com compostos que possuam átomos de hidrogênio ativo, como os polióis, a água, os extensores de cadeia, etc.

Os tipos de reações que o grupo isocianato pode realizar são determinados por sua estrutura eletrônica. A reatividade do grupo isocianato pode ser explicada pela seguinte estrutura eletrônica conforme figura 37 (IONESCU, 2005).

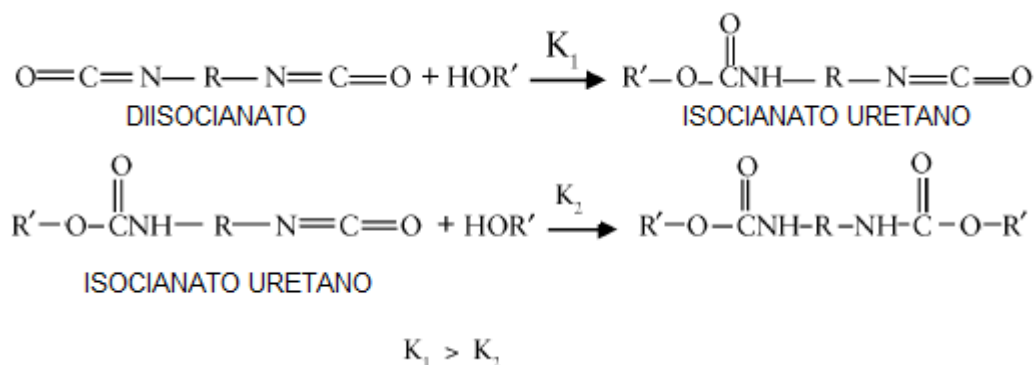


**Figura 37** - Estrutura eletrônica por ressonância do grupo isocianato.  
Fonte: IONESCU, 2005.

Existem várias estruturas eletrônicas possíveis, a principal, por ressonância, mostra que o oxigênio tem a maior densidade eletrônica e o carbono a menor, resultando em uma carga positiva no carbono, no oxigênio carga negativa e no nitrogênio uma carga ligeiramente negativa. Esta estrutura influencia na maneira que os vários compostos de hidrogênio ativo reagirão com os isocianatos (IONESCU, 2005).

O grupo ligado pode aumentar ou diminuir a velocidade da reação, e a natureza do grupo ligado ao isocianato também altera a taxa de reação. A reatividade dos isocianatos em relação aos compostos de hidrogênio ativo é um problema muito complexo, como regra geral os grupos-NCO de um diisocianato tem reatividade relacionada à perfeição na simetria da molécula, pois depois que a primeira molécula do composto de hidrogênio ativo reage (álcool nesse caso), o diisocianato é transformado em um isocianato de uretano. O segundo grupo de isocianato tem reatividade muito menor que o primeiro grupo, assim devido ao grupo

uretano e ao efeito de doação eletrônica a reatividade é reduzida, conforme mostrado na figura 38 (IONESCU, 2005).



**Figura 38** - Diferença de reatividade entre os grupos uretanos.  
 Fonte: IONESCU, 2005.

Os isocianatos usados comercialmente possuem no mínimo dois grupos funcionais, o diisocianato, principal componente na síntese dos poliuretanos. Deles, mais de 95% são aromáticos à base do tolueno TDI (31%) e dos diferentes tipos de MDI (66%) (VILAR 2002).

Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos, tendo a primeira maior reatividade, mas mesmo dentro da mesma classe, a reatividade de um grupo isocianato pode variar muito, a estrutura, o substituinte e o efeito estérico causam grande influência na reatividade (THOMSON, 2005).

Os PUs produzidos com isocianatos aromáticos mostram tendência ao amarelecimento sem perda das propriedades mecânicas, quando a manutenção da cor é um fator preponderante devem ser utilizados os isocianatos alifáticos como o hexametileno diisocianato (HDI), o isoforona diisocianato (IPDI), o dicitlohexilmetano diisocianato (HMDI), normalmente usados na forma de isocianatos modificados (VILAR, 2002). Os dois principais isocianatos aromáticos são o TDI (2,4 tolueno diisocianato) e o MDI (4,4 difenilmetano diisocianato) que será usado no presente trabalho. A tabela 5 mostra algumas propriedades dos isocianatos comerciais.

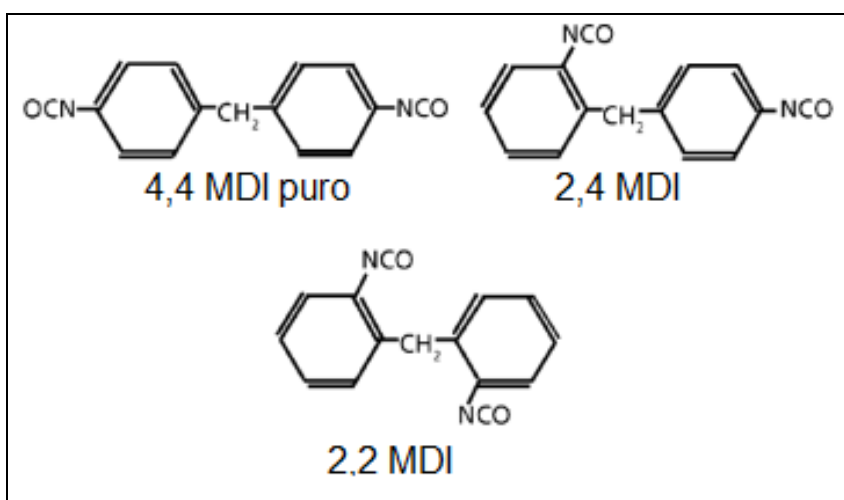
**Tabela 5 - Isocianatos Comerciais**

NOME COMERCIAL NOME CIENTÍFICO	FÓRMULA	MASSA MOLAR (g/mol)	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)	DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )	TOXIDADE
2,4-tolueno diisocianato (TDI)/ 2,4- diisocianato de 1-metil-benzeno	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	174,2	21,8	1,061 (20°C)	Tóxico
2,6-tolueno diisocianato (TDI) / 2,6- diisocianato de 1-metil-benzeno	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	174,2	18,2	1,2271 (20°C)	Tóxico
Tolueno diisocianato mistura 2,4:2,6=65:35 (TDI-65/35)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	174,2	5	1,222 (20°C)	Tóxico
Tolueno diisocianato mistura 2,4:2,6=80:20 (TDI-80/20)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	174,2	13,6	1,221 (20°C)	Tóxico
4,4'-difeníl metano diisocianato (MDI)/1,1'-metileno bis (4-isocianato benzeno)	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	250,3	39,5	1,183 (50°C)	Nocivo à saúde
2,4'-difeníl metano diisocianato (MDI)/ 1-isocianato-2-(4-isocianato fenil) metilbenzeno	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	250,3	34,5	1,192 (40°C)	Nocivo à saúde
2,2'-difeníl metano diisocianato (MDI)/1,1'-metileno bis (2-isocianato benzeno)	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	250,3	46,5	1,188 (50°C)	Nocivo à saúde
Hexametileno diisocianato (HDI)/1,6- diisocianato hexane	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	168,2	-67	1,047 (20°C)	Tóxico
Meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI) / bis (isocianato-1-metil- 1- etil)-1,3-benzeno	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	244,3	-	1,05 (20°C)	Nocivo à saúde
4,4'-díciclohexilmetano diisocianato (HMDI)/1,1'-metileno-bis(4-isocianato ciclohexano)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	262,3	19-23	-	Tóxico
Trifenilmetano-4,4',4''- trisisocianato/1,1',1''-metilenotris (4 isocianato benzeno)	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	367,4	91	-	Nocivo à saúde
Naftaleno 1,5-diisocianato (NDI)/1,5 diisocianato naftaleno	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	210,2	127	1,450 (20°C)	Nocivo à saúde

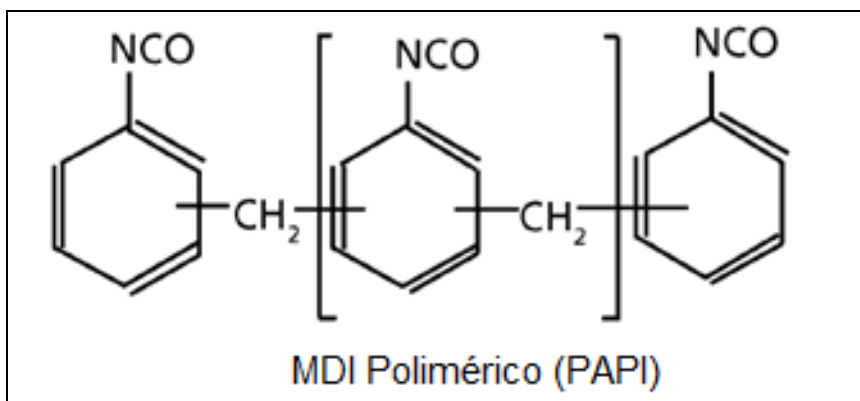
Fonte: VILAR, 2002.

### 2.9.5 MDI

O MDI é obtido pela fosfogenização do produto condensado da anilina com formaldeído. MDI polimérico e oligomérico é encontrado na forma líquida. Eles são principalmente isômeros 4,4 e tem pequenas quantidades de isômero 2,2 e até 10% do isômero 2,4. Eles têm funcionalidade média de 2.3 á 3.0. O MDI puro tem 2 grupos –NCO/molécula e é comercializado principalmente como isômero 4,4 tendo como uma de sua principais aplicações a fabricação de poliuretano elastomérico. A figura 39 abaixo mostra estrutura química do MDI puro e a figura 40 em forma de prepolímero.



**Figura 39** - Estrutura química do MDI puro. Fonte: IONESCU, 2005.

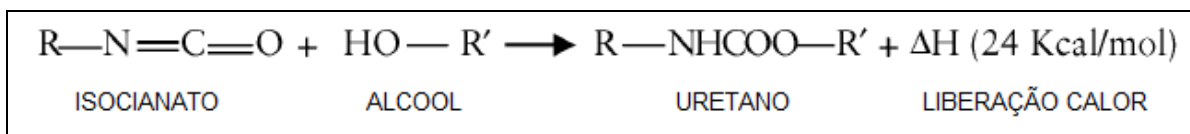


**Figura 40** - Estrutura química em forma de prepólímero. Fonte: IONESCU, 2005.

Na tecnologia dos poliuretanos existem cinco reações principais dos isocianatos com: álcool formando uretano; aminas dando poliuréias; água originando uréia e liberando gás carbônico que é o principal agente de expansão nas espumas de PU; grupos uretano e uréia resultando na formação de ligações cruzadas alofanato e biureto, respectivamente (VILAR, 2002).

- Reação com álcoois;

A reação de polimerização entre um álcool e um isocianato formando o PU é exotérmica e libera cerca de 24 kcal/mol de uretano formado. A reação dos isocianatos com álcoois é uma reação de velocidade moderada, sendo normalmente catalisada por bases, principalmente as aminas terciárias e organometais (VILAR, 2002). A figura 41 mostra essa reação.

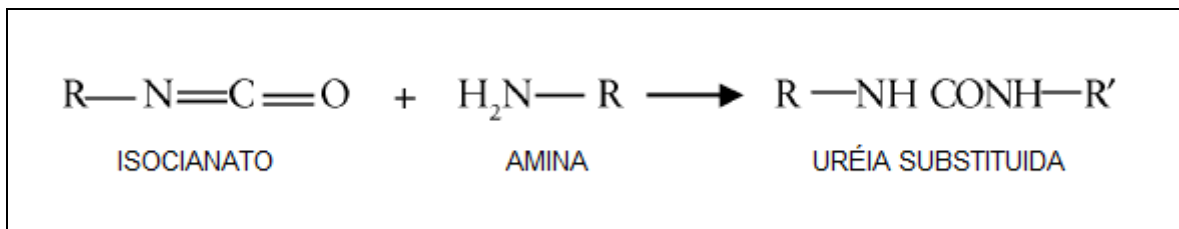


**Figura 41** - Reação do isocianato com álcool. Fonte: IONESCU, 2005.

- Reação com amina;



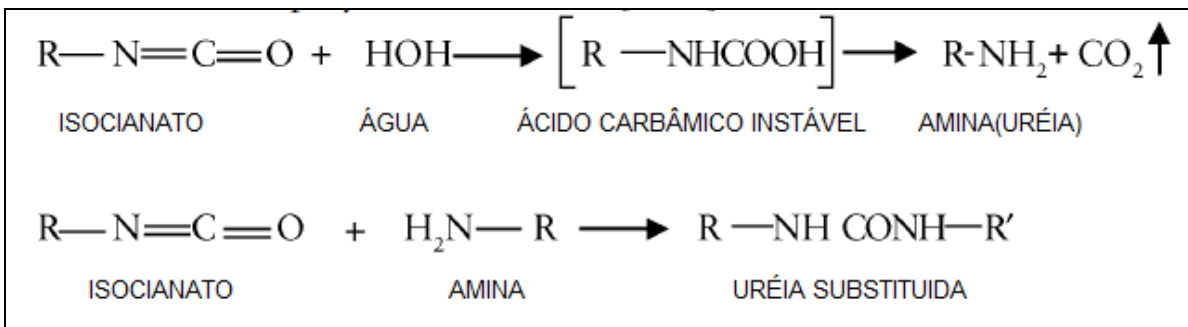
A reação dos isocianatos com aminas, formando poliuréias, é muito rápida e não necessita de catálise. Aminas alifáticas reagem mais rapidamente do que as aminas aromáticas de menor basicidade, desde que não haja impedimento estérico muito significativo. As aminas aromáticas serão tão menos reativas quanto maior a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático. Em adição aos efeitos eletrônicos que influenciam a basicidade do nitrogênio amínico, o efeito estérico é um fator importante. Os substituintes na posição orto, da mesma forma que no caso dos isocianatos retardam fortemente a velocidade de reação (VILAR, 2002). A figura 42 mostra a reação do isocianato com amina.



**Figura 42** - Reação do isocianato com amina. Fonte: IONESCU, 2005.

- Reação com água;

A reação de expansão dos isocianatos com água resulta na formação de uréia e gás carbônico. Esta reação é de extrema importância na fabricação das espumas de PU, onde a difusão do gás carbônico para as bolhas de ar previamente nucleadas causa a expansão da espuma. A reação é bastante exotérmica e desprende cerca de 47 kcal/mol de água. A reação de isocianatos com água é catalisada por aminas terciárias e ocorre em duas etapas. Inicialmente é formado o ácido carbâmico que se decompõe em gás carbônico e na amina correspondente. Esta reage imediatamente com o diisocianato, formando uréia. A figura 43 mostra a reação entre isocianato e água.



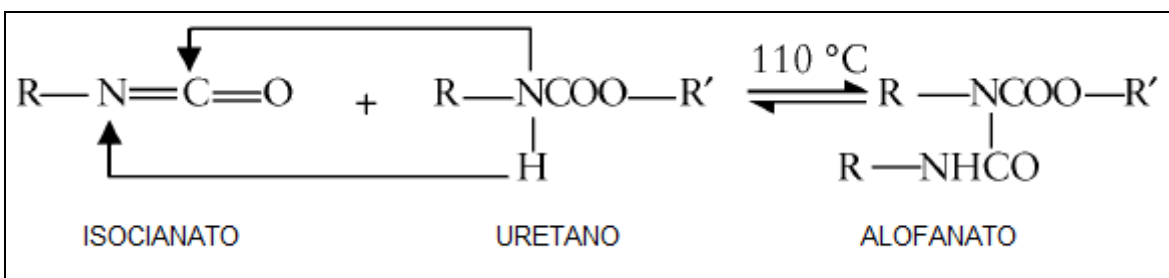
**Figura 43** - Reação do isocianato com água. Fonte: IONESCU, 2005.

- Reação com uretano e ureia;

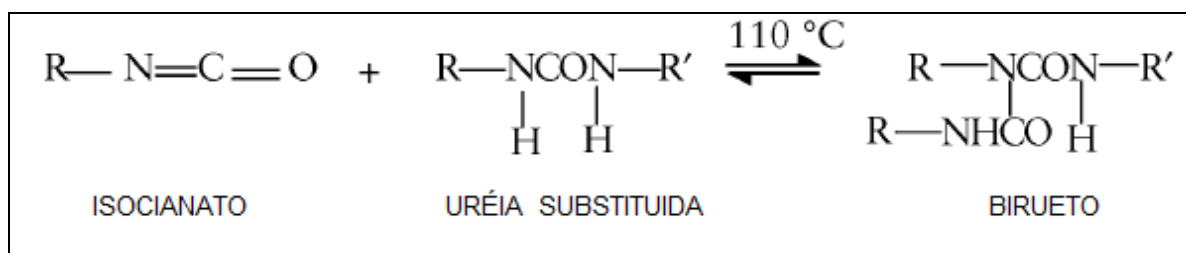
Um alofanato é formado através da reação do isocianato com um uretano, através da reação dos NCO com os hidrogênios do grupo uretano. Os grupos uretanos podem ser considerados compostos com hidrogênio ativo devido à ligação do átomo de hidrogênio com o átomo de nitrogênio.

Estas reações são reversíveis e ocorrem em temperaturas superiores a 110°C, devido ao efeito substitutivo dos grupos carbônicos. Elas ocorrem principalmente na pós-cura dos poliuretanos, onde estes permanecem por longo tempo em temperaturas elevadas, como por exemplo: 22 horas a 70°C, ou dias à temperatura ambiente, dependendo do sistema empregado.

Semelhante à formação do alofanato, ocorre a formação de birueto quando o isocianato reage com uréia. Na química dos poliuretanos é usado um excesso de isocianato na formação dos alofanato e birueto, como fonte suplementar de ligações cruzadas (VILAR, 2002) (IONESCO, 2005). A figura 44 mostra a reação entre isocianato e uretano e a figura 45 mostra a reação entre o isocianato e uréia.



**Figura 44** - Reação do isocianato com uretano. Fonte: IONESCU, 2005.



**Figura 45** - Reação do isocianato com uréia. Fonte: IONESCU, 2005.

### 2.9.6 POLIOL

O termo polioliol abrange uma grande variedade de compostos contendo grupos hidroxilas, capazes de reagir com os isocianatos para formar os poliuretanos (VILAR, 2002). Os polióis são responsáveis pela flexibilidade encontrada nos poliuretanos elastoméricos, que são considerados um copolímero.

A massa molar dos polióis usados na síntese dos poliuretanos varia entre 300 e 10000 g/mol. Na região de baixo peso molecular do polímero (oligômero) o número de grupos hidroxilas/molécula de oligo/polioliol (a funcionalidade de oligo/polioliol) são geralmente na faixa de 2-8 grupos de OH/molécula (PRISCARU, 2011).

O polioliol de baixa funcionalidade tem cerca de 2-3 grupos hidroxilas/mol e o polioliol de elevada funcionalidade possui massa molar de 2000-10000 g/mol, levando a um poliuretano elástico, e por outro lado o oligo-polioliol de baixo peso molecular (300-1000 g/mol), os quais tem elevada funcionalidade tem cerca de 3-8 grupos hidroxilas/mol levam a poliuretanos com ligações cruzadas (termorrígidos) (PRISCARU, 2011).

Quanto mais baixa a massa molar do polioliol, maior será a ocorrência da fase rígida. Existem dois grupos principais de polióis utilizados para fazer poliuretanos moldáveis, poliéteres e poliésteres (CLEMITSON, 2008).

Os polióis poliésteres, no início do desenvolvimento dos poliuretanos, foram os mais utilizados. São fabricados pela reação da policondensação entre um diácido e um diol em excesso. Os diácidos mais utilizados são o ácido adípico e os ftálicos.

Dois dos polióis poliésteres mais utilizados para obtenção de poliuretanos são o 1,4-butano diol e o 1,6-hexano diol.

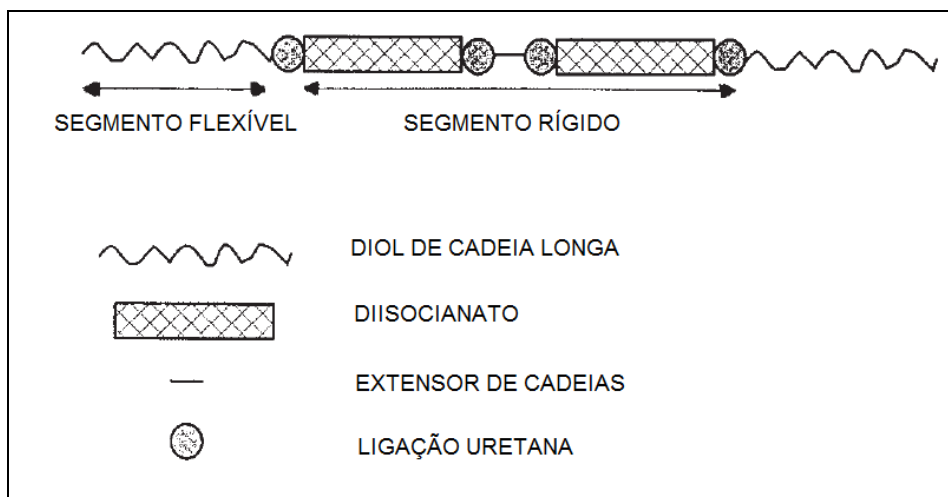
Os poliuretanos baseados em poliésteres apresentam algumas vantagens em relação aos poliuretanos baseados em poliálcool poliéter tais como: resistência aos óleos, solventes, à oxidação, melhor resistência à tensão, ao rasgo, ao corte, à abrasão, adesão e estabilidade dimensional. Porém, em relação aos poliésteres são mais sensíveis à hidrólise e à ação microbiana. Polióis poliésteres aromáticos derivados dos ácidos tereftálico ou isoftálico são empregados em revestimentos e adesivos de alto desempenho e espumas rígidas de poliuretano e diisocianato (VILAR, 2002).

### 2.9.7 POLIURETANO ELASTOMÉRICO

Poliuretanos elastomérico são formados pela reação de três constituintes químicos: um diisocianato (aromático ou alifático), um diol de cadeia longa (ou "macrodiol"), e uma pequena molécula extensor de cadeia diol, uma diamina. Através da proporção molar entre o extensor de cadeia e do poliálcool pode-se obter elastômeros com diferente dureza (PRISCARU, 2011).

O polímero resultante pode ser considerado um copolímero formado por uma sequência de segmentos rígidos e flexíveis, segmento rígido é formado pelo diisocianato e extensor de cadeias e o segmento flexível é formado pelo macrodiol.

O segmento flexível geralmente tem a sua temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente e o segmento rígido frequentemente é uma molécula aromática relativamente rígida com a temperatura de transição vítrea acima da temperatura ambiente (PRISCARU, 2011). A figura 46 mostra um esquema do poliuretano elastomérico.



**Figura 46** – Representação esquemática do poliuretano, que consiste em segmentos flexíveis e rígidos com um extensor de cadeias. Fonte: PRISCARU, 2011.

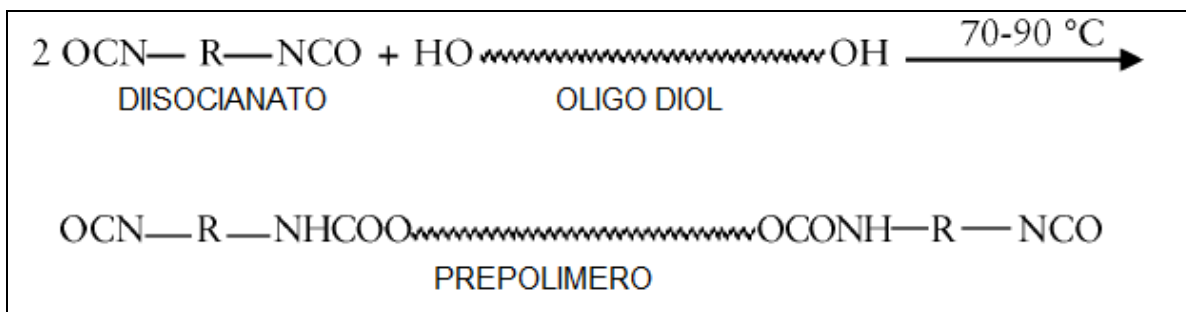
Os segmentos rígidos são construídos a partir de sequências alternadas de extensor de cadeia e diisocianato, enquanto o segmento flexível é proveniente do polioliol. Devido à ligação de hidrogênio, os segmentos rígidos estão associados a domínios rígidos atuando como ligações cruzadas físicas e, como partículas de enchimento no interior da matriz de borracha (PRISCARU, 2011).

No presente trabalho foram utilizados um 4.4 Diisocianato difenilmetano (MDI), um poliéster polioliol (Baytec D20) e como extensor de cadeias 1.4 Butano diol (BDO).

A estrutura do polímero dependerá do método de síntese juntamente com a escolha dos componentes e sua reatividade. Os poliuretanos elastoméricos são obtidos basicamente por dois processos: técnica de prepolímero e processo de uma etapa (PETROVICK e FERGUSON, 1991).

### 2.9.8 MÉTODO DE PREPOLÍMERO

Os pré-polímeros são formados pela reação de um diisocianato com um extensor de cadeias (oligo-polioliol), na razão molar [isocianato] / [grupo OH], de 1/1, na verdade, apenas um grupo de isocianato reage com um grupo hidroxila do polioliol. É obtida então uma estrutura com um grupo NCO livre que é denominada prepolímero. A figura 47 mostra a reação para a obtenção de um prepolímero.



**Figura 47-** Reação para obtenção de um prepolímero. Fonte: IONESCU, 2005.

As moléculas de pré-polímero formadas deverão ter terminação de isocianatos, uma vez que nesse método é usado um excesso de grupos isocianatos. Na técnica de prepolímero o diisocianato e o diol de cadeia longa reagem com o extensor de cadeias para obter um polímero de alta massa molar.

### 2.9.9 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS POLIURETANOS

As propriedades mecânicas dos poliuretanos tem sua origem em sua separação de fases em escala nanométrica proveniente da concorrência entre as fases rígidas e flexíveis. Eles tendem a exibir separação de fase onde as unidades flexíveis, formada pelo macrodiol, conferem ao material comportamento elastomérico e a fase rígida, formado pelo diisocianato e o extensor de cadeias, conferem aos materiais ligações cruzadas físicas (CLEMITSON, 2008).

A separação de fase afeta profundamente as propriedades do polímero. Esse sistema pode ser comparado a uma blenda polimérica com boa adesão entre as fases que são alcançadas através de ligações químicas (ligações uretanas), embora algumas interações secundárias como ligações de hidrogênio são possíveis (PETROVICK e FERGUSON, 1991).

As propriedades das blendas com componentes miscíveis é normalmente a média dos seus componentes. Por outro lado, blendas de polímeros imiscíveis

oferecem algumas propriedades especiais como a combinação das vantagens de cada componente.

O segmento flexível do poliuretano (poliol) contribui com a elevada extensão e recuperação elástica, enquanto que segmento rígido contribui com módulo elevado e resistência do polímero. A separação de fase depende dos parâmetros de solubilidade das fases, sua cristalinidade, temperatura e histórico prévio. Mesmo no caso de boa separação de fase sempre existe camada de interface tendo propriedade transitória intermediária entre as duas fases (PETROVICK e FERGUSON, 1991).

A espessura da camada é a medida do grau de separação de fase, isso pode ser verificado a partir de pequeno ângulo nos raios-X de dispersão, DSC ou Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. Espectroscopia na região do infravermelho também é utilizada para estudo de interação das fases.

O DMA também pode ser usado para estudar a separação das fases, podendo ser estudada não somente através da mudança da temperatura de transição vítrea (Tg), mas também a partir do módulo de armazenamento, que terá um valor intermediário entre as duas fases e depende da quantidade relativa de cada fase.

Os poliuretanos com base poliéster normalmente tem maior separação de fase dos que os que têm base poliéter (PETROVICK e FERGUSON, 1991). A tabela 6 mostra os valores de algumas propriedades mecânicas do elastômero sólido.

**Tabela 6** - Propriedades mecânicas típicas de elastômeros sólidos de PU

Propriedades	MOLDADOS POR VAZAMENTO			TERMOPLÁSTICOS	
	TIPO POLIÉTER		TIPO POLIÉSTER		
Dureza (shore)	A 10-40 A 88-98	A 45-75 D 68-95	A 60-73 A 88-92	A 78- 83 A 93- 98	A 87 -

Tensão de ruptura (MPa)	2-3 26-34	4-30 27-54	27-40 27-44	30-54 27-37	42-54 -
Alongamento (%)	425-1000 200-480	430-700 120-270	550-650 450-600	475- 700 450- 550	600 -
Módulo a 300% (MPa)	0,3-1,5 13,5-29,5	10-75 -	4-11 11-22	9,5-17 11- 20,5	8-10 -
Resistência ao rasgo (kN/m)	3,5 85-134	9-40 -	50-57 98-107	80-94 98-125	77 -
Resiliência (%)	- 40-50	- -	45-50 40-50	50-60 45-50	-

Fonte: VILAR, 2002 .

### 2.9.10 MERCADO

O mercado para os poliuretanos iniciou nos anos 1930, teve um crescimento de 10 milhões de toneladas em 2000, para um consumo mundial da ordem de 13,6 milhões de toneladas em 2005, com previsão de 16 milhões de toneladas, em 2010 conforme mostra a tabela 7.

**Tabela 7** - Demanda mundial de poliuretano

<b>DEMANDA MUNDIAL DE PU POR REGIÃO E POR PRODUTO (1000 T)</b>			
<b>Região</b>	<b>2000</b>	<b>2005</b>	<b>2010</b>
America do Norte	2946	3745	4114
América do Sul	475	470	568



Oriente Médio & África	491	796	1175
Ásia Pacífico	1143	1932	2300
China	1679	2910	4300
Europa Ocidental	2831	3.295	3.626
Europa Oriental	356	602	825
<b>TOTAL</b>	<b>9923</b>	<b>13752</b>	<b>16907</b>
<b>Produto</b>	<b>2000</b>	<b>2005</b>	<b>2010</b>
Espumas flexíveis	3672	4944	5942
Espumas rígidas	2290	3423	4419
Tintas, Adesivos, Selantes e Elastômeros	3485	4792	5877
<b>TOTAL</b>	<b>9923</b>	<b>13752</b>	<b>16907</b>

Fonte: <http://www.poliuretanos.com.br/Cap1/11mercado.htm>.

Entre 2000 e 2005, a taxa média global anual de crescimento foi de 6,7%, com previsão de 4,2%, entre 2005 e 2010. Atualmente, os PU's ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria (VILAR, 2013).

Atualmente, o mercado brasileiro de PU com aproximadamente 300.000 toneladas anuais é cerca de 50% do total latino americano e mais de 70% do Mercosul. Com a instalação no Brasil das fábricas de isocianatos e polióis, na década de 1970, o setor ganhou impulso e evoluiu rapidamente. Em 1980, o setor já consumia 80 mil toneladas de PU's. Quinze anos mais tarde, a demanda dobrou, tornando-o o maior consumidor de PU na América Latina.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 MATERIAIS**

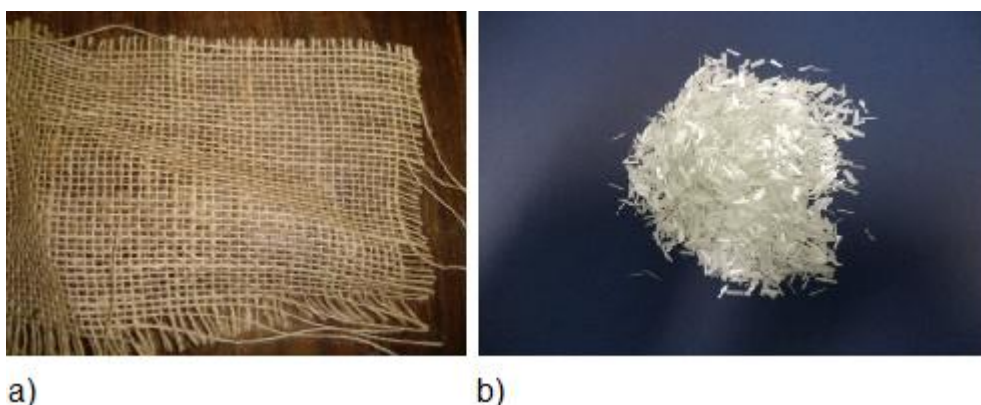
Neste estudo foram utilizadas amostras de poliuretano elastomérico (pu puro) sistema convencional prepolímero MDI/BDO à base de MDI-éster composto por um 4.4 Diisocianato difenilmetano, um poliéster poliol (Baytec D20) e como extensor de cadeias o 1.4 Butanodiol (BDO) fornecidos pela empresa Metso Brasil Indústria e Comercio Ltda.

O tecido bidirecional de juta foi fornecido pela UFSCar, e a composição química da fibra e cada elemento presente na fibra de juta com sua respectiva composição em porcentagem conforme literatura é mostrada na tabela 8. A figura 48 mostra a tela bidirecional de fibra de juta.

**Tabela 8** - Composição química da fibra de juta.

ELEMENTOS	PORCENTAGEM (%)
CELULOSE	61-71
HEMICELULOSE	14-20
LIGNINA	12-13
CERAS E OUTRAS SUBSTÂNCIAS	0,5

Fonte: Faruk, (2012)



**Figura 48** - a)Tela bidirecional de fibra de juta, b) fibra de vidro picada.  
Fonte: próprio autor.

As fibras de vidro foram fornecidas pela UFSCar, elas foram picadas com 5mm de comprimento. A fibra de vidro foi utilizada para fabricar o compósito na proporção de 30% de vidro para 70% de poliuretano.

Os moldes para vazar e cortar os corpos de prova (CP) foram usinados em máquina CNC, conforma normas ASTM D638-02 (ensaio de tração), ASTM D5418-01 (ensaio de flexão). A figura 49 mostra o punção usado para cortar corpo de prova (CP) de tração, a figura 50 mostra o molde usado para vazar 5 corpos de provas para ensaio de tração, a figura 51 mostra o punção usado para cortar CP para ensaio de flexão, a figura 52 mostra o molde usado para vazar CP para ensaio de flexão e a figura 53 mostra o molde usado para cortar CP dos compósitos em placas.



**Figura 49** - Punção norma ASTM D638-02.

Fonte: próprio autor.



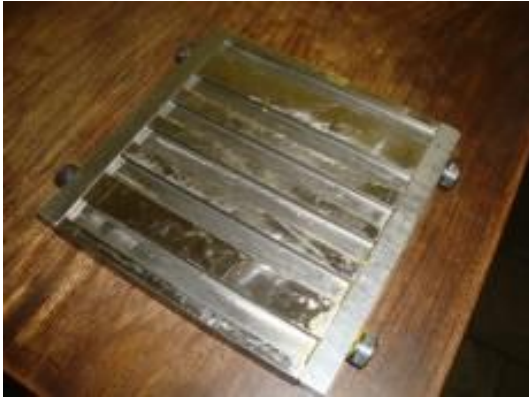
**Figura 50** - Molde norma ASTM D638-02

Fonte: próprio autor



**Figura 51**- Punção norma ASTM D5418-01

Fonte: próprio autor.



**Figura 52** - Molde norma ASTM D5418-01

Fonte: próprio autor.



**Figura 53** - Molde para vaziar corpo de prova do compósito em placas.

Fonte: próprio autor.

Foram estudados o poliuretano puro, compósito de poliuretano reforçado com fibra de vidro numa proporção de 70 partes de poliuretano para 30 partes de fibra de vidro picada e compósito de poliuretano reforçado com fibra de juta em tecido bidirecional em uma única camada.

### 3.1.1 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

O material foi vazado por gravitação em molde aberto na empresa Metso em mesa aquecida a 100°C com temperatura controlada. O sistema prepolímero foi

sintetizado em um misturador automático de poliuretano da Baulé nas seguintes condições: MDI, 45°C a 9,5 bar; BDO, 45°C a 5,7 bar e D20, 69°C a 11,2 bar.

Os compósitos foram preparados em moldes abertos, e a resina de poliuretano elastomérico foi fornecida pela empresa Metso Brasil Indústria e Comercio Ltda. Foi utilizada a mesma estrutura usada pela empresa para fabricar seu produtos de PU, porém preservados os segredos industriais. Desta forma, a matriz poliuretana será chamada poliuretano puro.

Os corpos de provas foram vazados em molde usinado em Centro de usinagem, eles foram preaquecidos por 3 horas à 100°C, na mesma estufa utilizada pela empresa, em mesa com temperatura controlada em 100°C, aguardado o tempo de gel e depois levado a estufa com temperatura de 100°C por 3 horas. Conforme mostra figura 54 e 55.



**Figura 54** - Molde com a fibra de juta.  
Fonte: próprio autor.



**Figura 55** - Vista lateral do compósito.  
Fonte: próprio autor.

A fibra de juta foi utilizada em forma de tecido bidirecional, seca por 3 horas em estufa à 100°C.

Os corpos de prova de PU puro foram moldados no formato, porém os compósitos tiveram que ser cortados por um punção (fotos 49 e 51) para obterem o formato para realização do ensaio conforme norma.

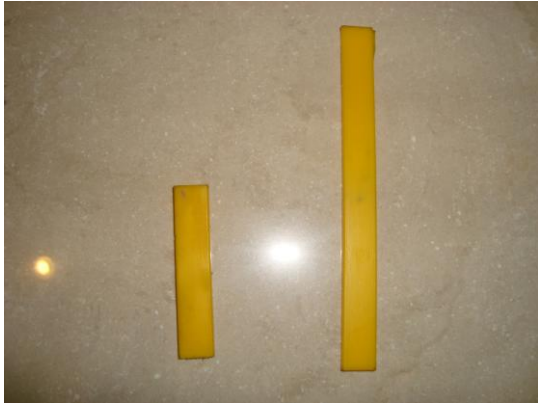
### 3.1.2 CORPO DE PROVA PARA ENSAIO DE FLEXÃO NO DMA

As dimensões do corpo de prova para ensaio de flexão foram: 60 mm comprimento x 12,7 mm de largura e 3.2 mm de espessura (figura 56), conforme norma ASTM D5418-01.

Os corpos de prova de poliuretano puro para ensaio de flexão foram vazados no molde conforme figura 52 e depois cortados ao meio para fornecer dois corpos de prova conforme a figura 57, e os corpos de prova do compósito foram vazados no molde conforme figura 54 e 55 e depois cortados com o punção conforme figura 51. A figura 58 mostra a seção transversal de um corpo de prova do compósito.



**Figura 56** - Dimensão do corpo de prova  
Fonte: próprio autor



**Figura 57** - Corpo de prova PU puro  
Fonte: próprio autor.



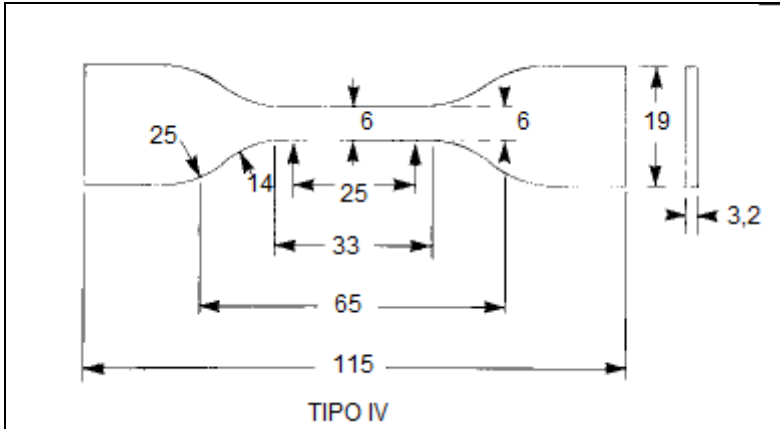
**Figura 58** - Fibra no interior da matriz.  
Fonte: próprio autor.

### 3.1.3 CORPO DE PROVA PARA ENSAIO DE TRAÇÃO

Os corpos de prova para ensaio de tração do poliuretano puro foram vazados diretamente no molde conforme a figura 50, os corpos de prova do compósito foram vazados no molde conforme figura 54, e depois cortados com punção conforme figura 49.

As dimensões do corpo de prova para ensaio de tração foram conforme figura 59. A figura 60 mostra um corpo de prova de poliuretano puro, e as figuras 61 e 62 do compósito.

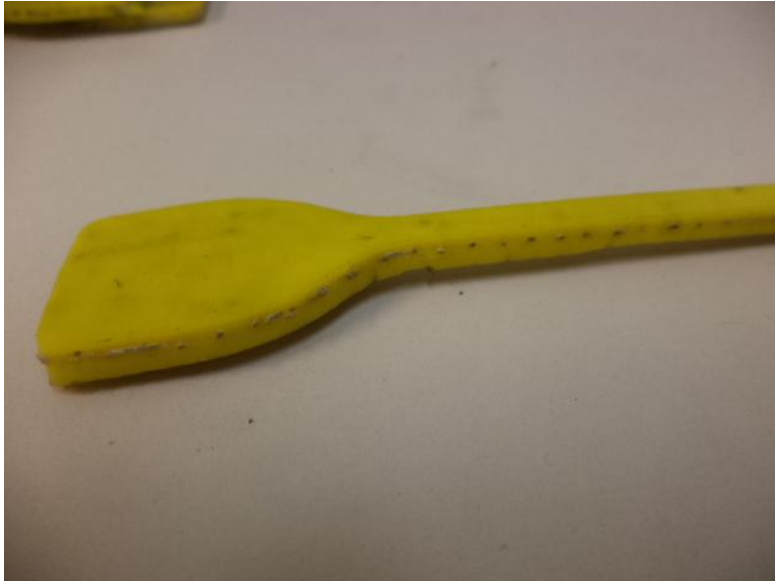




**Figura 59-** Corpo de prova para ensaio de tração tipo IV.  
 Fonte: ASTM D5023-01



**Figura 60 -** CP PU puro ensaio tração  
 Fonte: próprio autor.



**Figura 61** - Corpo de prova do compósito de fibra de juta para ensaio tração  
Fonte: próprio autor.



**Figura 62** - Corpo de prova do compósito de fibra de juta para ensaio tração  
Fonte: próprio autor.

#### 3.1.4 DENSIDADE DOS MATERIAIS

A densidade dos materiais foi obtida medindo as arestas dos corpos sólidos (comprimento x largura x altura) para encontrar o volume das amostras de cada tipo

de material, poliuretano puro, compósito de fibra de juta e compósito de fibra de vidro. As amostras em formato de placas foram medidas com paquímetro digital e depois pesada numa balança analítica da marca Shimadzu, modelo AVY 220, de precisão 0,0001g, em temperatura ambiente.

Após a determinação do volume e da massa das amostras, foi calculada sua densidade conforme equação:

$$\rho = \frac{M}{V}$$

Onde  $\rho$  é a densidade

M é a massa da amostra (g)

V é o volume da amostra (cm<sup>3</sup>).

## 3.2 ENSAIOS MECÂNICOS

As propriedades mecânicas correspondem às propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, que são manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis ou irreversíveis e resistirem à fratura. Essas características fundamentais dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam diversas dependências tensão-deformação (SALGUEIRO, 2001).

### 3.2.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração tem por objetivo determinar as propriedades mecânicas associadas a esse tipo de sollicitação mecânica. A metodologia utilizada para realizar os ensaios de tração foi o da norma ASTM D638.

O ensaio de tração foi realizado utilizando o método universal para polímero sem extensômetro. Para o ensaio foi utilizada a máquina Emic DL30000N, mostrada na figura 63, localizada em Laboratório da UFSCar/Campus Sorocaba, acoplada a sistema de coleta de dados Tesc versão 3.04®, mediante as seguintes condições: velocidade de ensaio de  $5,0 \text{ mm min}^{-1}$  com uma célula de carga de 113,4 Kgf em temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados em 5 corpos de prova de cada amostra. As figuras 65 a 67 mostram os ensaios em algumas amostras.



**Figura 63** - EMIC DL30000N.

Fonte: próprio autor.



**Figura 64** - Amostra em ensaio de tração

Fonte: próprio autor.



**Figura 65** - Amostra em ensaio de tração

Fonte: próprio autor.



**Figura 66** - Início da ruptura na amostra (seta).

Fonte: próprio autor.

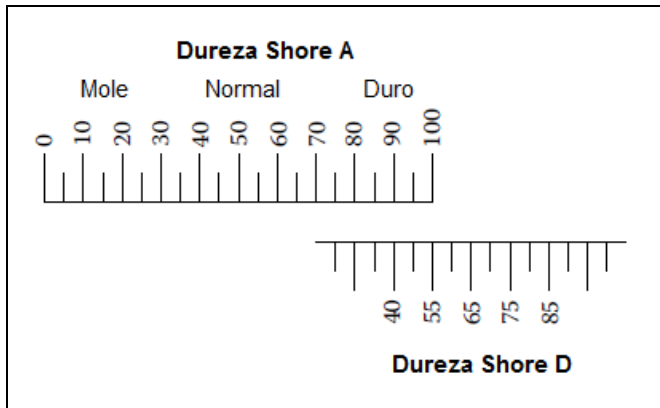
### 3.2.2 ENSAIO DE DUREZA

A dureza de um elastômero pode ser obtida pelo método de penetração através do uso de um durômetro, instrumento que consiste basicamente em um mostrador (digital ou analógico) com uma haste com uma ponta dura arredondada em uma de suas extremidades, e na outra uma mola. Quando a ponta arredondada é pressionada contra o material o movimento da mola é medido, e exibido no mostrador. A figura 67 mostra o durômetro de escala Shore A utilizado, que pertence à empresa Metso, onde foi realizado o ensaio.



**Figura 67** - Durômetro para medida na escala Shore A.  
Fonte: próprio autor.

O valor medido é lido em uma escala que vai de 0 (muito mole) à 100 (muito duro). As duas escalas de dureza mais usadas para elastômeros são a Shore A e Shore D. A dureza é uma medida de rigidez, que é uma relação entre tensão/deformação (CLEMITSON, 2008). As medições de dureza foram realizadas de acordo com a norma ASTM D2240, a figura 68 mostra a relação entre a escala Shore A e D.



**Figura 68** - Relação entre a escala Shore A e Shore D.

Fonte: adaptado de CLEMITSON, 2008.

### 3.2.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

As análises dinâmico-mecânica (DMA) foram realizados com o objetivo de estudar as propriedades viscoelásticas do poliuretano e do compósito e a temperatura de transição vítrea desses materiais.

Os ensaios foram realizados no equipamento da TA Instruments modelo Q800 localizado no Laboratório de Materiais da UFSCar-Sorocaba. Os experimentos foram executados no modo de sollicitação mecânica de flexão em garras de fixação (dualcantilever) com varredura de temperatura de 30 a 140 °C a uma razão de aquecimento de 3 °C/min com frequência de 1 Hz e deformação de 1%.

O módulo de armazenamento ( $E'$ , correspondente à resposta elástica à deformação) foi avaliado de 30 a 140 °C e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) através do máximo do pico de  $\tan \delta$  (razão módulo de perda/módulo de armazenamento correspondente à ocorrência de transições de mobilidade molecular). A metodologia utilizada para realizar os ensaios de tração foi o da norma ASTM D5023. As figuras 70, 71, 72, 73 e 74 mostram os ensaios realizados.

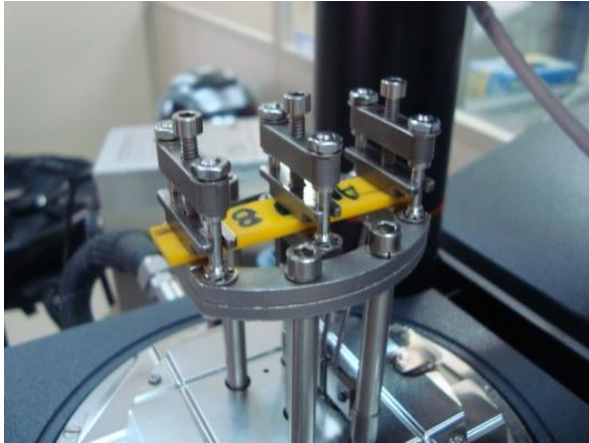


**Figura 69** - DMA Q800.  
Fonte: próprio autor.



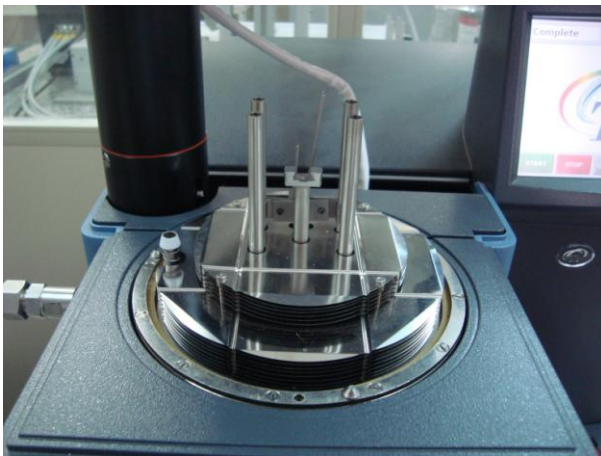
**Figura 70** - Amostra de PU puro  
Fonte: próprio autor





**Figura 71** - Amostra na garra dualcantilever

Fonte: próprio autor



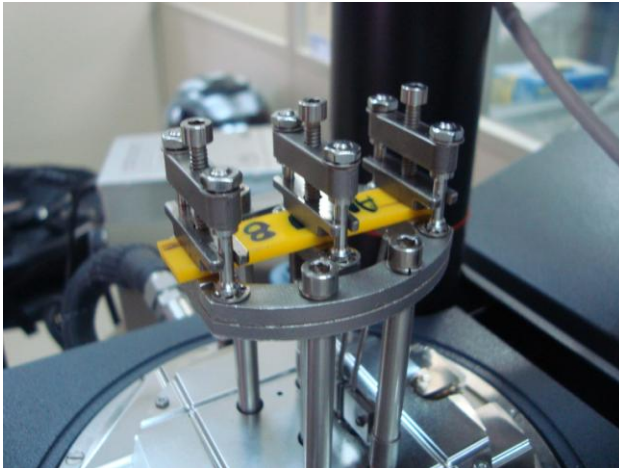
**Figura 72** - Suporte para fixar garras

Fonte: próprio autor



**Figura 73** - Colocação da amostra na garra

Fonte: próprio autor



**Figura 74** - Amostra fixada na garra dualcantilever.

Fonte: próprio autor.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

As amostras de poliuretano puro e compósito foram caracterizados pelo método de pastilha de KBr para obter os espectros na região do de infravermelho. Foram moídos na proporção de 1 parte de amostra para 10 partes de brometo de potássio (KBr). Após a maceração e a homogeneização das amostras, as mesmas foram prensadas para obter as pastilhas. Para estas análises, foi utilizado um aparelho NICOLET IR 200®. Empregou-se 15 varreduras e frequência de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

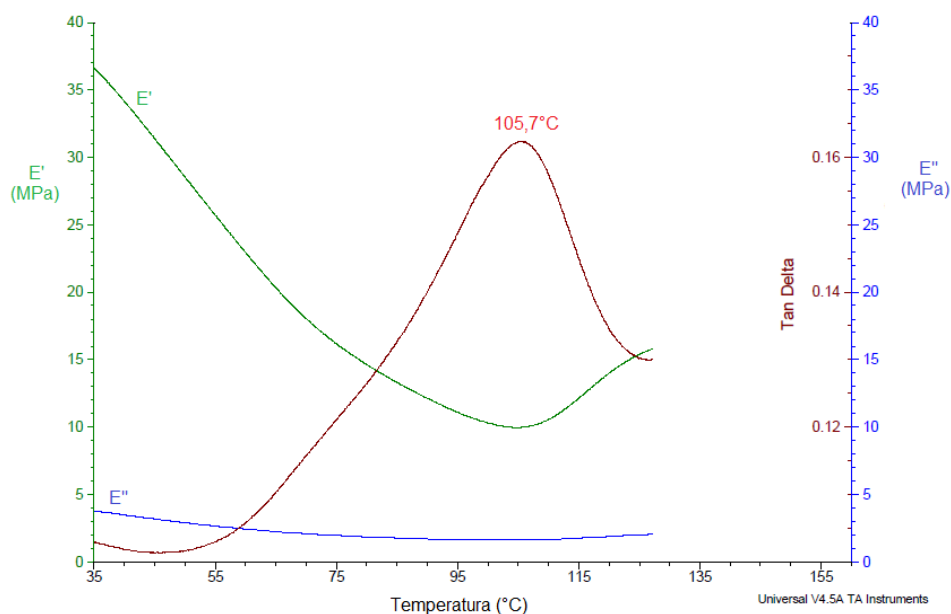
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICA

A técnica do DMA é utilizada para obter curvas dos módulos de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e amortecimento mecânico ( $T_g$ ) em função da temperatura em um material polimérico quando ele é solicitado à uma oscilação dinâmica. O conhecimento da temperatura de transição vítrea é muito importante para determinar a temperatura de trabalho do polímero.

#### 4.1.1 POLIURETANO PURO

A figura 75 mostra as curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e Amortecimento ( $Tan Delta$  ( $T_g$ )) no poliuretano puro.

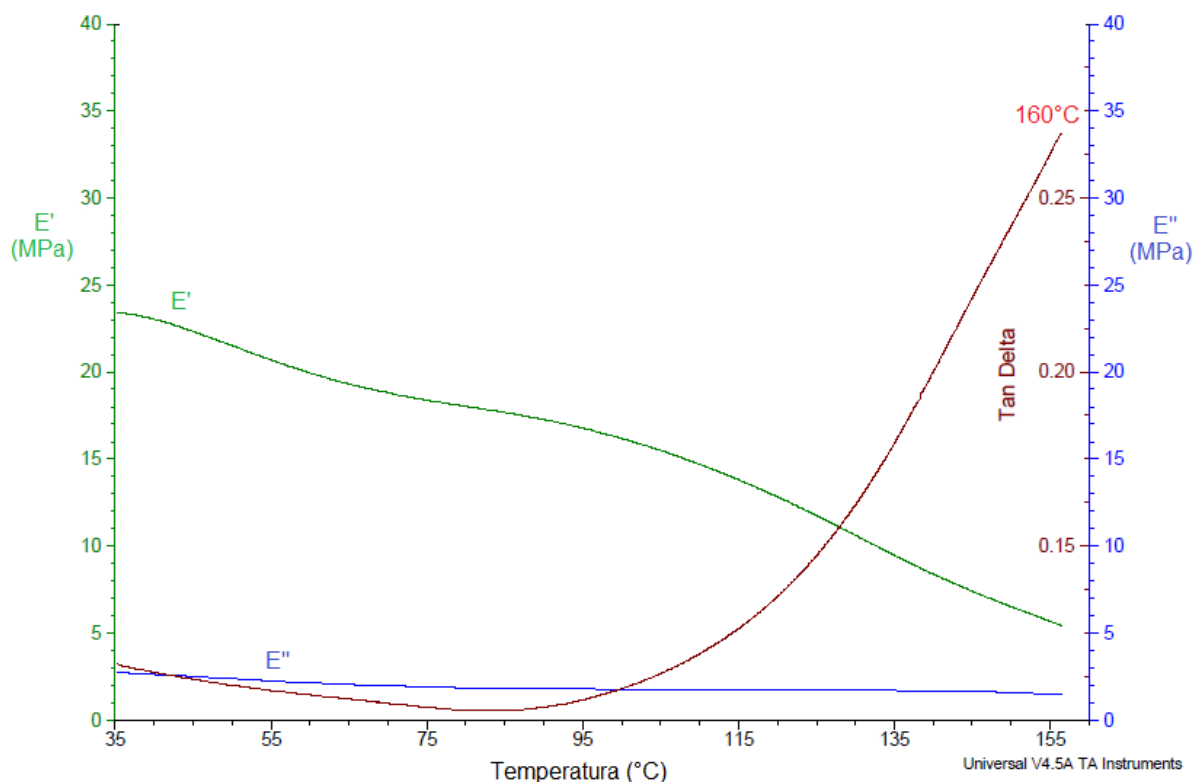


**Figura 75** - Curvas de módulo de armazenamento, de perda e amortecimento versus temperatura no poliuretano puro.  
Fonte: próprio autor.

De um modo geral o poliuretano puro apresentou uma diminuição brusca do módulo de armazenamento mostrando a grande influência que a temperatura tem nas propriedades em materiais poliméricos, limitando assim o uso do poliuretano em temperaturas elevadas. O valor do módulo de armazenamento foi de 36 MPa à 35°C e também foi observado que à uma temperatura de 60°C, o módulo de armazenamento reduziu de 36 para 22 MPa. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) medida foi de 105,71°C.

#### 4.1.2 POLIURETANO REFORÇADO COM FIBRA DE JUTA

A figura 76 mostra a curva dos módulos de armazenamento, perda e  $\tan \delta$  no compósito com fibra e juta.



**Figura 76** - Curvas de módulo de armazenamento, de perda e amortecimento versus temperatura no poliuretano reforçado com fibra de juta.  
Fonte: próprio autor.

O compósito apresentou as curvas dos módulos bem diferente do poliuretano puro, o valor de  $E'$  à 35°C foi de 23 MPa. O valor do módulo de armazenamento foi de 23 MPa à 35°C e também foi observado que à uma temperatura de 100°C, o módulo de armazenamento reduziu de 23 para 13,8 MPa. Não foi percebida a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), devido ao fato de o tecido de fibra de juta dificultar o escorregamento das cadeias poliméricas do poliuretano.

O reforço com fibra de juta alterou a curva de módulo de armazenamento ( $E'$ ), e perda ( $E''$ ) conforme pode ser verificado na tabela 9.

**Tabela 9** - Valores das curvas dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ )

Temperatura (°C)	MÓDULO $E'$ (MPa)		MÓDULO $E''$ (MPa)	
	PU puro	Compósito	PU puro	Compósito
35	36	23	3,8	3,1
60	23	20	2,4	2,2
100	10,8	13,8	1,6	1,8

Fonte: próprio autor

Os dados da tabela 9 mostram que o poliuretano reforçado com tecido bidirecional de fibra de juta tiveram as curvas dos módulos reduzidos num primeiro momento, em temperaturas mais baixas, porém ao elevar à temperatura a queda foi menos acentuada que no poliuretano puro, devido às restrições de movimento das cadeias impostas pelo tecido bidirecional do compósito.

Esse impedimento do escorregamento das cadeias conferido pelo reforço proporcionou um comportamento inverso a 100°C, enquanto à temperatura de 35°C o poliuretano puro apresentou um módulo maior, a 100°C foi o compósito com fibra de juta que apresentou um módulo 28% maior.

Como resultado nos ensaios de DMA foi observado que o PU puro teve  $T_g$  de aproximadamente 105,7°C, ao passo que no compósito a temperatura foi elevada até 160°C e a  $T_g$  não foi atingida ( $T_g > 160^\circ\text{C}$ ), isto ocorreu devido às fibras de juta impedir o escorregamento das cadeias polimérica do PU, possibilitando o uso do

compósito estudado em temperaturas mais elevadas que o poliuretano puro. Esse resultado confirma o que é relatado na literatura.

O compósito de fibra de juta com matriz poliéster tem módulo de flexão superior ao reforçado com fibra de vidro, podendo ser usado em uma temperatura de trabalho até 100°C sem o compósito perder suas propriedades dinâmicas. (DASH et al,1999).

#### 4.1.3 ENSAIO DE FLUÊNCIA-RECUPERAÇÃO (CREEP-RECOVERY)

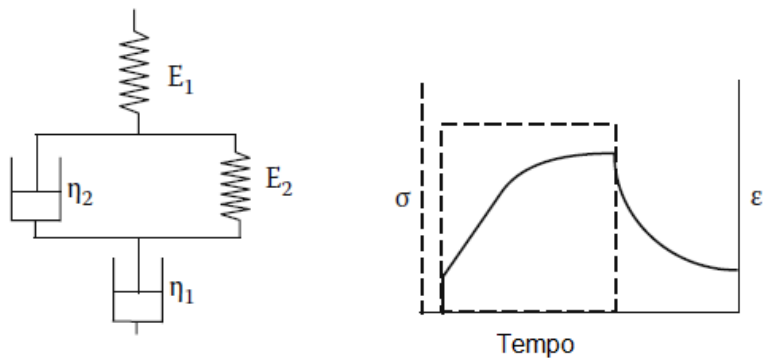
O DMA é particularmente muito útil para investigar materiais poliméricos, que, devido a sua natureza viscoelástica, exibe um comportamento onde suas propriedades mecânicas são influenciadas pelo tempo, frequência e temperatura.

O DMA mede a rigidez e a energia de dissipação quando uma tensão periódica é aplicada sobre esses materiais. O ensaio de fluência, no entanto, é um ensaio estático e não dinâmico, uma vez que, nesse ensaio se aplica ao material uma tensão ou deformação constante.

Ensaio de fluência consiste em aplicar uma tensão sobre uma amostra e medir (observar) a mudança da deformação no tempo, (MENARD, 2008). Ensaio de recuperação consiste em observar a relaxação do material após a tensão aplicada ser removida, os testes podem ser realizados separados, porém é muito mais útil quando realizados juntos (MENARD, 2008).

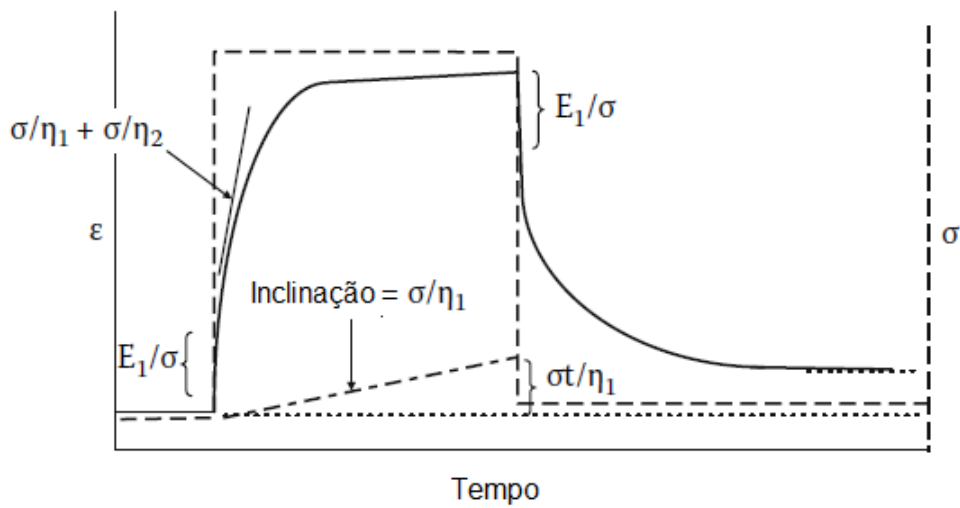
##### 4.1.3.1 MODELO MECÂNICO

O comportamento viscoelástico dos polímeros é representado por um sistema de mola elástica e êmbolo viscoso (pistão) em modelos como o de Maxwell, Voight e variações (RUDIN, 1982; KREVELEN, 1990). Segundo Menard (2008) o melhor modelo mecânico para descrever o comportamento em fluência é o modelo de quatro-elementos mostrado nas figuras 77, 78 e 79.

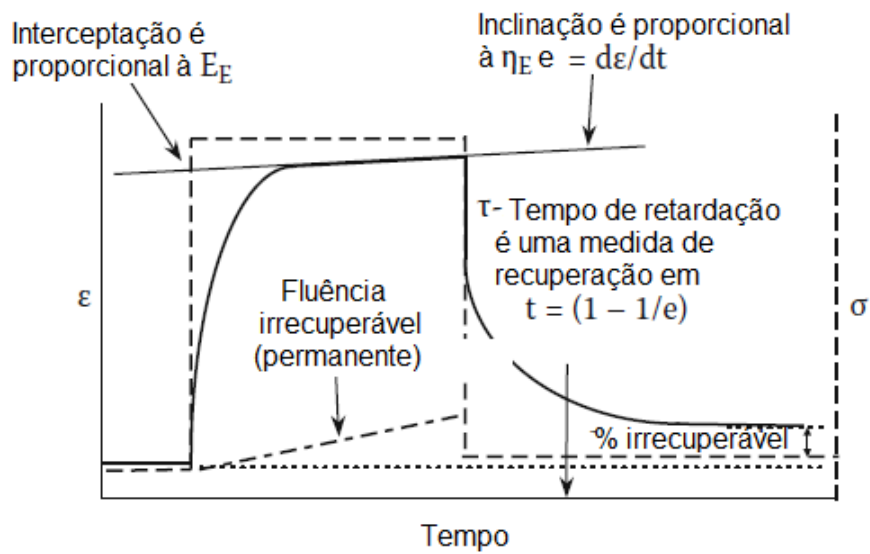


Modelo quatro-elemento

**Figura 77** - Esquema do modelo mecânico quatro-elemento.  
 Fonte: Adaptado de MENARD, 2008.



**Figura 78** - Partes correspondentes ao modelo quatro-elemento.  
 Fonte: Adaptado de MENARD, 2008.



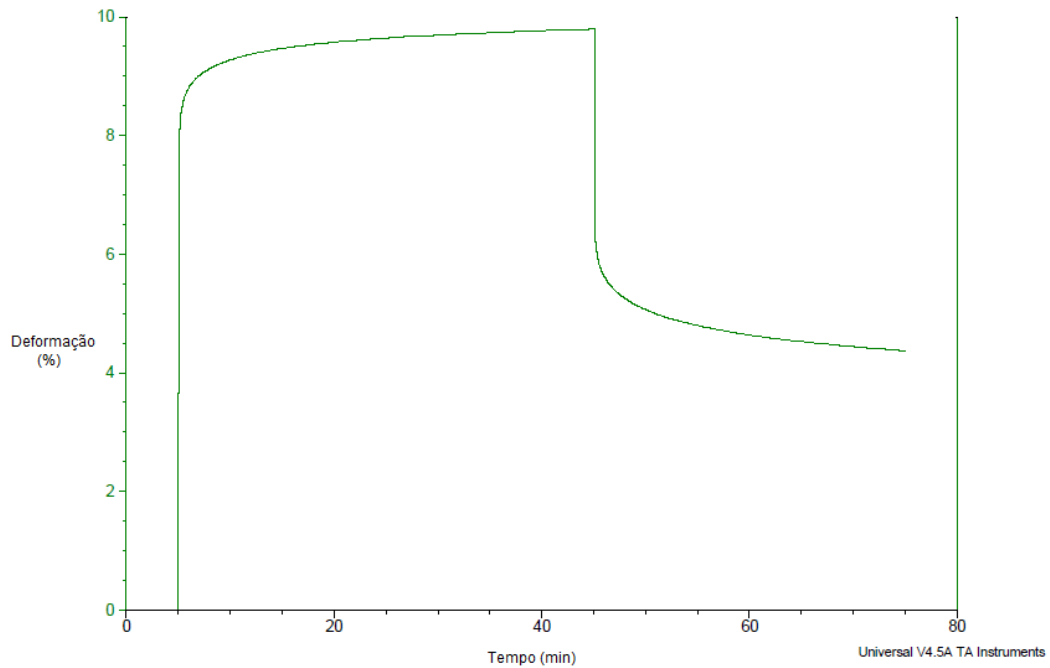
**Figura 79** - Valores mais comuns encontrados.  
 Fonte: Adaptado de MENARD, 2008.

O ensaio de fluência-recuperação foi realizado em amostra de poliuretano puro e compósito no modo de flexão com garra dual cantilever, aplicando uma tensão de 2 MPa e 1 MPa por 40 minutos e com um tempo de recuperação de 40 minutos à temperatura de 35°C.

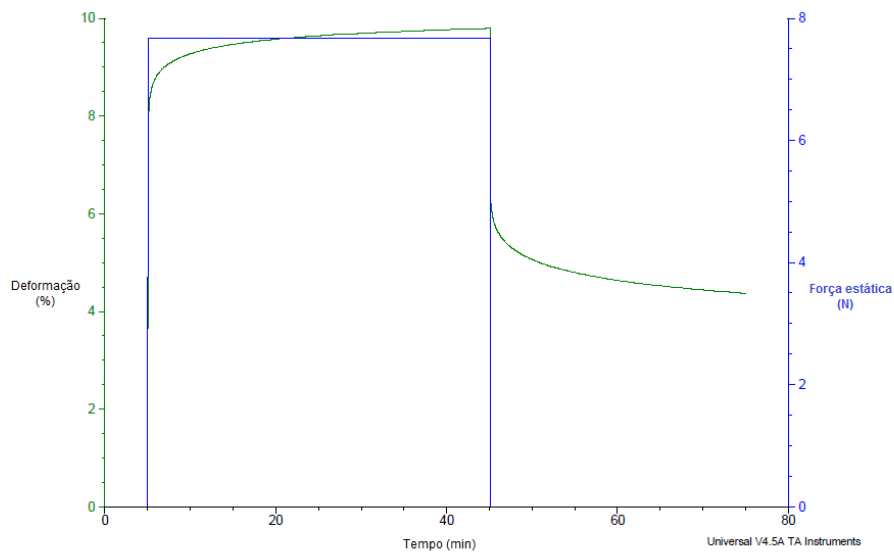


#### 4.1.3.2 POLIURETANO PURO

A figura 80 mostra a curva de fluência-recuperação do poliuretano puro e a figura 81 mostra a força estática aplicada na amostra.



**Figura 80** - Curva de deformação do poliuretano puro em fluência-recuperação. Fonte: próprio autor.



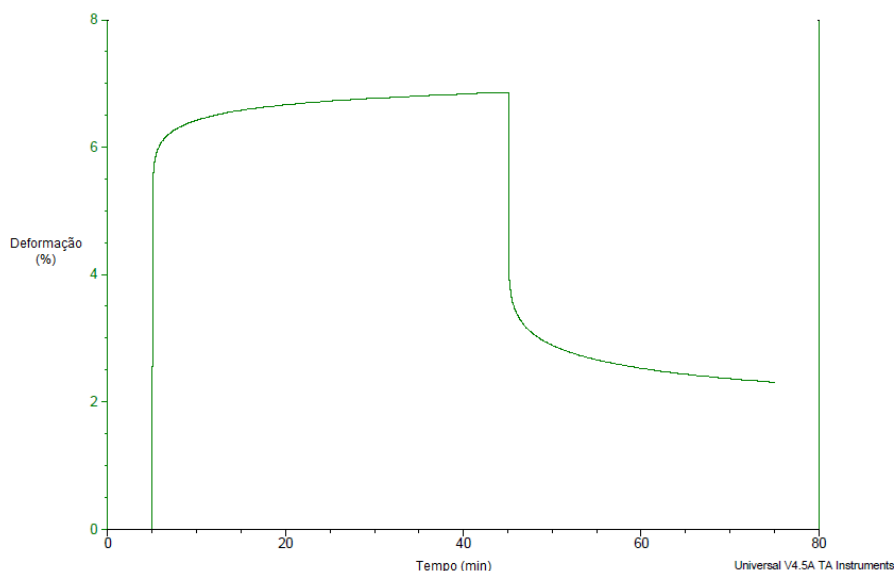
**Figura 81** - Curva de deformação com a relação da força estática x deformação resultante na amostra. Fonte: próprio autor.

Quando a tensão é aplicada há uma deformação inicial, (até 8%), depois o material entra numa zona de transição (de 8 a 9,5%) alcançando após isso uma região de equilíbrio com uma taxa constante de deformação (de 9,5 a 9,9%) entrando então depois na zona de recuperação quando a tensão é removida.

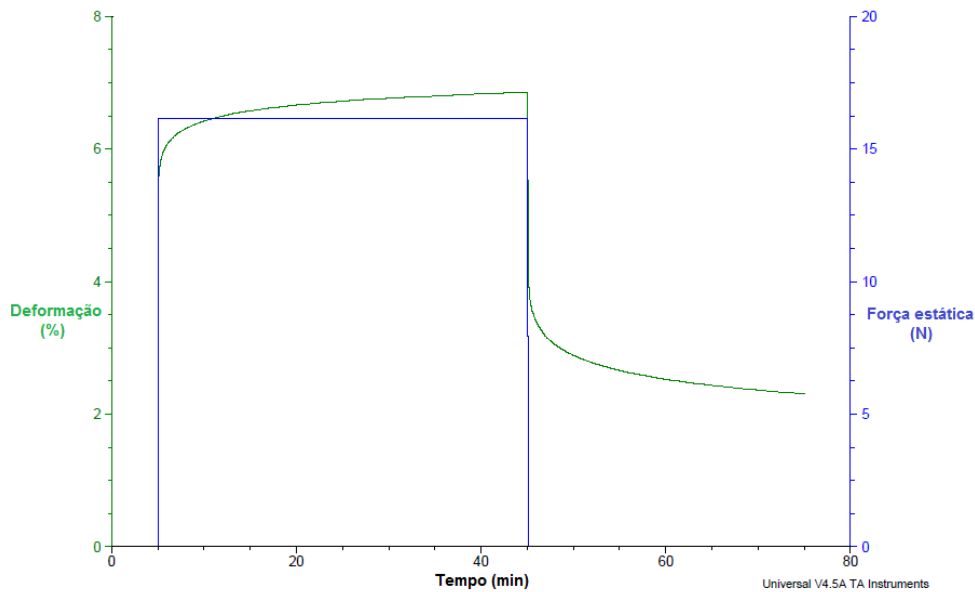
O comportamento viscoelástico do material é observado na diferença entre a força aplicada e na deformação resultante. As curvas obtidas estão em acordo com o descrito pela literatura, mostrando as partes do modelo quatro-elemento descrita por Menard, 2008.

#### 4.1.3.3 POLIURETANO REFORÇADO COM FIBRA DE JUTA

A figura 82 mostra a curva de fluência-recuperação do compósito e a figura 83 mostra a força aplicada na amostra.



**Figura 82** - Curva de relaxação do compósito de fibra de juta em fluência.  
Fonte: próprio autor.



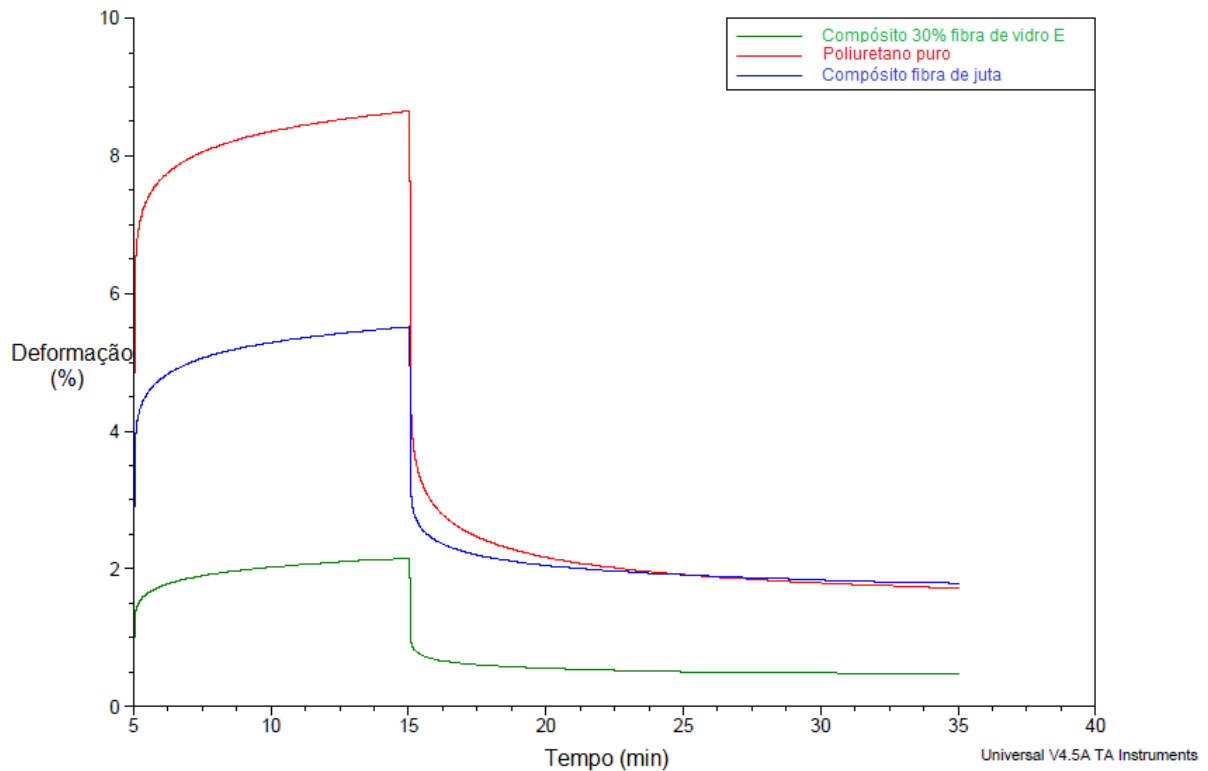
**Figura 83** - Curva de deformação com a relação da força estática x deformação resultante na amostra no compósito de fibra de juta.  
Fonte: próprio autor.

Quando a tensão é aplicada há uma deformação inicial, (até 5,8%), depois o material entra numa zona de transição (de 5,8 a 6,5%) alcançando após isso uma região de equilíbrio com uma taxa constante de deformação (de 6,5 a 6,9%) entrando então depois na zona de recuperação após a tensão ser removida. O comportamento viscoelástico do material é observado na diferença entre a força aplicada e na deformação resultante. As curvas obtidas estão em acordo com o descrito pela literatura, mostrando as partes do modelo quatro-elemento descrito por Menard, (2008).

O compósito de fibra de juta apresentou uma ligeira redução na deformação em fluência em ensaio de flexão, 5,80% no compósito enquanto o Pu puro apresentou 8,0%.

Foi realizada também uma comparação entre o compósito de fibra de juta, poliuretano puro e um compósito com 30% de fibra de vidro. Foi aplicada uma tensão de 2 MPa por 10 minutos e após removido a tensão foi observado a recuperação de 20 minutos em cada uma das amostras, como mostra a figura 84. A deformação diminui, como esperado a partir da adição de um reforço rígido em uma

matriz viscoelástica. Sendo maior a redução na fibra de vidro e intermediária na fibra de juta.



**Figura 84** - Comparação ensaio de fluência no modo de flexão entre PU puro, compósitos com tecido de juta e fibra de vidro (30%).

Fonte: próprio autor.

## 4.2 DENSIDADE

A densidade é definida como quantidade de massa em uma unidade de volume, é uma propriedade específica. Ela é muito importante nos compósitos, pois quando o reforço tem menor densidade que a matriz a densidade do compósito é reduzida, aumentando o módulo específico e trazendo benefícios no peso total do produto e às vezes a otimização na relação peso x resistência.

Os valores de densidade encontrados são mostrados na tabela 10.

**Tabela 10** - Valores da densidade aparente encontrados

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio padrão ( $\sigma$ )
Poliuretano puro	1,2300	1,1612	1,1913	1,194 ± 0,001	0,0282
Compósito fibra de juta	1,1269	1,2002	1,1635	1,164 ± 0,001	0,0299
Compósito fibra de vidro	1,2770	1,2513	1,2816	1,270 ± 0,001	0,0133

Fonte: próprio autor.

Os valores de densidade encontrados nas medições mostraram que a inclusão de reforço nos materiais alterou os valores encontrados no material sem reforço. O valor de densidade encontrado para o poliuretano elastomérico está de acordo com o valor encontrado na ficha técnica do produto que é de 1,21 g/cm<sup>3</sup>.

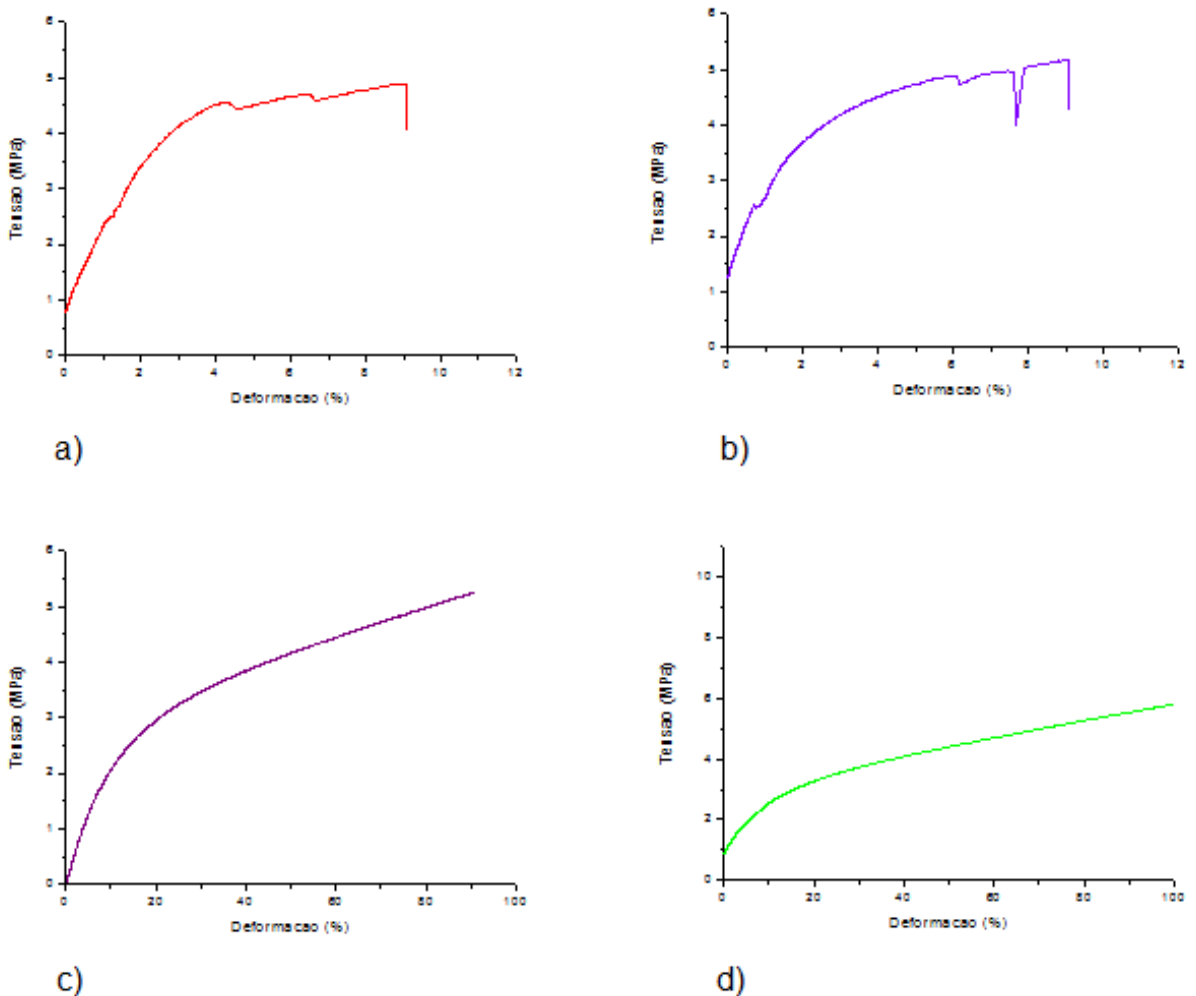
Os valores mostraram uma variação no compósito com a fibra de juta isso ocorreu devido a uma das grandes dificuldades em se trabalhar com as fibras naturais, a falta de homogeneidade em suas dimensões, o que conseqüentemente causa uma variação na densidade, como pode ser observada na tabela 10.

Os valores encontrados no poliuretano apresentaram uma diferença devido ao processo de vazamento do material, ser por gravidade, e a mistura do material embora realizada em máquina apropriada não proporcione um bom nível de repetibilidade na qualidade da mistura.

O compósito de fibra de vidro apresentou uma pequena variação nos valores e um ligeiro acréscimo em relação ao poliuretano, isso ocorreu devido à densidade da fibra de vidro E (2,5 g/cm<sup>3</sup>) ser maior que o poliuretano estudado (ROMANZINI *et al*, 2012) e conforme pode ser verificado na Tabela 4 (no item da fundamentação teórica).

### 4.3 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado com cinco amostras de cada compósito e cinco amostras de poliuretano puro, a figura 83 mostra o gráfico do resultado de duas amostras de poliuretano puro e duas de compósito. A figura 85 mostra os gráficos obtidos nos ensaios; a) e b) são do material compósito de fibra de juta e c) e d) são do poliuretano.



**Figura 85** – a) gráfico do compósito fibra de juta; b) gráfico do compósito de fibra de juta; c) e d) gráfico do poliuretano.

Fonte: próprio autor.

O resultado mostrou que o reforço de fibra de juta em forma de tecido bidirecional, reduz drasticamente o alongamento do poliuretano, uma vez que as fibras de juta têm no máximo 1,9% de alongamento até a ruptura conforme é verificado na literatura. O compósito teve o comportamento de um material menos dúctil no ensaio de tração, quando comparado ao poliuretano puro. O poliuretano puro apresentou alongamento de mais de 500%, típico dos elastômeros. O valores encontrados é mostrado na tabela 11.

**Tabela 11** - Valores dos dados do ensaio de tração

	Amostra a	Amostra b	Amostra c	Amostra d
Alongamento ( $\epsilon$ )	35 %	38 %	535 %	530 %
Módulo de Elasticidade (E)	104,02 MPa	122,37 MPa	16,81MPa	10,61 MPa
Tensão de Escoamento ( $\sigma_e$ )	81,49 N	76,55 N	27,84 N	48,75 N
Tensão Máxima ( $\sigma_{max}$ )	4,89 MPa	4,98 MPa	5,26 MPa	9,87 MPa

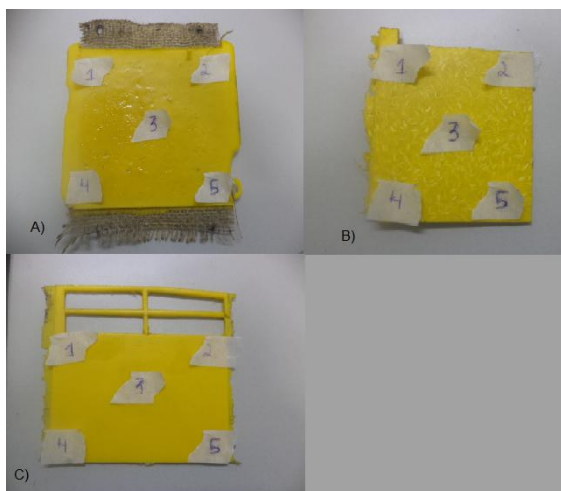
Fonte: próprio autor.

#### 4.4 ENSAIOS DE DUREZA

A medição de dureza de um material é importante porque ela é uma medida de rigidez do material, ela também mede a resistência do material à penetração, ou ao risco. A rigidez quando medida numa aplicação de carga, ensaio de tensão x deformação, por exemplo, é uma propriedade volumétrica do material, mas quando medida no ensaio de dureza é uma propriedade superficial do material.

A escala usada nos poliuretanos elastomérico é a Shore A, usada nesse trabalho, medida em durômetro específico. As medições de dureza foram realizadas de acordo com a norma ASTM D2240.

Foram medidas as durezas do poliuretano puro, compósito reforçado com fibra de juta e vidro E. As amostras foram, uma placa com dimensões de 150,00mm X 150 mm X 6 mm de espessura ( conforme norma), de cada material. Foram feitos 5 pontos de medição em cada amostra conforme figura 86.



**Figura 86** - A) compósito com fibra de juta; B) compósito de fibra de vidro; C) poliuretano puro.

Fonte: próprio autor.

O resultado das medições realizadas é mostrado na tabela 12.

**Tabela 12** - Resultado das medições de dureza

MATERIAL DA AMOSTRA	PONTO DE MEDIÇÃO					Dureza média	Desvio padrão
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5		
Compósito fibra de juta	85	86	86	85	86	85,6± 0,1	0,49± 0,1
Compósito fibra de vidro	87	92	93	91	89	90,4± 0,1	2,15± 0,1
Poliuretano puro	85	85	86	86	85	85,4± 0,1	0,49± 0,1

Fonte: próprio autor.



O resultado obtido mostra que a dureza foi diferente nas amostras, conforme segue as médias encontradas.

Compósito fibra de juta

$$\frac{p1 + p2 + p3 + p4 + p5}{5} = \textit{média}$$

$$\frac{85 + 86 + 86 + 85 + 86}{5} = 85,6$$

A dureza média encontrada no compósito de fibra de juta foi de 85,6 Shore A.

Compósito fibra de vidro

$$\frac{p1 + p2 + p3 + p4 + p5}{5} = \textit{média}$$

$$\frac{87 + 92 + 93 + 91 + 89}{5} = 90,4$$

A dureza média encontrada no compósito de fibra de vidro foi de 90,4 Shore A.

Poliuretano puro (sem reforço)

$$\frac{p1 + p2 + p3 + p4 + p5}{5} = \textit{média}$$

$$\frac{85 + 85 + 86 + 86 + 85}{5} = 85,4$$

A dureza média encontrada no poliuretano puro foi de 85,4 Shore A.

Foram encontrados valores diferentes de dureza nas amostras e em pontos diferentes na mesma amostra, os valores maiores encontrado no compósito com fibra de vidro foi devido ao ensaio ser superficial e as fibras de vidro conferiram

maior dureza ao material e as variações ocorreram devido à mistura não ser perfeita, uma vez que foram misturadas manualmente.

Não houve variações entre poliuretano puro e a fibra de juta porque o ensaio de dureza é um ensaio superficial e a fibra de juta estava no meio do corpo de prova (figura 58).

#### 4.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A figura 88 mostra os espectros de FTIR para o PU e compósitos obtidos nesse trabalho. A estrutura geral para um polímero de PU é representado na figura 87 para auxiliar no entendimento das principais bandas registradas nos espectros.

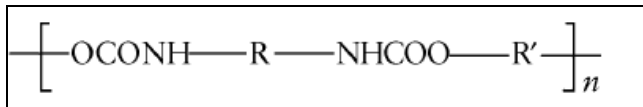
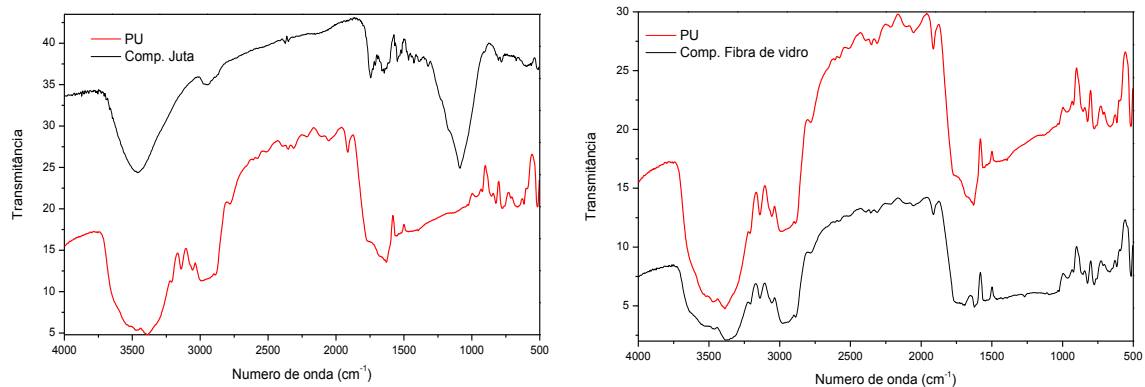
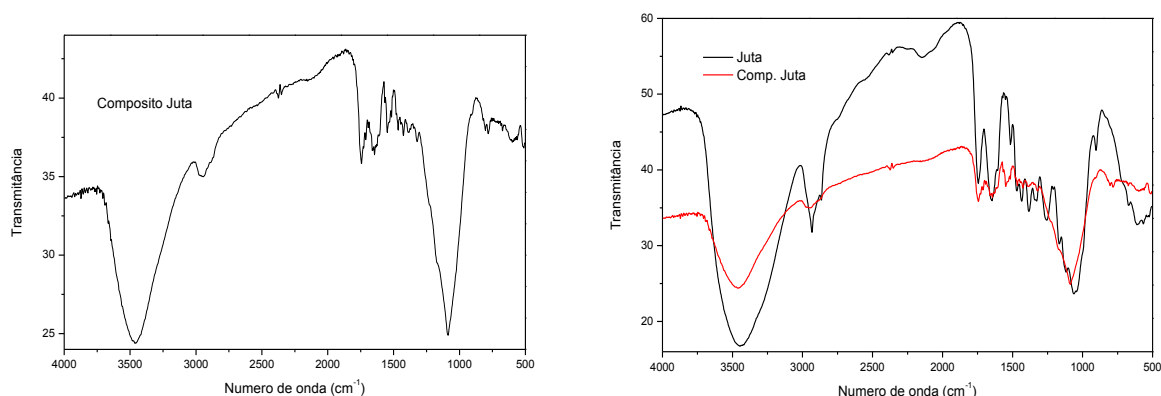


Figura 87- Estrutura geral para um poliuretano. Fonte: IONESCU, 2005.





**Figura 88** - Espectros de FTIR para o poliuretano puro e compósito.

De acordo com a literatura a espectroscopia na região do infravermelho pode ser usada para obter informações acerca dos grupos funcionais nos polímeros, principalmente os grupos que contém oxigênio, pois nessa região do espectro as vibrações moleculares desses grupos são perceptíveis. A intensidade de absorção é uma função da variação do momento de dipolo envolvido na vibração. Duas categorias básicas de vibrações moleculares são conhecidas: as vibrações de deformação axial (estiramento) que envolvem uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos; as vibrações de deformação angular que são caracterizadas pela mudança no ângulo entre duas ligações (CHAAR, 2000).

O FTIR também pode ser usado para monitorar as reações químicas nos polímeros e sua composição química (CLEMITSON, 2008). As principais bandas do poliuretano na região do infravermelho encontram-se na tabela 13.

**Tabela 13** - Principais bandas de absorção de Pu na região do infravermelho

Tipo de ligação	Grupo funcional	Modo vibracional	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
O-H	Hidroxila	Estiramento Axial	3309
C-H	CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>	Estiramento Axial	2893
C=O	Éster	Estiramento Axial	1744
C-O	Éster	Deformação Axial	1180
CH <sub>2</sub>	Cadeia longa (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Deformação Axial	706

Fonte: Rodrigues (2005).

Nos espectros dos poliuretanos e dos seus compósitos, é possível observar o desaparecimento da banda associada ao estiramento do grupo OH, próximo a  $3380\text{ cm}^{-1}$ , e o aparecimento das bandas em, aproximadamente,  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $1530\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas, respectivamente, ao estiramento e à deformação das ligações NH, resultantes da reação dos grupos OH do polioliol com o NCO do MDI (SAUNDERS, J. H.; FRISCH, K. C. 1963). Ainda no espectro do PU pode ser verificada a presença de cadeias carbônicas pela vibração C-H de alifáticos, entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$ , e pela deformação C-H, em  $1515\text{ cm}^{-1}$  e  $1463\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1750\text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento C=O de uretanas. A cura das PUs foi evidenciada pela presença do pico, próximo a  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Esta região refere-se ao estiramento das ligações  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  e  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ , indicando a possível presença de isocianato residual. Outras bandas a serem destacadas incluem a deformação axial estreita de -NH em  $3344\text{ cm}^{-1}$  e a deformação axial angular simétrica no plano do -NH em  $1530\text{ cm}^{-1}$  típicas de poliuretana.

Em relação aos espectros de FTIR da juta e compósito de juta e PU, observar a presença da banda na região de aproximadamente  $1245\text{ cm}^{-1}$  nas amostras que é atribuída à deformação axial assimétrica de =C-O-C, comuns em meios onde está presente =C-O-, como em enol éter e ésteres como macromolécula de lignina onde existem inúmeras ligações do tipo éter ( $\alpha$  e  $\beta$  - O -4). As bandas de absorção em aproximadamente  $2922$  e  $1378\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento e vibração de deformação C-H respectivamente. A banda de absorção presente na fibra natural em  $1635\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações do esqueleto aromático mais estiramento C=O e em  $1049\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento C=O, deformação de C-O de álcoois primários e deformação de C-H aromático no plano (Gurgel, 2007). As bandas de absorção na região de  $1000$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  na fibra de juta são atribuídas principalmente à absorção de compostos aromáticos presentes na estrutura da lignina (Gurgel, 2007).

## 5. CONCLUSÕES

Através dos ensaios realizados no equipamento de DMTA e do comportamento dos compósitos, o compósito de fibra de juta teve um bom desempenho quando solicitado em flexão, reduzindo num primeiro momento o módulo flexural da matriz, porém ao elevar a temperatura houve uma menor redução do módulo em relação ao poliuretano puro, favorecendo o uso em temperaturas mais elevadas.

Na solicitação no modo de tração o compósito se comportou como um material menos dúctil, porém mais resistente.

Como o material estudado tem sua aplicação em telas de peneiramento na indústria de mineração, e a solicitação mecânica nesse tipo de atividade não ocorre no modo de tração, mas sim em flexão, o compósito estudado atende as exigências da solicitação e tem a vantagem da redução de custo, ao reduzir o volume de material do poliuretano.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para ampliar esse estudo e para trabalhos futuros propõem-se:

- Estudo do efeito da umidade no compósito com fibra de juta.
- Ensaio de resistência à abrasão.
- Ensaio dinâmico-mecânico em temperaturas abaixo da temperatura ambiente.
- Realizar os ensaios de flexão, após o condicionamento de amostras em câmaras de climatização, que podem simular condições de umidade elevada e variação de temperatura.

- Analisar as fraturas de amostras ensaiadas em tração, através de microscopia ótica e/ou microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLER, E. Lignin chemistry: past, present, and future. **Wood Science Technology**, Göteborg, v. 11, p. 169-218, 1977.

AKIN, D. E. Chemistry of plant fibres. In: MUSSIG, J. (Org.). **Industrial applications of natural fibres structure: properties and technical applications**. New York: John Wiley & Sons, 2010. p. 13-22.

ALMAADEED, M. A. et al. Mechanical, sorption and adhesive properties of composites based on low density polyethylene filled with date palm wood powder. **Materials and Design**, Doha, n. 53, p. 29-37, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D638: Standard Test Methods for Hardness**, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D2240: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D5023: Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Three-Point Bending)**, 2003.

ANJOS, G. C. **Utilização de matérias primas vegetais para aplicabilidade como inibidores de corrosão**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: CENGAGE Learning, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). **Associação Brasileira de Celulose e Papel**. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>>. Acesso em: 07 ago. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6023: Informação e documentação – Referências – Elaboração**. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 14724:** Informação e documentação -Trabalhos Acadêmicos - Apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

ATKINSON, R. R. **Jute:** fibre to yarn. Bombay: B.I. Publications, 1965.

AZIZ, M. A.; PARAMSIVAM, P.; LEE, S. L. Natural fibre reinforced concrete in low cost housing construction. **International J. for Housing and its Application**, Kent Ridge, v. 10, n. 4, p. 267-278, 1987.

BANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. (Ed.). **Polymer handbook**. 4th. ed. New York: Associate Editors, 1999.

BISWAS, S.; SATAPATHY, A.; PATNAIK, A. Effect of ceramic fillers on mechanical properties of bamboo fiber reinforced epoxy composites: a comparative study. **Advances in Materials Research**, Switzerland, v. 123-125, p. 1031-1034, 2010.

BLEDZKI .A. K; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, Kassel, v. 24, p. 221-274, 1999.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal/analysis:** techniques and applications. London: Chapman and Hall, 1988.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH D. J. **Materials science and engineering:** an introduction.8th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2010.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Carlos: Artliber Editora Ltda, 2002.



CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Carlos: Artliber, 2004.

CARRAHER Jr., C. E. **Saymour/Carraher's Polymer Chemistry**. 7th. ed. Florida: CRC Press, 2007.

CASSU, N. S.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.

CHAND, N.; TIWARY, R. K.; ROHATGI, P. K. Resource structure properties of natural cellulosic fibres. **Journal of Materials Science**, Habiganj, v. 23, n. 2, p. 381-387, 1988.

CHAWLA, K. K; BASTOS, A. C. The mechanical properties of jute fibre and polyester/jute composite. **Mechanical Behaviour of Materials**, New York, v. 3, p. 191-196, 1979.

CLEMITSON, I. R. **Castable polyurethane elastomers**. Boca Raton: CRC Press, 2008.

CONSTANT, S.; LONA, L. M.; CALLADO, V. M. Predição do comportamento térmico de tubos compósitos através de redes neurais. **Polímeros**, São Carlos, v. 14, n. 5, p. 295-300, 2004.

CORREA, A. C. **Preparação de nano fibras de celulose a partir de fibras de Curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com eva**. 2010. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

D'ALMEIDA, J. R. M. **Materiais Compósitos**. [S.l.: s.n.], 2010. Cap. 2. (Apostila).

D'ALMEIDA, J. R. M. Mechanical properties of jute fibers corchorus-capsularis. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 39, p. 1023-1025, 1987.

DASH, B. N. et al. **Novel, low-cost jute-polyester composites**. Part 1: Processing, mechanical properties, and SEM analysis. **Polymer Composites**, Weinheim, v. 20, n. 1, p. 62-71, February, 1999.

DEBLOIS, S.; WIEGEL, J. **Hemicellulases in lignocellulose degradation**. In: AKIN, D. E. et al. (Ed.). **Microbial and plant opportunities to improve lignocellulose utilization by ruminants**. New York: Elsevier, 1990. p. 275-287.

DUNCAN, J. Principles and applications of mechanical thermal analysis. In: GABBOTT, P. (Org.). **Principles and applications of thermal analysis**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008. p. 119-163.

FANGUEIRO, R. **Fibrous and composites materials for civil engineering applications**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATION (FAO). **Jute**. Disponível em: <<http://www.fao.org/economic/futurefibres/fibres/jute/en/>>. Acesso em: 10 jun. 2013.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Prog. Polym. Sci.**, Toronto, v. 37, n. 11, p. 1552-1596, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>>. Acesso em: 04/03/2013.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York : Waster & Grugter, 1984.

FERREIRA, V. F; ROCHA, D. R. da. **Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares**. Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3rd. ed. New York: John Wiley and Sons, 1980.

FOULK, J. et al. **Cellulose fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology**. Berlin: Springer, 2011.

GAMBARATO, B. C. **Estabelecimento e modelação de modelos de oxidação de ligninas**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

GERRY, T.; RON, N. **Structural analysis of thermoplastic components**. New York: Peggy Malnati, 1994.

GLASER, W. G. Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies. **Forest Products Journal**, Boston, v. 31, 3, p. 24-29, 1981.

GUALTIERI, C. E. **Técnicas de caracterização para avaliação das propriedades mecânicas dos revestimentos de poliuretano acrilado de fibra óptica**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-15102009-102200/>>. Acesso em: 12 fev. 2013.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(IV) e Cu(II)**. 2007. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

GUTMAIS, G. **Modulação do gene *ugp* e análise das alterações na composição dos carboidratos da parede celular primária e secundária de *Nicotiana tabacum* e *Eucalyptus grandis***. 2008. 142 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, Raleigh, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.

HARPER, C. A. **Modern plastic handbook**. New York: McGraw-Hill, 1999.

HATFIELD, R. D.; RALPH, J.; GRABBER, J. H. Cell wall structural foundations: molecular basis for improving forage digestibilities. **Crop Sci.**, Chicago, v. 39, p. 27-37, 1999.

HIDALGO-SALAZAR, M. A. *et al.* The effect of interfacial adhesion on the creep behaviour of LDPE–Al–Fique composite materials. **Composites: Part B** 55 Cali, p. 345-351, 2013.

HIGUCHI, T. **Biosynthesis and biodegradation of wood components**. Orlando: Orlando Academic Press, 1985. p. 141-160.

HOMMA, A. **Imigração japonesa na Amazônia: sua contribuição ao desenvolvimento agrícola**. S.I.: Embrapa, 2008.

IONESCU, M. **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes**. Shropshire: Rapra Technology, 2005.

JUNIOR, F. R. **Produção e Caracterização de Blendas de Asfalto CAP 20 Modificado com Poliestireno Reciclado, Resíduos de Pneu e Lignina Organossolve**. 2005. 93 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

KABIR, M. M. *et al.* Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview. **Composites: Part B**, Toowoomba, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>>. Acesso em: 20/04/13

KAITH, B. S. *et al.* **Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites - green chemistry and technology**. Berlin: Springer, 2011.

KREVELEN, D. W; NIJENHUIS, K. **Properties of polymers**. 4th. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.

KROSCWITZ, J. T. **Polymers: Polymer characterization and analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1990.

KUNDU, B. C. **Jute: world's foremost bast fibre, botany, agronomy, pests and diseases**. **Econ. Bot.**, Barrackpore, v. 10, p. 103-133, 1956.

JOSEPH, S. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres. **Composites Science and Technology**, Kerala, v. 62, p. 1857-1868, 2002.

LEWIN, M. **Handbook of fiber chemistry**. 3rd. ed. London: CRC Press, 2007.

LIMA, J. F. **Compósitos poliméricos híbridos reforçados por fibras de vidro e juta**. Natal: S.n., 2005 (Monografia).

MALLICK, P. K. **Fiber-reinforced composites**: materials, manufacturing, and design. 3rd. ed. London: CRC Press, 2007.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.

MARCOVICH, N.E. *et al.* Creep and dynamic mechanical behavior of PP-jute composites: effect of the interfacial adhesion. **Composites: Parte A 38**, Mar del Plata, p. 1507-1516, 2007.

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, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARK, R.; FINDLEY, W. N. Nonlinear variable temperature creep of low-density polyethylene. **Journal of Rheolog**, Melville , v. 22, p. 471-492, 1978.

MARX, D. E. **Ativadores oxidantes TAMLTM**: agentes branqueadores verdes para a indústria de papel. Disponível em: <<http://academic.scranton.edu/faculty/cannm1/inorganic/inorganicmoduleport.html>>. Acesso em: 15 jul. 2013.

MARTINS, L. F. **Caracterização do complexo celulásico de Penicillium echinulatum**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/8807>>. Acesso em: 15 mar. 2013

MCKEEN, L. W. **The effect of creep and other time related factors on plastics and elastomers**. Burlington: Elsevier, 2009.

MEAD, J.; BAKER, A.-M. M. Thermoplastics. In: HARPER, C. A. (Org.). **Modern plastics handbook**. New York: McGraw-Hill, 2000. p. 1-92

MEAD, D. W.; LARSON, R. G.; DOI, M. **Macromolecules**, Minnesota, v. 31, p. 7895, 1988.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis**: a practical introduction. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.

MUSSIG, J. **Industrial applications of natural fibres structure, properties and technical applications**. New York: John Wiley & Sons, 2010.

NANGIA, S.; BISWAS, S. **Jute composite**: technology & business opportunities. SEARCH, New Delhi, p. 37-42, 1999.

NAVARRO, C. I. T. **Caracterização microestrutural das fibras naturais**: etlingera elatior, costus e helicônia bihai. 2011. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger principles of biochemistry**. 3rd. ed. New York: Worth Publishers, 2000.

PARDINI, L. C. Preformas para compósitos estruturais. **Polímeros**: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 10, n. 2, p. 100-109, 2000.

PERSSON, H.; SKARENDAHL, A. Natural fiber concrete for roofing sheets and other purposes. In: SAREC Report: Natural fibre concrete .Sockholm: SAREC, 1984. p. 8-64.

PETERS, S. T. (Ed.). **Handbook of Composites**. 2nd. ed. London: Chapman & Hall, 1998.

PETROVIC, Z.S. FERGUSON. Polyurethane elastomers. **Prog. Polym. Sci.**, Glasgow, v. 16, p. 695-836, 1991.

POLIURETANOS. Disponível em:  
<<http://www.poliuretanos.com.br/Cap1/11mercado.htm>>. Acesso em: 20 jul. 2013.

PRISACARAIU, C. **Polyurethane elastomers from morphology to mechanical aspects**. New York: Springer, 2011.

RAHMAN, M. D. S. Jute a Versatile Natural Fiber: cultivation, extraction and processing. In: MUSSIG, J. (Org.). **Industrial applications of natural fibres structure, properties and technical applications**. New York: John Wiley & Sons, 2010. p. 135-162.

RODRIGUES, L. M. E. **Preparação de poliuretana à base de óleo de mamona**. 2005. Tese (Doutorado) - UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

ROMANZINI, D. et al. Preparation and Characterization of Ramie-Glass Fiber Reinforced Polymer Matrix Hybrid Composites. **Materials Research**, São Carlos, v. 15, n. 3, p. 415-420, 2012.

ROWELL, R. M.; STOUT. H. P. Jute and kenaf. In: Menachem, L. (Org.). **Handbook of fiber chemistry**. London: CRC, 2007. p. 406-450.

ROWELL, R. M. et al. Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. In: LEAO, A.L.; CARVALHO, F.X.; FROLLINI, E. (Ed.). **Lignocellulosic: plastics composites**, São Paulo: USP; UNESP, 1997. p. 23-51.

RUDIN, A. **The elements of polymer science and engineering**. London: Academic Press, 1982.

RUI, X.; LAKROUT, H.; MUELLER, G. Cast polyurethane elastomers with improved dynamic fatigue resistance. **Journal of Applied Polymer Science**, Georgia, v. 125, p. 584-594, 2012.

SABBÁ, J. **O quadro de crise do sistema juta/malva e suas possíveis alternativas de soergimento**. Manaus: UFAM, 1993.

SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: a review. **Advance in Polymer Technology**, Pune, v.18, n. 4, p. 351-365, 1999.

SALGUEIRO, J. E. L. **Estudo e desenvolvimento de argamassa elastomérica com base uretânica**. 2001. 121 f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasma) – Centro Técnico Aeroespacial, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, St Martin d'Hères Cedex, v. 6, p. 612-626, 2005.

SANTIAGO, C. et al. 2007. Comportamento mecânico do compósito e resina ortoftálica reforçado com fibra de juta e tratado quimicamente com hidróxido de sódio. **Revista Tecnologia & Desenvolvimento Sustentável**, Natal, v. 3, p. 44-55, 2007. Disponível em: <<http://www.redenet.edu.br/ojs/index.php/tecnologia/article/view/33/29>>. Acesso em: 15 jul. 2012.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – an overview. **Progress in Polymer Science**, Curitiba, v.34, p. 982–1021, 2009.

SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. A. **Lignins occurrence, formation, structure and reactions**. New York: Willey Interscience, 1971.

SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C. H. **Lignins**. New York: John Wiley & Sons, 1971.

SAUNDERS, J. H.; FRISCH, K. C. **Polyurethanes: chemistry and technology**. New York: Interscience Publishers, 1963.

SAUNDERS, J. H.; FRISCH, K. C. **Polyurethane chemistry and technology: parte I chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1987.

SHAW, M. T; MACKNIGHT, W. J. **Introduction to polymer viscoelasticity**. 3rd. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras ligno celulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SIQUEIRA, E. J. **Compósitos de matriz estervinílica reforçados com fibras da *Luffa cylindrica* modificadas superficialmente**. 2008. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.



SPERLING, L.H. **Introduction to physical polymer science**. 4th. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2006.

SWAMINATHAN, G.; SHIVAKUMAR, K. N.; SHARPE, M. **Composite science and technology**. [S.l.: s.n.], 2006. p. 1399-1408.

THOMAS, S. et al. Natural fibers: structure, properties and applications. In: SUSHEEL, K.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Ed.). **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites**. Green chemistry and technology. Berlin: Springer, 2011. p. 3-42.

TRENTINI, R. S.; VIDAL, D. M. Influência da estrutura polimérica nos parâmetros de comportamento de campo os geossintéticos. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA, 9., 2003, São José dos Campos. **Anais...** [S.l.:s.n.], 2003.

TELEMAN, A. et al. Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid and characterisation of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, Finland, v. 280, n. 2, p. 197-208, 1996.

THOMSEN, M. H.; THYGESEN, A.; THOMSEN, A. B. Hydrothermal treatment of wheat straw at pilot plant scale using a three-step reactor system aiming at high hemicellulose recovery, high cellulose digestibility and low lignin hydrolysis. **Bioresour Technol.**, Roskilde, v. 99, n. 10, p. 4221-4228, 2008.

THOMSON, T. **Polyurethanes as specialty chemicals: principles and applications**. Florida: CRC Press, 2005.

VILAR, W. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2002.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline cellulose and derivatives: characterization and structures**. Berlin: Springer, 2008.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERSPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**. Leuven, v. 63, p. 1259-1264, 2003.

WARD, I. M.; HADLEY, D. W. **Mechanical properties of solid polymers.** Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1993.

WARD, I. M.; SWENEY, J. **An introduction to mechanical properties of solid polymers.** Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica.** 2002. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2002.

WONDERLY, C. et al. Comparison of mechanical properties of glass fiber/vinyl ester and carbon fiber/vinyl ester composite. **Composite Part b 36**, Vancouver, p.417-426, 2005.

XU, F. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose.** Oxford: Elsevier, 2010.

## ANEXO A

DIMENSÕES DO CORPO DE PROVA PARA ENSAIO DE TRAÇÃO (milímetros)

