

Ciência e Engenharia de Materiais

4

Marcia Regina Werner Schneider Abdala
(Organizadora)

 **Atena**
Editora

Ano 2018

MARCIA REGINA WERNER SCHNEIDER ABDALA

(Organizadora)

Ciência e Engenharia de Materiais

4

Atena Editora

2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall'Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant'Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

C569 Ciência e engenharia de materiais 4 [recurso eletrônico] / Marcia Regina Werner Schneider Abdala. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018. – (Ciência e Engenharia de Materiais; v. 4)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-85107-64-2

DOI 10.22533/at.ed.642182910

1. Engenharia. 2. Materiais I. Abdala, Marcia Regina Werner Schneider. II. Série.

CDD 620.11

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Você já percebeu a importância dos materiais na sua vida diária? Os materiais estão provavelmente mais imersos na nossa cultura do que a maioria de nós imagina. Diferentes segmentos como habitação, saúde, transportes, segurança, informação/comunicação, vestuário, entre outros, são influenciados em maior ou menor grau pelos materiais.

De fato a utilização dos materiais sempre foi tão importante que os períodos antigos eram denominados de acordo com os materiais utilizados pela sociedade primitiva, como a Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro, etc.

A humanidade está em constante evolução, e os materiais não são exceções. Com o avanço da ciência e da tecnologia a cada dia surgem novos materiais com características específicas que permitem aplicações pormenorizadas e inovação nas mais diferentes áreas.

Todos os dias centenas de pesquisadores estão atentos ao desenvolvimento de novos materiais e ao aprimoramento dos existentes de forma a integrá-los em tecnologias de manufatura economicamente eficientes e ecologicamente seguras.

Estamos entrando em uma nova era caracterizada por novos materiais que podem tornar o futuro mais fácil, seguro e sustentável. O campo da Ciência e Engenharia de Materiais aplicada está seguindo por novos caminhos. A iminente escassez de recursos está exigindo inovações e ideias criativas.

Nesse sentido, este livro evidencia a importância da Ciência e Engenharia de Materiais, apresentando uma coletânea de trabalhos, composta por quatro volumes, que permitem conhecer mais profundamente os diferentes materiais, mediante um exame das relações entre a sua estrutura, as suas propriedades e o seu processamento.

Considerando que a utilização de materiais e os projetos de engenharia mudam continuamente e que o ritmo desta mudança se acelera, não há como prever os avanços de longo prazo nesta área. A busca por novos materiais prossegue continuamente...

Boa leitura!

Marcia Regina Werner Schneider Abdala

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
ESTUDO COMPARATIVO DA ABSORÇÃO DE UMIDADE ENTRE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS REFORÇADOS COM TECIDOS DE ALTO DESEMPENHO	
<i>Helen Fernandes de Sousa</i>	
<i>Eval Oliveira Miranda Junior</i>	
<i>Ana Claudia Rangel da Conceição</i>	
<i>Victor Antunes Silva Barbosa</i>	
<i>Olímpio Baldoino da Costa Vargens Neto</i>	
<i>Mirtânia Antunes Leão</i>	
CAPÍTULO 2	15
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM TECIDO HÍBRIDO DE KEVLAR-CARBONO: INFLUÊNCIA DA ABSORÇÃO DE UMIDADE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	
<i>Eval Oliveira Miranda Junior</i>	
<i>Helen Fernandes de Sousa</i>	
<i>Ana Claudia Rangel da Conceição</i>	
<i>Victor Antunes Silva Barbosa</i>	
<i>Olímpio Baldoino da Costa Vargens Neto</i>	
<i>Mirtânia Antunes Leão</i>	
CAPÍTULO 3	25
FRICTION AND WEAR OF NANOCOMPOSITES POLYSTYRENE / KAOLINITE	
<i>José Costa de Macêdo Neto</i>	
<i>Ana Emília Guedes</i>	
<i>Nayra Reis do Nascimento</i>	
<i>João Evangelista Neto</i>	
<i>Waldeir Silva Dias</i>	
<i>Bruno Mello de Freitas</i>	
<i>Solenise Pinto Rodrigues Kimura</i>	
<i>Eduardo Rafael Barreda</i>	
CAPÍTULO 4	33
INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CAULIM E DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NO ÍNDICE DE FLUIDEZ DE COMPÓSITOS PEAD/CAULIM	
<i>Márcio Alves de Lima</i>	
<i>Gilmara Brandão Pereira</i>	
<i>Ezequiel de Andrade Silva</i>	
<i>Cirlene Fourquet Bandeira</i>	
<i>Roberto de Oliveira Magnago</i>	
<i>Sérgio Roberto Montoro</i>	
CAPÍTULO 5	40
ESTUDO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL EM LAMINADOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	
<i>Sérgio Renan Lopes Tinô</i>	
<i>Ana Claudia de Melo Caldas Batista</i>	
<i>Raphael Siqueira Fontes</i>	
<i>Eve Maria Freire de Aquino</i>	
CAPÍTULO 6	48
ANÁLISE MECÂNICA DE ESTRUTURAS SANDUÍCHES COM DIFERENTES NÚCLEOS	
<i>Vanessa Cristina Da Costa Oliveira</i>	
<i>Vanessa Maria Yae Do Rosário Taketa</i>	
<i>Carmen Gilda Barroso Tavares Dias</i>	

CAPÍTULO 7 58

MATERIAL COMPÓSITO DE MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADOS POR FIBRAS DE ALGODÃO CONTÍNUAS E ALINHADAS

César Tadeu Nasser Medeiros Branco
Wassim Raja El Banna
Deibson Silva da Costa
Roberto Tetsuo Fujiyama

CAPÍTULO 8 66

COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL E RESÍDUO DE COURO APLICADO COMO ISOLANTE TÉRMICO DE EDIFÍCIOS

Maria Alessandra Bacaro Boscoli
Fernando Sérgio Okimoto
Saulo Guths
Guilherme Dognani
Eduardo Roque Budemberg
Ado Eloizo Job

CAPÍTULO 9 82

ANÁLISE COMPARATIVA DE UM MATERIAL COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE FIBRA DE PIAÇAVA DO AMAZONAS.

Waldeir Silva Dias
Bruno Mello de Freitas
José Costa de Macedo Neto
Guilherme Moreira dos Santos
Solenise Pinto Rodrigues Kimura
Sarah Elisa Medeiros
João Christian Paixão Fonseca

CAPÍTULO 10 92

ANALYSIS OF THE STIFFNESS OF DOWEL LAMINATED TIMBER (DLT) PANELS MADE WITH LAMELLAS OF PINUS TAEDA AND ELLIOTTII WITH DOWELS OF PELTOGYNE SPP., LEGUMINOSAE

Marcos Cesar de Moraes Pereira
Carlito Calil Junior

CAPÍTULO 11 98

NANOCOMPÓSITO DE POLÍMERO VERDE: COMPORTAMENTO MECÂNICO E DE INFLAMABILIDADE

Felippe Fabrício dos Santos Siqueira
Renato Lemos Cosse
Joyce Batista Azevedo
Tatianny Soares Alves
Renata Barbosa

CAPÍTULO 12 108

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA BENTONÍTICA ORGANOFÍLICA

Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira
Marisa Cristina Guimarães Rocha
Joaquim Teixeira de Assis
Jessica Verly
Ana Lúcia Nazareth da Silva
Luiz Carlos Bertolino

CAPÍTULO 13 123

COMPATIBILIZAÇÃO E EFEITO DA DEGRADAÇÃO TERMO-HIDROLÍTICA EM BLENDS PS/PCL

Danilo Diniz Siqueira
Dayanne Diniz de Souza Moraes

Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira
Edcleide Maria Araújo
Danielly Campos França
Elieber Barros Barbosa
Amanda Dantas Oliveira

CAPÍTULO 14..... 139

MEMBRANAS DE FIBRA OCA DE CARBETO DE SILÍCIO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Sandriely Sonaly Lima Oliveira
Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira
Bruna Aline Araújo
Keila Machado de Medeiros
Hélio de Lucena Lira
Edcleide Maria Araújo

CAPÍTULO 15..... 150

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE SÍLICA PELO MÉTODO SBS E INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DE SUA APLICAÇÃO COMO CARGA EM MATRIZ POLIMÉRICA

Edvânia Trajano Teófilo
Gabriel Lucena de Oliveira
Radamés da Silva Teixeira
Francisco Diassis Cavalcante da Silva
Rosiane Maria da Costa Farias
Romualdo Rodrigues Menezes

CAPÍTULO 16..... 161

SINERGISMO ENTRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS E FOTOCATALÍTICAS DE FIBRAS DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO E TUNGSTÊNIO

Luana Góes Soares da Silva
Annelise Kopp Alves

CAPÍTULO 17..... 177

ADSORÇÃO DO POLI (3-OCTILTIOFENO) EM ÓXIDO DE ZINCO PARA USO EM CÉLULAS SOLARES

Guilherme Arielo Rodrigues Maia
Guilherme José Turcatel Alves
Bianca Vanjura Dias
Gideã Taques Tractz
Leticia Fernanda Gonçalves Larsson
Everson do Prado Banczek
Sandra Regina Masetto Antunes
Paulo Rogério Pinto Rodrigues

SOBRE A ORGANIZADORA..... 186

ESTUDO COMPARATIVO DA ABSORÇÃO DE UMIDADE ENTRE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS REFORÇADOS COM TECIDOS DE ALTO DESEMPENHO

Helen Fernandes de Sousa

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Eval Oliveira Miranda Junior

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Ana Claudia Rangel da Conceição

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Victor Antunes Silva Barbosa

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Olímpio Baldoino da Costa Vargens Neto

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Mirtânia Antunes Leão

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

RESUMO: O objetivo da presente pesquisa é o estudo comparativo da influência da absorção de umidade nas propriedades mecânicas e mecanismos de fratura em dois compósitos poliméricos híbridos reforçados por tecidos de alto desempenho. Os compósitos tiveram como

matriz a resina epóxi éster vinílica e como reforço tecidos híbridos de fibras kevlar/vidro e fibras de kevlar/carbono. Foram confeccionados corpos de prova de cada compósito para ensaios no estado seco e submersos em água destilada até atingir seu ponto de saturação e ensaiados no estado úmido. Os corpos de prova sofreram ensaios de tração uniaxial e flexão em três pontos. Os resultados das propriedades mecânicas e mecanismos de fratura dos dois compósitos foram comparados para análise da degradação das propriedades mecânicas. As taxas de absorção foram demonstradas graficamente. Os resultados alcançados demonstram perda nas propriedades mecânicas em ambos os compósitos após absorção.

PALAVRAS-CHAVE: Compósito Híbrido, propriedades Mecânicas, Absorção de umidade.

ABSTRACT: The increasing use of plastic reinforced by high performance fabric in structural elements, replacing conventional materials, challenges the application of these composites under harsh circumstances, especially under the effects of environment, as UV radiation and humidity. Research have shown that composites, mainly polymeric, can absorb moisture, which can compromise the structural integrity, undermine its applicability and not keeping its income as high as if it was dry. This study's aim is to compare the influence

on the mechanical properties of two hybrid polymer composites reinforced by high-performance fabric cause by the absorption of moisture. The idealized composite had as matrix the epoxy vinyl ester resin (DERAKANE 411-350), and, as reinforcement, hybrid reinforced kevlar 49 / E-glass fiber fabric and Kevlar 49 / AS4 carbon fabric. For the mechanical and absorption tests, 21 specimens were prepared for each composite - seven for the uniaxial tensile test, seven for the three point bending test, and seven for the absorption test. The specimens were immersed in distilled water up to its saturation point. When the saturation was reached, the specimens were properly tested. The mechanical properties in the wet state (saturated) results were compared to dry state results from literature, to analyze the mechanical properties degradation. A comparative study of both composites properties under saturation was conducted. The absorption rates are graphically proven. The results found point mechanical properties decreasing in both composites.

KEYWORDS: Hybrid composite, mechanical properties, moisture absorption.

1 | INTRODUÇÃO

De acordo com a norma ASTM D3878-2007, materiais compósitos são definidos como materiais formados por mais de um constituinte, que por ser insolúveis entre si mantêm suas propriedades individuais preservadas, mas estando combinadas resultam em um material de engenharia útil com propriedades que não seriam encontradas nos constituintes separadamente. É crescente a utilização de plásticos reforçados com tecidos de alto desempenho em elementos estruturais, em substituição dos materiais ditos convencionais, visto que a combinação das propriedades das diferentes fibras apresenta as vantagens de um material mais leve e ao mesmo tempo com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Segundo Oliveira (2013), as resinas de poliéster são as mais polivalentes entre as resinas termofixas quanto às suas aplicações, sendo a fibra de vidro o material mais empregado na fabricação de compósitos, devido a apresentar propriedades de resistência mecânica, baixo custo, ser incombustível e quimicamente estável, apresentar resistência à corrosão e à umidade (BARROS, 2010; OTA, 2004). O Kevlar possui propriedades como: leveza, resistência à corrosão, manutenção de suas propriedades mesmo quando utilizado em baixas temperaturas, elevado módulo de elasticidade, grande resistência ao impacto, elevada resistência mecânica (MIRANDA, 2015). As fibras de carbono são muito resistentes e leves, por isso muito requisitado pela indústria aeroespacial. No entanto, o aumento do uso desses compósitos traz desafios relacionados à aplicação destes materiais em condições adversas. Dependendo da aplicação do material compósito o estudo da degradação natural é de suma importância, principalmente quando a degradação é combinada com calor, radiação solar, poluição e cargas estáticas ou de fadiga: condições que induzem ao envelhecimento do material com decréscimo das propriedades de resistência

e rigidez (LEÃO, 2010). Estudos mostram que os compósitos, principalmente os poliméricos, absorvem umidade, o que pode comprometer a integridade estrutural, não mantendo seu rendimento tão alto quanto quando seco, prejudicando dessa forma sua aplicabilidade. Este trabalho tem como objetivo comparar a influência do efeito da absorção de umidade sobre as propriedades mecânicas de dois compósitos de matriz polimérica de resina epóxi éster vinílica reforçados com tecido híbrido de alto desempenho de fibras kevlar/carbono e kevlar/vidro.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os tecidos utilizados no compósito kevlar/carbono possuem dois tipos de fibras, com percentual de 55% de fibras de carbono AS-4 (PAN) e 45% de fibras de kevlar 49. Os tecidos são bidirecionais e planos. O Tecido híbrido que originou o Laminado Híbrido Kevlar/Vidro Sarja, bidirecional (tipo sarja) foi produzido pela Texiglass Indústria e Comércio Têxtil, e é identificado comercialmente como Tecido Híbrido AV0480 constituído por 54% de fibra de vidro e 46% fibra de aramida em peso. A matriz utilizada em ambos os compósitos foi a resina termofixa Derakane 411-350 Epóxi Éster Vinílica. Todos os corpos de prova, de todos os ensaios, foram laminados com 4 camadas intercaladas de tecido híbrido.

2.2 Métodos

Os materiais foram preparados adequadamente para serem submetidos aos ensaios pré-estabelecidos, respectivamente para o ensaio de absorção, tração uniaxial e flexão de três pontos. Os laminados foram confeccionados e os corpos de prova (CP's) lixados, polidos e cortados, seguindo as normas ASTM D3039 – 08 e ASTM D 790 – 10. O ensaio de absorção consistiu em pesar os CP's em uma balança digital com quatro casas decimais antes da submersão (0h) e submergi-los em um recipiente contendo água destilada a 20° C, e então pesados em intervalos de tempo pré-estabelecidos até atingir o ponto de saturação, de acordo com a norma ASTM D 570-98. A pesagem das massas ocorreu em 12h e 24h, depois a cada 24h na primeira semana. Em seguida, uma pesagem por semana, e, por último, as pesagens passaram a ter intervalos de duas semanas totalizando 2352h (98 dias). Um gráfico de absorção (percentual de peso ganho) x tempo (horas) foi construído com os dados encontrados, sendo eles as medidas de absorção de cinco corpos de prova de cada compósito (valores médios) de acordo com a norma técnica. Para preservar o estado de saturação, os CP's de cada composto híbrido foram retirados da água destilada apenas no momento exato dos ensaios. Ensaio mecânicos de tração uniaxial e flexão em três pontos para ambos compósitos foram realizados, obtendo-se uma curva de

desempenho para cada corpo de prova, e calculada a média das curvas de cada compósito para posterior comparação entre eles. Para os ensaios de tração uniaxial e ensaio de flexão em três pontos, as análises das características da fratura nos corpos de prova fraturados foram realizadas. As mesmas foram executadas em duas etapas: a primeira consistiu de uma análise macroscópica da falha mecânica com o objetivo de identificar o tipo de fratura final e conhecer a formação e distribuição da falha ao longo de todo o comprimento do CP, conforme a norma ASTM D3039 (2006); a segunda etapa consistiu nas análises microscópicas da falha (ótica e MEV) com o objetivo de detectar fraturas dos tipos adesiva (interface fibra/matriz) e coesiva (na fibra ou na matriz), além de características do dano, como microfissuração da matriz e de laminação. Foram comparados os resultados após absorção com resultados dos mesmos compósitos no estado seco, presentes em literatura (OLIVEIRA, J.F. S, 2013) e entre os compósitos em ambos estados.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Ensaio de Absorção

A figura 1 representa o comportamento do compósito híbrido Kevlar/Carbono (LKC) e Kevlar/Vidro (LKV) durante o ensaio de absorção, mostrando o percentual de absorção de umidade de cada compósito. Como pode-se observar no gráfico, os compósitos apresentam comportamento similar. Na curva de ambos, houve uma inclinação acentuada nas primeiras 24 horas do ensaio, onde mais da metade do percentual total de absorção ocorre. Os laminados submersos continuaram a absorver nos dias seguintes, porém em menor percentual, onde observa-se a linearização das curvas. No 98º dia foi encerrada a coleta de dados, quando foi comprovado que a absorção nos materiais havia estagnado, assim atingindo o ponto de saturação de umidade.

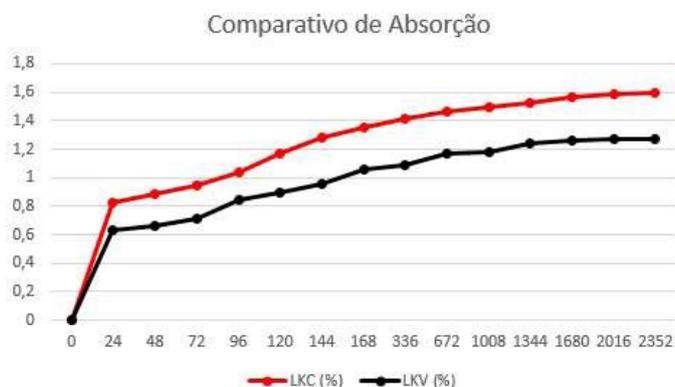


Figura 1 - Comparativo de absorção

Apesar do comportamento similar das curvas, observa-se que quantitativamente

o laminado kevlar/carbono (LKC) absorveu 20,48% a mais que o kevlar/vidro (LKV). Esse resultado era esperado, devido às características dos materiais comparados, dada a conhecida resistência a umidade da fibra de vidro.

3.2 Ensaios de Tração Uniaxial

As curvas médias resultantes do ensaio de tração uniaxial dos corpos de prova submetidos à umidade evidenciam o similar comportamento mecânico caracterizado pelo perfil linear elástico até a fratura final dos corpos de prova.

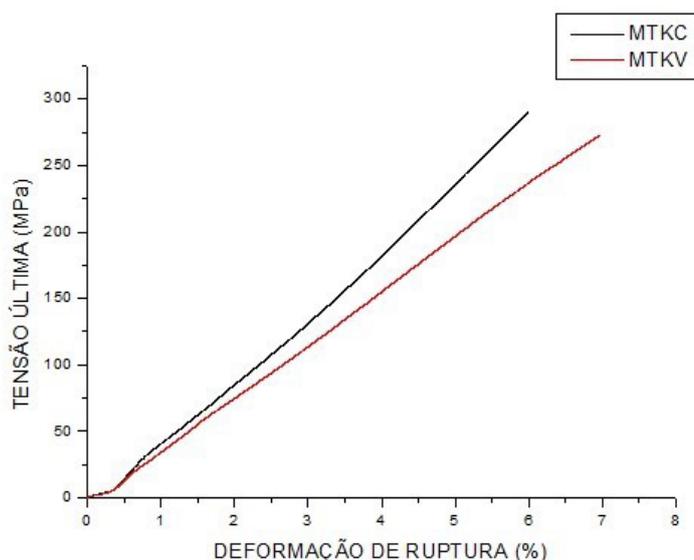


Figura 2 - Gráfico de Tensão x Deformação (Tração Uniaxial)

Os valores médios para tensão última, módulo de elasticidade (medido na direção de aplicação da carga) e deformação de ruptura de cada um dos compósitos podem ser analisados na tabela 1 abaixo, bem como o percentual de diferença entre os estados seco e úmido de cada composto.

PROPRIEDADES MECÂNICAS	LKC			LKV		
	Valores Médios Seco	Valores Médios Úmido	%	Valores Médios Seco	Valores Médios Úmido	%
Tensão Última (MPa)	410,68	280	-31,82	337,05	294,54	-21,71
Módulo de Elasticidade (GPa)	17,06	6,02	-64,71	8,06	0,04	-99,50
Deformação de Ruptura (%)	3,02	5,7	88,74	5,16	7,38	30,08

Tabela 1 - Propriedades mecânicas (ensaio de tração uniaxial)

Ambos apresentaram perda em suas propriedades mecânicas após absorção se comparado aos valores no estado seco. A diferença nas propriedades mecânicas do estado seco para o estado úmido de cada compósito pode ser separadamente observada através dos gráficos quantitativos seguintes. A figura 3 mostra queda nos

valores da tensão última.



Figura 3 - Tensão última

Como pode-se notar na figura 4, a umidade diminui o módulo de elasticidade dos compósitos, diminuindo assim sua rigidez.



Figura 4 - Módulo de elasticidade

Os valores para deformação de ruptura aumentaram, indicando que sob efeito da umidade os compósitos ganharam ductilidade.



Figura 5 - Deformação de ruptura

O percentual de alteração nas propriedades mecânicas entre o estado seco e após o ensaio de absorção (úmido) foi calculado e mostrado na figura 6 para melhor visualização dessas alterações e comparação entre os compósitos.

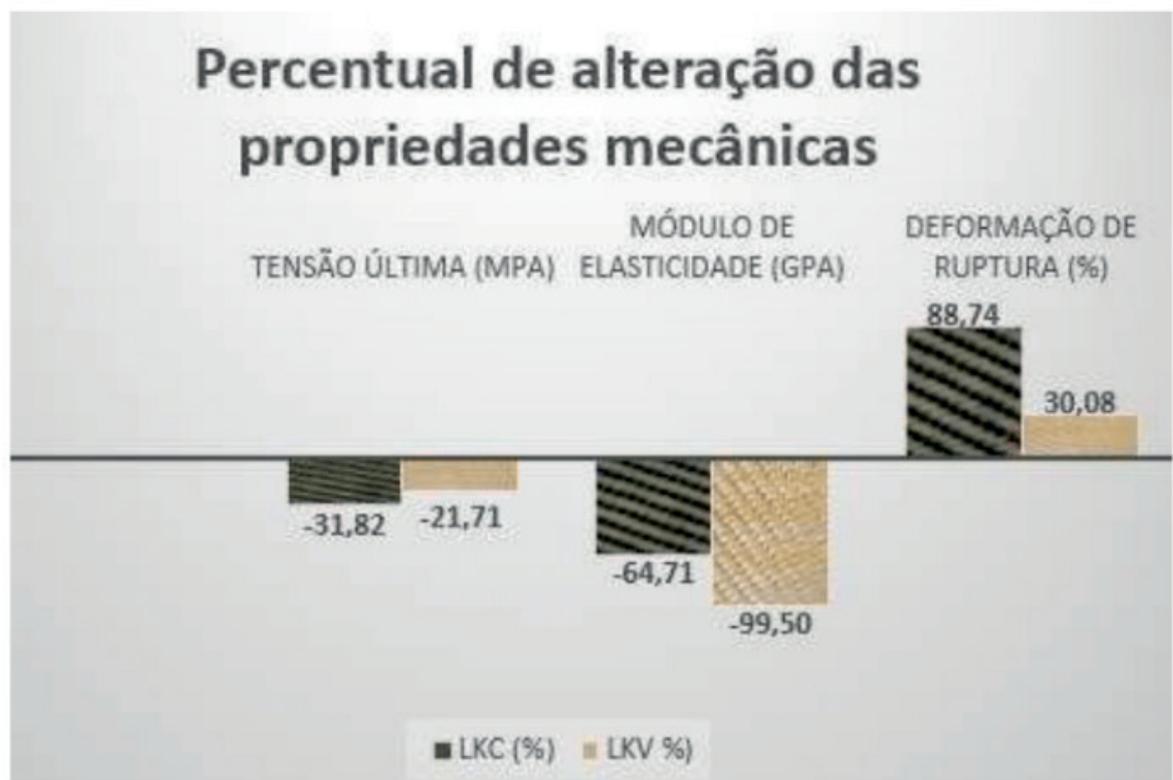


Figura 6 - Percentual de alteração das propriedades mecânicas após absorção

Entre os materiais, o LKC apresentou percentualmente maior perda em suas propriedades mecânicas em relação ao LKV.

3.3 Ensaio De Flexão Em Três Pontos

A Figura 7 mostra o diagrama Tensão x Deflexão, obtido no ensaio de flexão em três pontos.

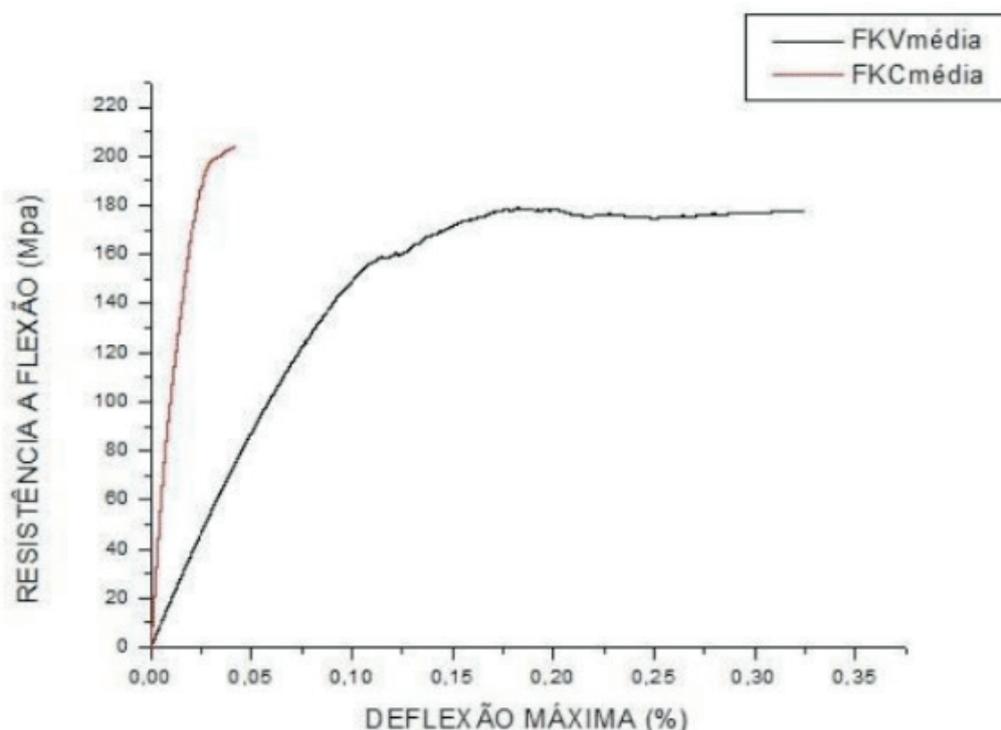


Figura 7 - Gráfico Resistência Flexão X Deflexão Máxima (Flexão em três pontos)

Os valores médios obtidos no ensaio para resistência à flexão, módulo de elasticidade à flexão e deflexão máxima com as respectivas dispersões são mostrados na tabela 2, bem como o percentual de mudança para os estados seco e úmido de cada composto.

PROPRIEDADES MECÂNICAS	LKC			LKV		
	Valores Médios		%	Valores Médios		%
	Seco	Úmido		Seco	Úmido	
Resistência a Flexão (MPa)	307	208	-32,25	249,49	189,5	-24,05
Módulo de Flexão (GPa)	15,89	5,59	-64,82	11,27	6,69	-40,64
Deformação Máxima (%)	2,03	0,04	-98,03	3,75	0,03	-99,20

Tabela 2 - Propriedades mecânicas (ensaio de flexão em três pontos)

Ambos apresentaram perda em suas propriedades mecânicas após absorção se comparado aos valores no estado seco. A diferença nas propriedades mecânicas do estado seco para o estado úmido de cada composto pode ser separadamente observada através dos gráficos quantitativos abaixo. Como mostra a figura 8, a

resistência a flexão dos dois laminados diminuiu.



Figura 8 - Resistência a flexão

Como pode ser visto na figura 9, houve queda no módulo de resistência a flexão para ambos os compósitos.

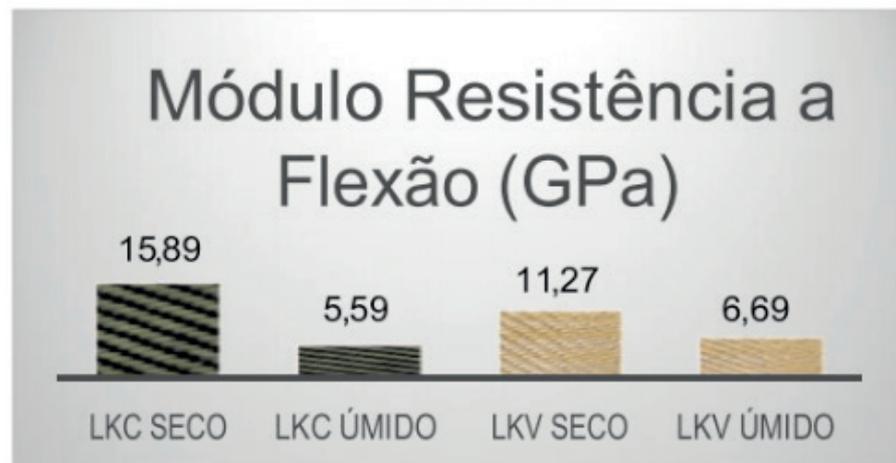


Figura 9 - Módulo de resistência a flexão

Os dois compósitos apresentaram diminuição de sua deflexão máxima, indicando perda de elasticidade, como mostrado na figura 10.



Figura 10 – Deformação máxima

Comparando os dois compósitos, o laminado LKC apresentou percentualmente maior alteração suas propriedades mecânicas de resistência a flexão e módulo de flexão em relação ao LKV. A deformação máxima de ambos se alterou proporcionalmente muito similares.



Figura 11 - Percentual de alteração das propriedades mecânicas após absorção

3.4 Caracterização de Fratura

A caracterização de fratura nos laminados compósitos foi realizada através das análises macroscópica e microscópica. A análise macroscópica foi feita com o objetivo de identificar o tipo de fratura final conforme a norma ASTM D3039 (2006), já a análise microscópica teve como objetivo identificar os tipos de danos originados em suas microestruturas através da microscopia ótica. A microscopia ótica foi realizada no sentido da a espessura dos corpos de prova para análise dos danos ocasionados após o ensaio de tração uniaxial. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a observação desses danos muito mais detalhadamente.

3.4.1 Macroscopia

A característica da fratura final apresentada no LKV após o ensaio de Tração Uniaxial pode ser classificada como LGM (Lateral Gage Meddle), representada na figura 12.



Figura 12 - Macroscopia: fratura no corpo de prova do compósito Kevlar/Vidro (LKV)

A característica da fratura final ocorrida no LKC pode ser classificada como uma ruptura no sentido transversal das fibras de kevlar. Não ocorreu fratura total dos CP's LKV, mas para o LKC sim. A figura abaixo mostra o corpo de prova LKC rompido após a realização do ensaio.



Figura 13 - Macroscopia: fratura no corpo de prova do compósito Kevlar/Carbono (LKC)

3.4.2 Microscopia Ótica

A análise da figura 16 evidencia que os CP's LKV apresentam fenda intralaminar e transversais.



Figura 14 - Macroscopia ótica (200 μm) dos corpos de prova LKV

Para o LKC, as figuras obtidas mostram a presença de fratura coesiva da matriz, esgarçamento das fibras de Kevlar e ainda defeito gerado durante a laminação (bolhas)

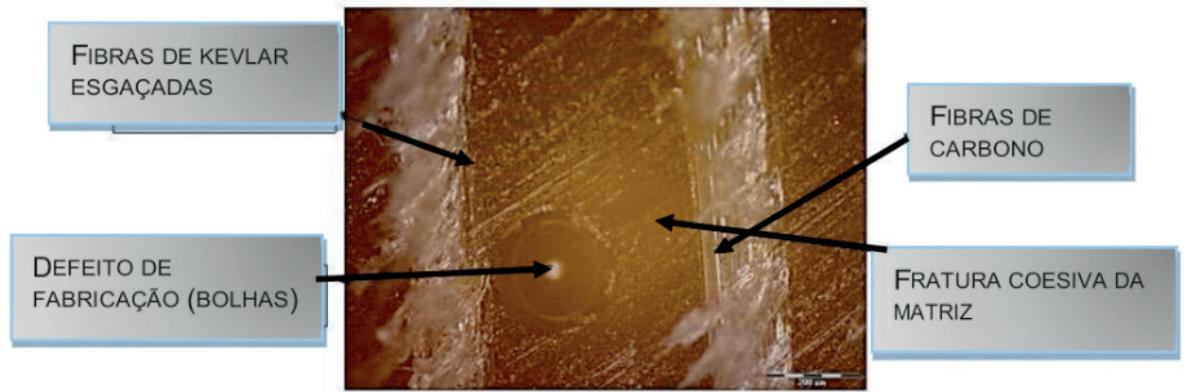


Figura 15 - Macroscopia ótica (200 μm) dos corpos de prova LKC

3.4.5 Microscópio de Varredura Eletrônica

Analisando a fratura pelo microscópio de varredura eletrônica podemos observar detalhadamente o esgarçamento das fibras de kevlar em ambos os compósitos. A figura 16 mostra a presença de fratura coesiva tanto na matriz polimérica como nas fibras de vidro do compósito LKV.

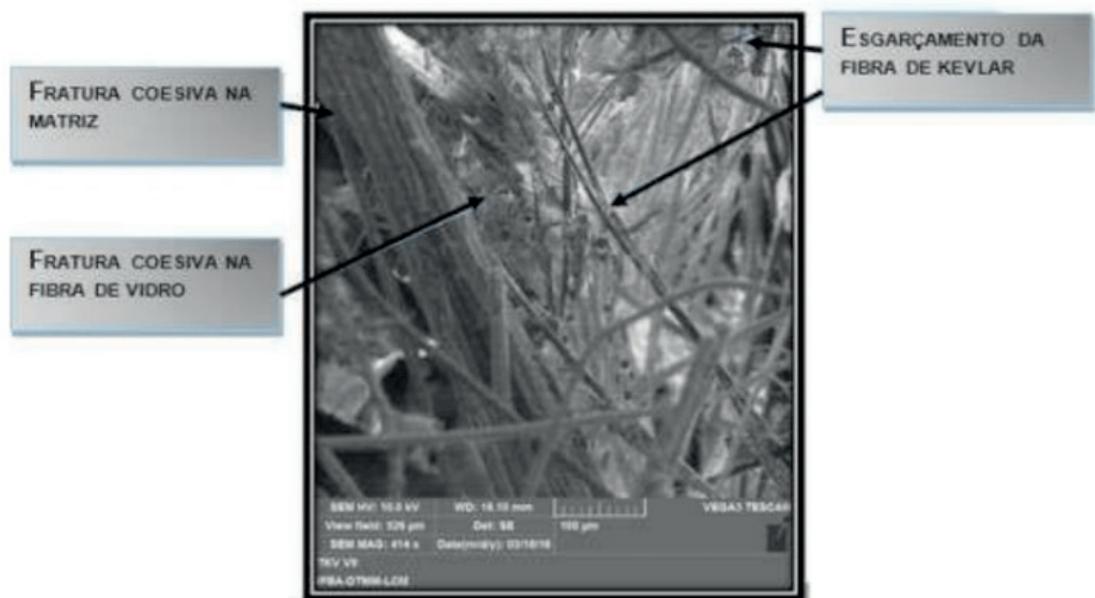


Figura 16 - Imagem do microscópio de varredura eletrônica (MEV) para o compósito LKV

Abaixo, pode-se observar fratura coesiva das fibras de carbono e esgarçamento ruptura das fibras de kevlar no laminado LKC, conforme figura 17.

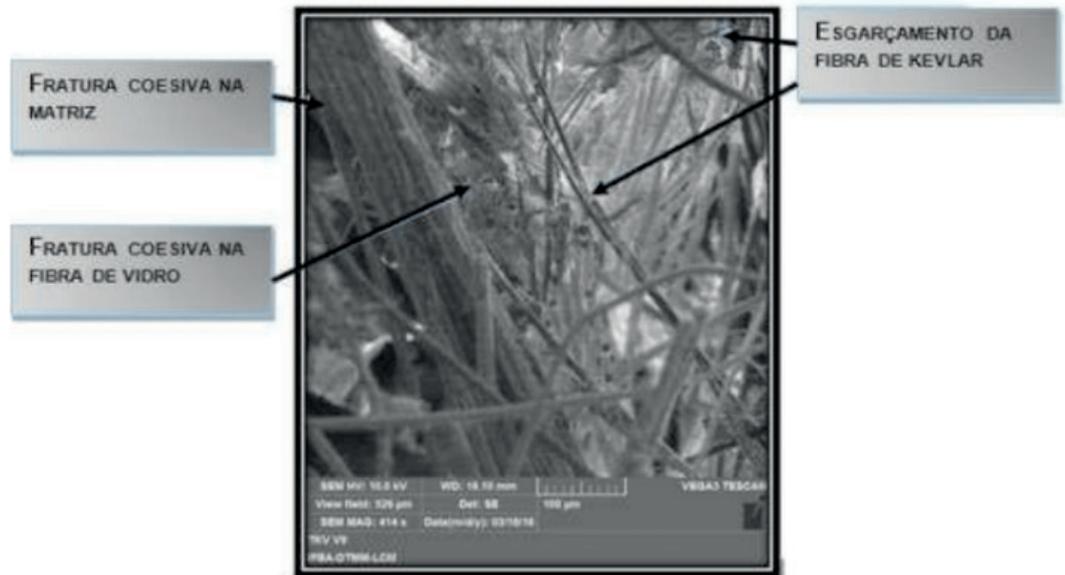


Figura 17 - Imagem do microscópio de varredura eletrônica (MEV) para o compósito LKC

4 | CONCLUSÕES

Apesar do comportamento similar das curvas nos ensaios de absorção, quantitativamente o laminado de Kevlar/Carbono (LKC) absorveu mais umidade que o kevlar/vidro (LKV). Isso era esperado devido à conhecida resistência a umidade e consequente baixa permeabilidade da fibra de vidro. Em decorrência disso, o compósito LKV apresentou de forma geral menor percentual de perda em suas propriedades mecânicas que o LKC. A deformação de ruptura aumentou, tendo a do LKC quase dobrado, mostrando que sob efeito da umidade os compósitos tendem a ganhar ductilidade. A queda no módulo de elasticidade dos laminados indica diminuição da rigidez. A respeito das propriedades de flexão, ambos os materiais apresentaram decréscimo da resistência e módulo de flexão, com alterações maiores para o LKC. Já a deflexão máxima para os dois compósitos sofreu alteração de valores bem próximos, o que indica que a umidade age sobre a elasticidade de ambos de maneira parecida. Pode-se concluir que a absorção de umidade tem efeitos diretos sobre as propriedades mecânicas dos materiais, e que estes são proporcionais a quantidade absorvida. Materiais mais permeáveis sofrerão alterações mais severas sobre suas características quando submetidos a umidade.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro do PRPGI/IFBA.

REFERÊNCIAS

ASTM D3878 – 07: **Standard Terminology for Composite Materials**, ASTM International, Philadelphia, 2007.

ASTM D3039M – 08: **Standard Test Methods for Tensile Properties of Polymer Matrix Composites**, ASTM International, Philadelphia, 2008.

JUNIOR, E. O. M. **influência da absorção de umidade nas propriedades mecânicas e da fratura em laminado compósito híbrido de kevlar-carbono, 2015**. Trabalho de conclusão curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Salvador

LEÃO, M. A. - **Compósitos poliméricos a base de fibras de licuri: efeitos da hibridização e do envelhecimento ambiental acelerado, 2010**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal

MIRANDA, P. M. **influência da absorção de umidade nas propriedades mecânicas e da fratura em laminado compósito híbrido de kevlar-vidro, 2015**. Trabalho de conclusão curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Salvador

OLIVEIRA, J.F. S. **Plásticos Reforçados a Base De Tecidos Híbridos: Efeitos da Anisotropia e Geometria Normativa na Caracterização Mecânica e da Fratura**. 2013. Dissertação (Doutorado em Engenharia dos Materiais) - PPGCEM – UFRN, Natal

OTA, W.N. **Análise de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Vidro Utilizados pela Indústria Automotiva Nacional**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM TECIDO HÍBRIDO DE KEVLAR-CARBONO: INFLUÊNCIA DA ABSORÇÃO DE UMIDADE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Eval Oliveira Miranda Junior

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Helen Fernandes de Sousa

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Ana Claudia Rangel da Conceição

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Victor Antunes Silva Barbosa

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Olímpio Baldoino da Costa Vargens Neto

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

Mirtânia Antunes Leão

IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

RESUMO: Novos materiais com propriedades mecânicas que atendam às demandas modernas vêm sendo desenvolvidos, como os compósitos poliméricos. O crescente uso para aplicações práticas torna relevante o estudo

dos mesmos sob condições que simulem o meio onde serão utilizados. Esse trabalho tem por objetivo estudar o comportamento de um compósito híbrido sob influência da umidade. Um compósito reforçado com fibras de carbono AS4 e kevlar 49 em conjunto com a matriz de resina epóxi éster vinílica foi desenvolvido. Os corpos de prova foram submersos em água destilada até atingir seu ponto de saturação (norma ASTM D 570-98). Os resultados dos ensaios (tração uniaxial e flexão em três pontos, seguindo as normas ASTM D3039– 08 e ASTM D 790 – 10) foram comparados aos existentes na literatura para o estado seco. As fraturas foram analisadas através de microscópio ótico e eletrônico de varredura.

PALAVRAS-CHAVE: Plásticos Reforçados Híbridos. Mecânica de Fratura. Compósitos Poliméricos. Kevlar-carbono.

ABSTRACT: To make this investigation FRP were manufactured using hybrid fabrics made of AS4 carbon fiber and Kevlar 49 as reinforcement and epoxy ester vinyl resin (DERAKANE 411-350) as matrix. Every laminate was built with four reinforcement layers. 21 specimens were made to perform mechanical and absorption tests (seven for tensile tests, seven for three-point bending tests and seven for absorption tests). The specimens were submerged in distilled water until their full saturation. The

results of mechanical tests obtained with the specimens submitted to absorption tests were compared to results found in the literature for dry specimens. Fracture analysis was made using scanning electron microscopy. Graphics show the percentage of moisture absorption by the specimens. Tests results registered show that the composite mechanical properties decreased with moisture absorption.

KEYWORDS: Hybrid fiber reinforced plastics, Fracture mechanics, Polymer composites, Kevlar-carbon fibers.

1 | INTRODUÇÃO

No contexto da necessidade de novos materiais, surgem os compósitos reforçados com tecidos híbridos de alto desempenho, também conhecidos como plásticos reforçados, que apresentam alto suporte de carga aliado à leveza, sendo indicado para utilização em elementos estruturais. As propriedades mecânicas inerentes às fibras sintéticas trazem benefícios às construções das mais variadas formas, como por exemplo: coletes à prova de balas, capacetes de proteção, cascos de navios, entre outros. As propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos reforçados com fibras dependem de diversos fatores, os que mais se destacam são: módulo elástico e resistência da fibra, estabilidade química da resina, resistência interfacial, diâmetro e comprimento das fibras, fração volumétrica e forma de distribuição das fibras na matriz (JOSEPH, 1996). Estudos mostram que os compósitos poliméricos absorvem umidade, fenômeno tolerável até limiares ideais, dependendo do tipo de aplicação para o qual esse material venha a ser utilizado. Porém, ultrapassados esses limiares, a absorção de umidade passa a ser um problema, pois pode comprometer a integridade estrutural dos compósitos, prejudicando sua aplicabilidade, não mantendo seu rendimento tão alto quanto se estivesse seco. Este trabalho teve como propósito de pesquisa investigar a interferência da umidade no desempenho mecânico desse plástico reforçado bem como nos seus mecanismos de fraturas. Para tanto foram desenvolvidos compósitos à base de tecidos híbridos envolvendo fibras de carbono AS4 e kevlar 49, com a matriz constituída pela resina epóxi éster vinílica (DERAKANE 411-350), denominado **LKC** que de acordo com o Éster Vinílica (2016), existem usos clássicos deste tipo de resina como na indústria de papel e celulose, tanques, tubulações, torres e dutos, entre outros, mas outros setores perceberam que estas resinas poderiam ter seu uso ampliado devido a suas qualidades. Todos os laminados compósitos foram constituídos com quatro camadas de reforços. Para os ensaios mecânicos e de absorção foram confeccionados 21 corpos de prova (sete para o ensaio de tração uniaxial, sete para o ensaio de flexão em três pontos e sete para o ensaio de absorção) que foram submersos em água destilada até atingir seu ponto de saturação. Os resultados dos ensaios mecânicos dos corpos de prova submetidos a ensaio de absorção de umidade foram comparados com os existentes na literatura

para corpos de prova seco (OLIVEIRA, 2013). O ensaio de absorção foi construído obedecendo a norma ASTM D570-98, foram coletados os dados para a construção de um gráfico. As microscopias ótica e eletrônica de varredura foram utilizadas para análise da fratura.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para preparação dos corpos de prova foram seguidos os seguintes passos: 1) a placa do compósito foi cortada em um laboratório do IFBA utilizando uma máquina de corte marca Maquita com um disco adiantado; 2) os corpos de prova de tração uniaxial e flexão em três pontos foram lixados com lixas d'água e dois de cada conjunto polidos para posterior análise microscópica. As principais dimensões adotadas para os corpos de prova para os ensaios de absorção, tração uniaxial e flexão em três pontos encontram-se na tabela 1.

Laminado	Ensaio	Comprimento(mm)	Largura (mm)	Espessura Média (mm)	Galgo (mm)
LKC	Absorção	76,2	25	2,12	-
	Tração Uniaxial	250	25	2,13	127
	Flexão de Três Pontos	56	25	2,12	34

Tabela 1 – Dimensão do Compósito para os Ensaio de Absorção, Tração Uniaxial e de Flexão de Três Pontos.

O ensaio de absorção consistiu em submergir os corpos de prova em um recipiente plástico contendo 3 litros de água destilada a uma temperatura média de 20° C. Esses corpos de prova foram pesados em uma balança digital com quatro casas decimais antes de serem submergidos, seguindo a norma ASTM D 570-98. Foi feita a primeira pesagem (0 hora), em seguida foi imerso em água destilada e aferida sua massa em intervalos de tempos definidos: 12 horas, 24 horas, 2 dias, 3 dias, 4 dias, 5 dias, 6 dias, 1 semana, 2 semanas e partir de então foi pesado quinzenalmente. Com os dados coletados foi traçada a curva de absorção, observando a evolução do gráfico, percebeu-se que a taxa de saturação foi atingida quando foi observada a linearização do gráfico sentido abscissa. Esses corpos de prova continuaram imersos para posterior realização dos ensaios de tração uniaxial e flexão de três pontos, visando uma comparação entre suas propriedades já conhecidas de quando estavam secos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

ENSAIO DE ABSORÇÃO

Através da análise dos dados foi construído um gráfico de absorção x tempo que mostra claramente a evolução da absorção de umidade desse composto híbrido. Conforme previsto, houve uma inclinação acentuada nas primeiras 24 horas do ensaio, representando 51,47% do total de absorção desse composto. O laminado continuou absorvendo nos dias seguintes diminuindo naturalmente essa porcentagem. No 28º dia, acentuou a linearização da curva, quando foi observado que a curva tenderia a estagnar, o que de fato foi comprovado com a coleta dos dados subsequentes. No 98º dia foi encerrada a coleta de dados, pois o objetivo foi encontrado quando foi comprovado que o material já tinha atingido o percentual de absorção e comparação. O percentual de absorção de umidade obtido foi de 1,6%, conforme a figura 1.

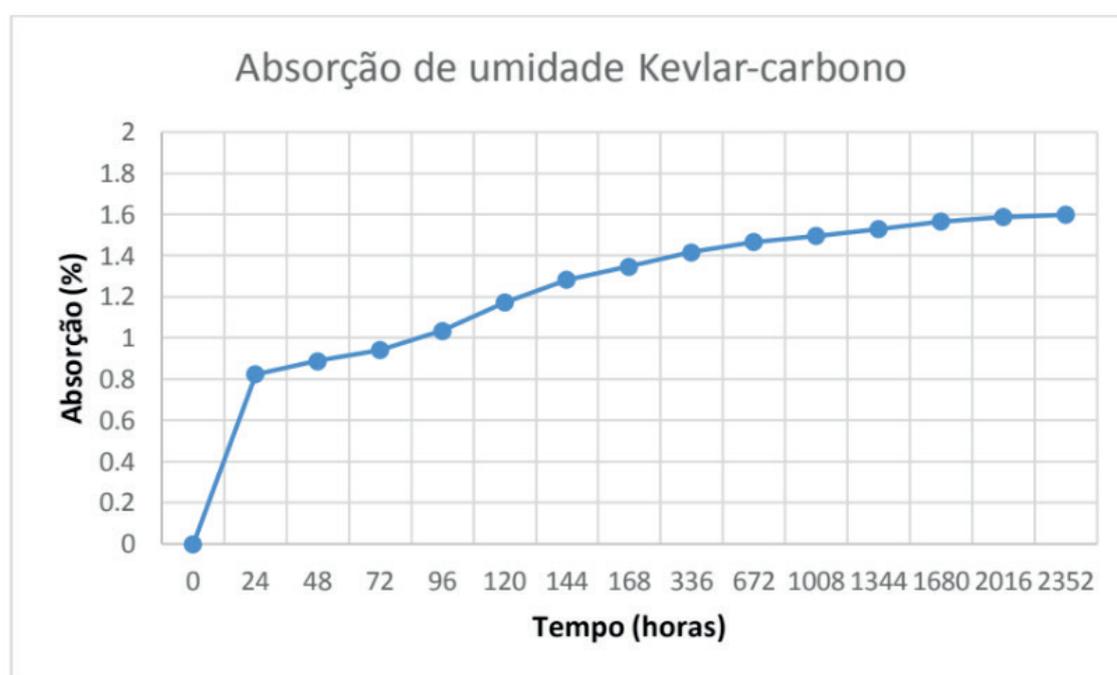


Figura 1 - Gráfico de absorção

ENSAIO DE TRAÇÃO UNIAXIAL

Para preservar o seu estado de saturação, os CP's saturados foram retirados da água destilada apenas no exato momento para a realização do ensaio de tração uniaxial. O ensaio foi realizado e os resultados encontram-se na figura 2 que mostra o comportamento mecânico obtido caracterizado pelo perfil linear elástico em termos da relação Tensão x Deformação até a fratura final dos corpos de prova.

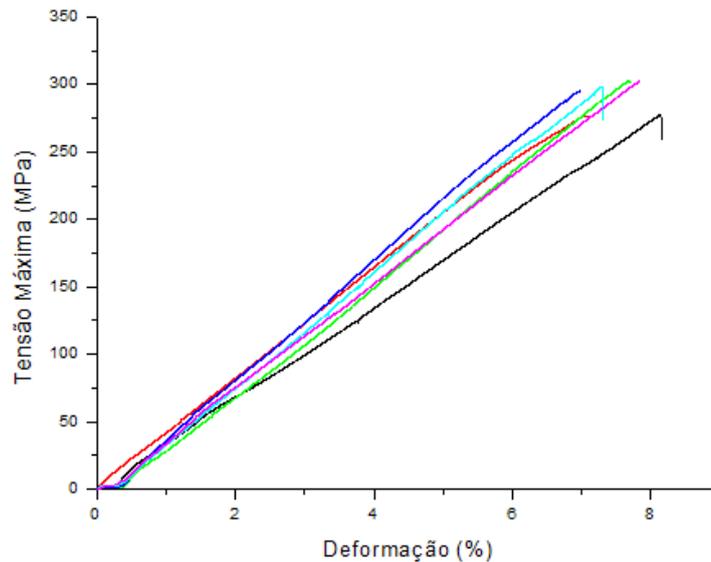


Figura 2 - Gráfico de Tensão x Deformação (Tração Uniaxial)

Analisando a Tabela 2 podemos perceber a influência da umidade nas propriedades mecânicas. A tensão última teve uma queda de 31,7%, já no módulo de elasticidade foi constatado um decréscimo de 64,71% e a deformação de ruptura sofreu um aumento de mais de 88,7%.

Propriedades Mecânicas	Valores Médios		Desvio Padrão (σ)	
	Seco	Úmido	Seco*	Úmido
Tensão Última (MPa)	410,68	280	16,97	33,47
Módulo de Elasticidade (GPa)	17,06	6,02	15,30	0,78
Deformação de Ruptura (%)	3,02	5,7	18,87	1,00

Tabela 2 - Comparativo das Propriedades Mecânicas Antes e Depois da Saturação –CP's LKC – Tração Uniaxial

*Valores secos extraídos de Oliveira (2013).

As figuras 3, 4 e 5 mostram um comparativo de perdas de propriedades.

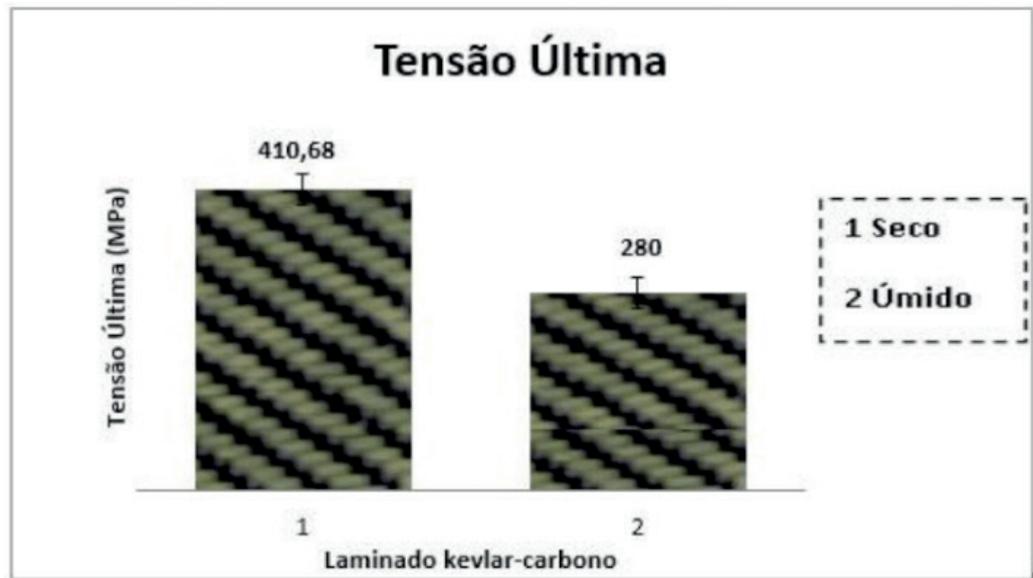


Figura 3 - Gráfico comparativo das perdas das propriedades – Tensão

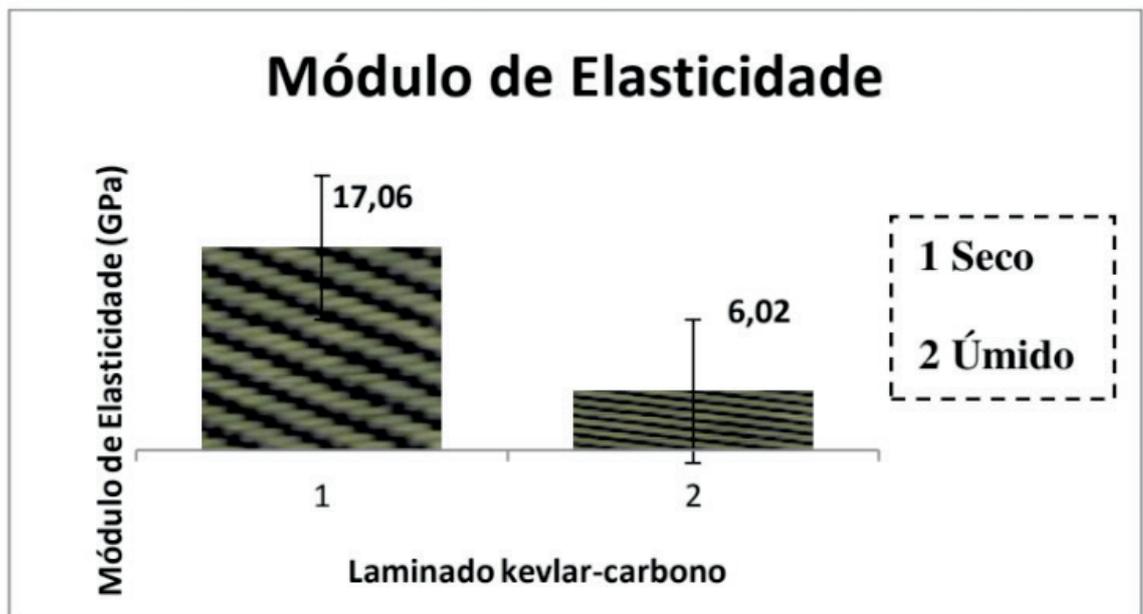


Figura 4 - Gráfico comparativo das perdas das propriedades – Módulo da Elasticidade

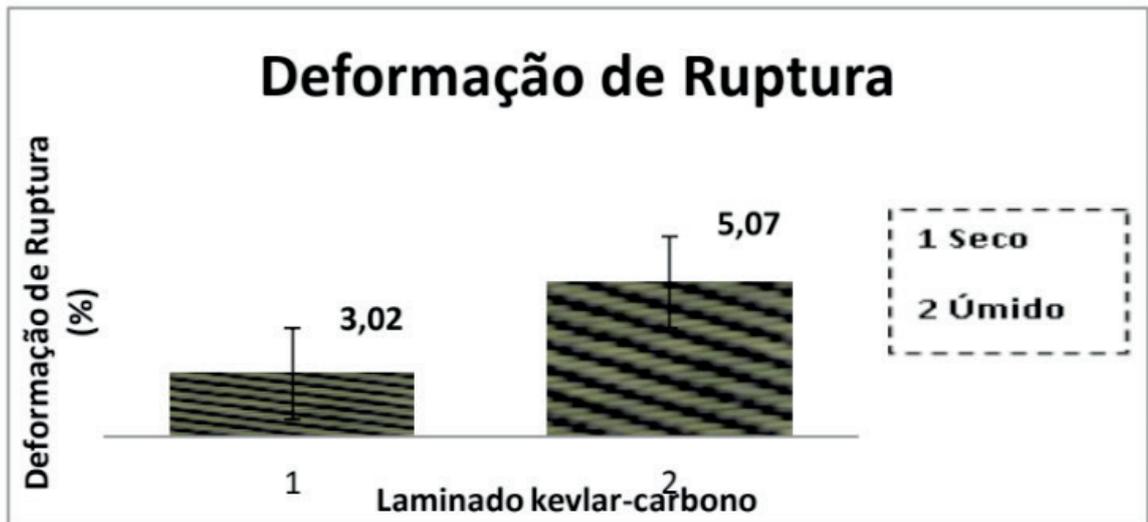


Figura 5 - Gráfico comparativo das perdas das propriedades – Deformação de ruptura

ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

Nesta seção analisa-se a resposta mecânica do laminado composto **LKC** levando em conta a influência da absorção da umidade nas propriedades dos compósitos através dos ensaios realizados nos CP's. O gráfico abaixo mostra o perfil das curvas Tensão x Deflexão obtido pelos CP's através do ensaio de flexão de três pontos (Figura 6).

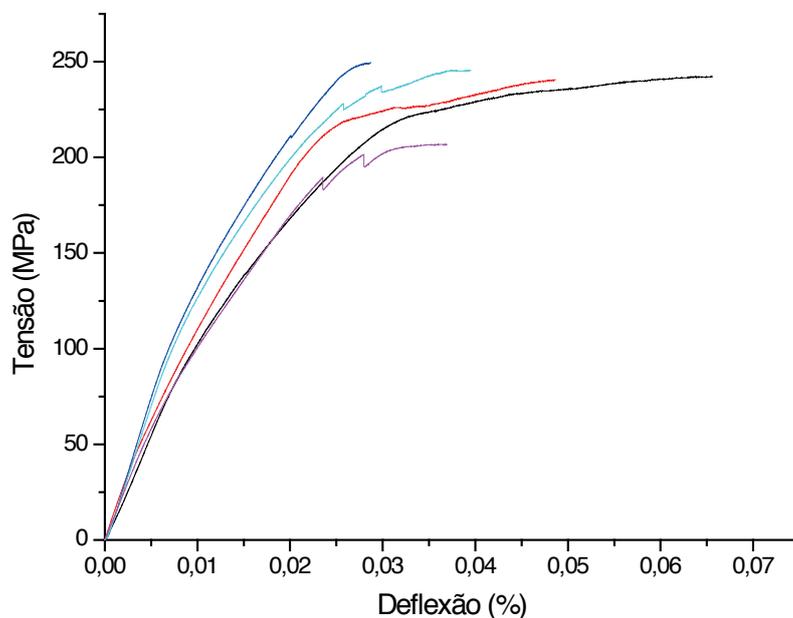


Figura 6 - Gráfico Tensão x Deflexão (Flexão)

Assim como na tração uniaxial, o comportamento entre a tração e a deflexão pode ser considerado linear elástico até a fratura final do material. Entretanto,

diferentemente da tração, na flexão de três pontos já se observam as variações em suas curvas, quedas essas caracterizadas pelas fraturas ocorridas nas diferentes fibras, em diferentes intensidades de cargas durante o ensaio. Analisando a tabela com os valores das propriedades mecânicas de resistência à flexão, módulo de flexão e deflexão máxima, pode perceber que há uma redução de 22,84% na resistência à flexão. Também observamos uma queda considerável no módulo de flexão, chegando ao patamar de 47%, no entanto a deflexão máxima sofreu um decréscimo de 97,54%.

Propriedades Mecânicas	Valores Médios		Dispersão (%)	
	Seco	Úmido	Seco	Úmido
Resistência à Flexão (MPa)	307	236,91	23,47	17,27
Módulo de Flexão (GPa)	15,89	7,49	10,81	1,06
Deflexão Máxima (%)	2,03	0,05	21,66	0,01

Tabela 3 - Propriedades Mecânicas – CP's LKC– Flexão de Três Pontos

As figuras 7, 8 e 9 mostram as propriedades mecânicas estudadas neste ensaio de flexão de três pontos. Podemos verificar de forma mais clara a diferença entre esses coeficientes analisados.

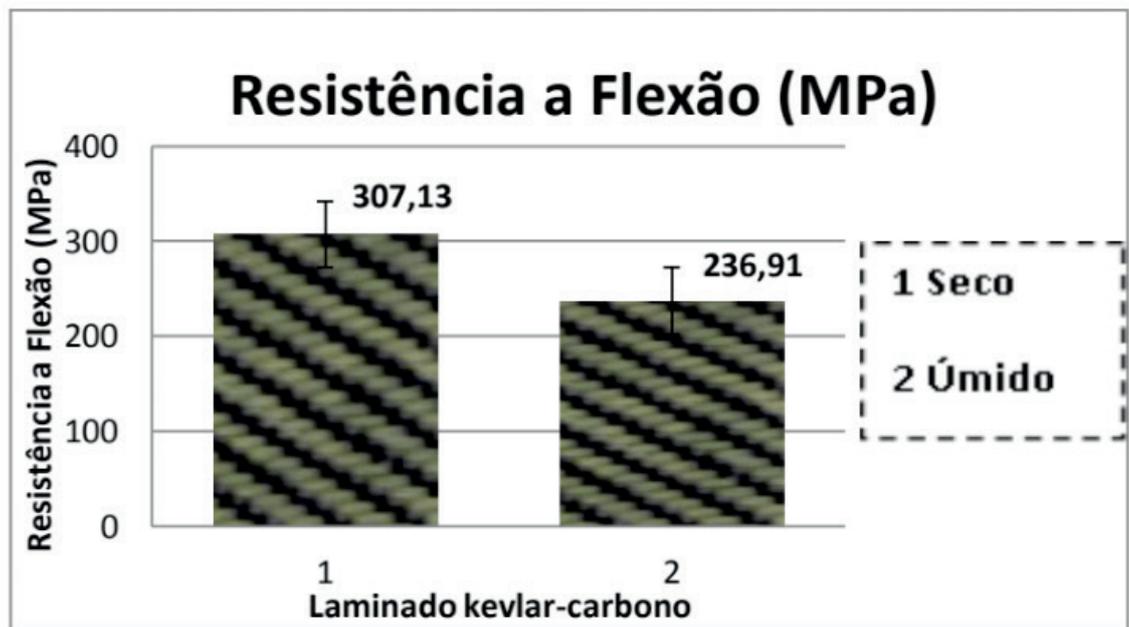


Figura 7- Gráfico comparativo das perdas das propriedades – Resistência à Flexão

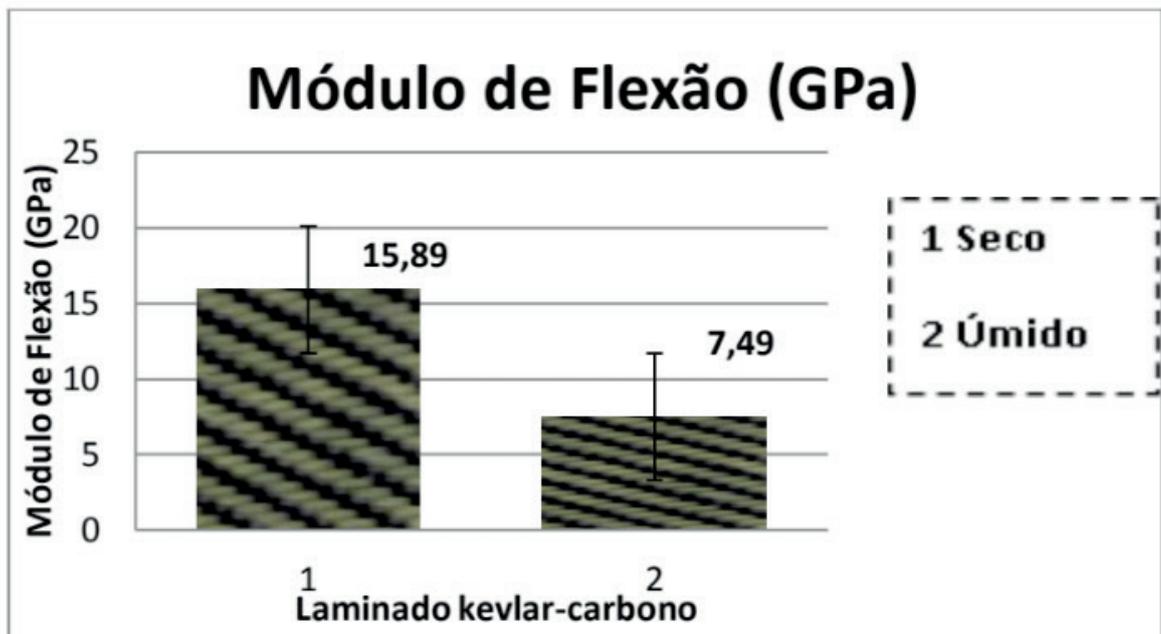


Figura 8 - Gráfico comparativo das perdas das propriedades – Módulo de Flexão

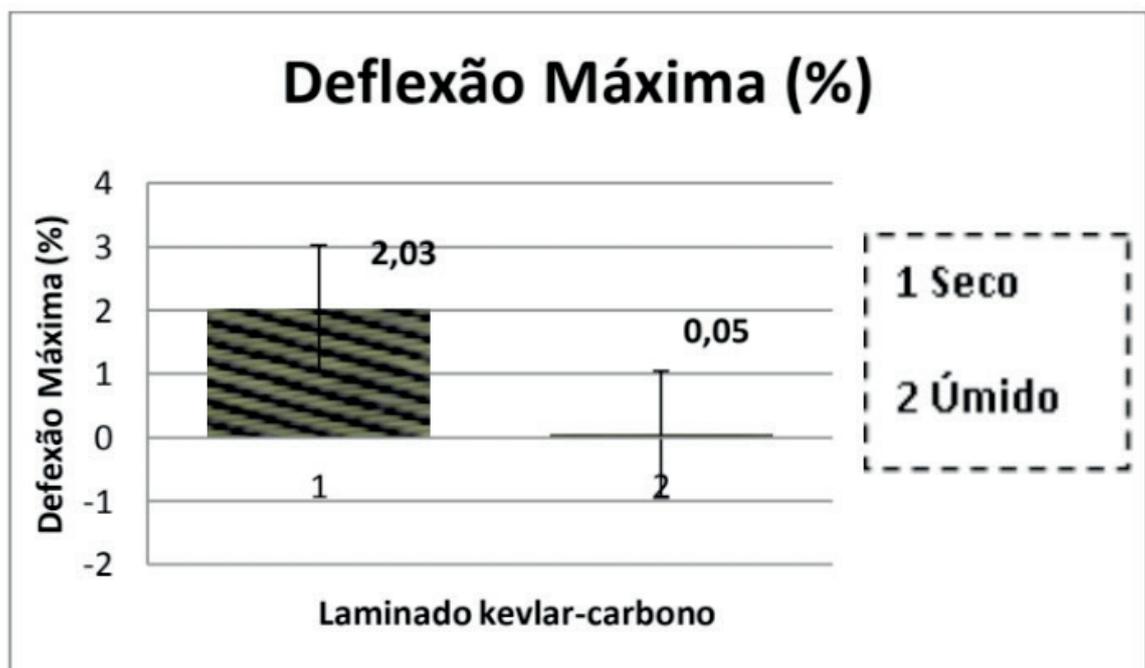


Figura 9 - Gráfico comparativo das perdas das propriedades – Deflexão Máxima

4 | CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios e análises realizados nos plásticos reforçados por fibras de kevlar/carbono após o ensaio de absorção e a comparação com o estado seco presente na literatura mostram empiricamente que a umidade interfere diretamente na integridade estrutural do material, modificando suas propriedades mecânicas. Foi

percebido que no ensaio de tração uniaxial houve redução do valor quantitativo da tensão última. O módulo de elasticidade também diminuiu, o que indica diminuição da rigidez. No entanto, a deformação de ruptura teve significativo acréscimo em comparação com o material no estado seco, o que evidencia ganho na ductilidade. No ensaio de flexão em três pontos, foi constatada a redução da resistência à flexão, o decréscimo do módulo de elasticidade do material e também da deflexão máxima. Dessa forma, se pretendida a aplicação do compósito híbrido de kevlar/carbono, para o dimensionamento de estruturas mecânicas e o cálculo de resistência dos materiais deve ser levado em consideração a presença da umidade, já que ela influencia consideravelmente as propriedades mecânicas do material.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro do PRPGI/IFBA.

REFERÊNCIAS

ASTM. ASTM D3878-07: **Standard Terminology for Composite Materials**. Philadelphia: ASTM International, 2007.

ÉSTER VINÍLICA. Disponível em <<http://www.estervinilica.com.br/>> Acesso em 02 de Agosto de 2016.

JOSEPH, K. THOMAS, S. **Effect of Chemical Treatment on Tensile Properties of Short Sisal Fiber-Reinforced Polyethylene Composites**. Polymer, v.37, n.23, p.5139-5149, nov. 1996.

OLIVEIRA, J. F. de S. **Plásticos reforçados a base de tecidos híbridos: efeitos da anisotropia e geometria normativa na caracterização mecânica e da fratura**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). X p. Departamento de X da Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal, 2013.

FRICITION AND WEAR OF NANOCOMPOSITES POLYSTYRENE / KAOLINITE

José Costa de Macêdo Neto

Department of Materials Engineering, School of
Engineering, Amazonas State University

Manaus- Amazonas

Ana Emília Guedes

Department of Mechanical Engineering, Federal
University of Rio Grande do Norte

Natal- Rio Grande do Norte

Nayra Reis do Nascimento

Department of Materials Engineering and
Bioprocess, Faculty of Chemical Engineering,
University of Campinas

Campinas, São Paulo

João Evangelista Neto

Department of Materials Engineering, School of
Engineering, Amazonas State University

Manaus- Amazonas

Waldeir Silva Dias

Department of Materials Engineering, School of
Engineering, Amazonas State University

Manaus- Amazonas

Bruno Mello de Freitas

Department of Materials Engineering, School of
Engineering, Amazonas State University

Manaus- Amazonas

Solenise Pinto Rodrigues Kimura

Department of Materials Engineering, School of
Engineering, Amazonas State University

Manaus- Amazonas

Eduardo Rafael Barreda

Department of Mechanical Engineering, Federal
University of Rio Grande do Norte

Natal- Rio Grande do Norte

ABSTRACT: The production of polymeric nanocomposites materials using natural clays the reinforcement Has Been researched enough. The improved properties Compared to the polymer without reinforcement is the great appeal of this kind of materials. The kaolinite is a natural clay used as filler in polymer nanocomposites. In this article we were producing a nanocomposite polymer by polymerizing in situ in Polystyrene emulsion with 0, 1, and 3% kaolinite. The nanocomposite was characterized by XRD and TEM. The nanocomposites were characterized using friction and wear tests. The results showed that the nanocomposite with 3% kaolinite showed higher wear resistance and higher coefficient of friction.

KEYWORDS: polymer nanocomposites, kaolinite, wear, friction.

1 | INTRODUCTION

Polymer nanocomposites is a class of material where the load is at least one of their dimensions in manometric size (1-100nm) dispersed in a polymer matrix (KIM, 2011). The

morphology of nanoparticles used in nanocomposites is shaped like nanospheres, nanofibers, nanotubes, nanowires and layered nanomaterial (Ma, 2014; ROMERO, 2012; CHIU, 2014; IMAI, 2010).

Nano-fillers widely used in polymeric nanocomposites are natural layered clays (6). Among the natural layered clays, the kaolinite stands out to be abundant in nature and chemically inert (GARDOLINSKI, 2003).

Clays present several advantages to the preparation of nanocomposites. They are the nano-filler most abundantly available, can be easily dispersed in the majority of polymers, present high chemical intercalation ability and can be organically modified. The resulting properties of the final material can be superior to the properties of other engineering materials, such as pure polymers, microcomposites and the traditional polymeric composites (VILLANUEVA, 2009). Compared to polymer composites, the nanocomposites that use clays as reinforcement can show better gas and membrane barrier properties (due to the high aspect ratio of the clays), flammability and thermal resistance (due to high energy binding of clay silicates and low thermal expansion in comparison to metals and polymers) and electrical properties (due to the ability to exchange cations or transfer protons from water in the interlayer) (PAUL, 2008).

The wear resistance is an important property being investigated for composite materials and polymer nanocomposites. The wear phenomenon can be defined as the degradation of a material resulting from the use or from the interaction with the environment. The wear can occur due to the frictional such as gears, floors, hydraulic pumps, bones, teeth and others. The main types of wear are classified as: abrasion, adhesion and erosion.

Some studies have been conducted on composite materials and nanocomposites, such as the poly (methyl methacrylate) (PMMA) and zirconium oxide (ZrO₂) filled composites (AKINCI, 2014); Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) composites filled with carbon nanotube (MCNTs) (WANG, 2016); high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites with organosilane-functionalized graphitic nanomaterials (LIU, 2014).

The objective of this study is to investigate the friction and the wear of polymeric nanocomposites polystyrene / kaolinite (0, 1 and 3% by weight of kaolinite in relation to styrene monomer) produced by *in situ* emulsion polymerization.

2 | EXPERIMENTAL

Reagents

The kaolinite from the State of Amazon, Brazil and processed by Arnil Union Northeast mining company (located in the State of Rio Grande do Norte, Brazil).

Dimethylsulfoxide (DMSO, Synth), monomer styrene (St, Sigma Aldrich) washed four times with a 10 w/v% sodium hydroxide (Fmaia), potassium persulfate (KPS, Sigma Aldrich), sodium lauryl sulfate (SLS, Fmaia), hydroquinone (Sigma Aldrich). Distilled and deionized water.

Synthesis of the nanocomposite polystyrene / kaolinite

The nanocomposite polystyrene / kaolinite (PS-KAO) was prepared by *in situ* emulsion polymerization. For the synthesis of the polymer nanocomposite a batch reactor (capacity of 1000mL) with heating jacket, mechanical stirrer, reflux condenser, and purging tube was used. 1 and 3%wt (based on monomer) of kaolinite (%KAO) modified with DMSO by method described by Essaway et al. (2009) 133.90g of St, 537.94g of water, an aqueous solution of 3.48g of SLS and another with 0.57g of KPS were added to the batch reactor. The reaction took place at 60°C, in constant agitation at 60rpm, under nitrogen flow, in 90 minutes.

Characterization

X-ray Diffraction (XRD)

(Shimadzo, XRD 7000) with CuK α radiation $k = 1.54060 \text{ \AA}$ with 2θ varying between 1.4-70° was utilized for characterization of clay and nanocomposites.

High Resolution Transmission Electronic Microscope (HRTEM)

For the present work, a High Resolution Transmission Electronic Microscope JEOL, JEM 3010 URP, Japan, equipped with a camera CCD, Gatan MSC794, was used. The images were obtained with image capturing software Gatan, Digital Micrograph. The conditions for HRTEM were 300 kV tension, spot size = 1 μ m and α -selector = 3, and beam current 111 μ A. Magnification was between 20,000-1,500,000.

Scanning electronic microscope (SEM)

Was used the TM-3000 model by Hitachi with DPI=95.91, Pixel Size=3310.55 Accelerating Voltage=15000 Volt.

Sample preparation and wear tests

Samples were injected using a mini-injector (Haake, MiniJet II, Thermo Fisher Scientific) with dimensions of 10mm of diameter and 3mm of thick disc. All samples of PS and nanocomposites PS-KAO were injected with an injection pressure of 500bar, injection time 30sec, cylinder temperature 200°C, mold temperature 40°C, 250bar discharge pressure and discharge time 15sec.

The samples were submitted to an ultrasonic bath for 10 minutes in isopropyl alcohol to remove impurities, and then dried with a hot air flow before starting the test. Finally, samples were weighed on analytical scale with a resolution of 0.1 mg.

The test was performed on a pin-on-disc tribometer type High Frequency

Reciprocating Test Rig - HFRR (PCS®Instruments). The normal load applied was 10N, $1,00 \pm 0.02$ mm length of path under a frequency of 20 ± 1 Hz at 50°C and the test duration was 60 minutes. The pair tribological (ball-disk: polymeric nanocomposite) were placed in the HFRR holders. A steel ball used was 52100 (bearing steel, microhardness 570-750HV, 6.0mm diameter).

3 | RESULTS

The Figure 1(i) shows XDR of kaolinite where it is observed the basal spacing ($d_{001} = 0.72\text{nm}$, $2\theta = 12.33^\circ$) (14). The Figure 1(ii) and 1(iii) shows XDR of polystyrene and nanocomposite polystyrene / kaolinite, respectively. The XRD of the formed nanocomposites (Figure 1(iii)) illustrates the absence of any reflection pertaining to the presence of any remaining ordering of the kaolinite, this holds mainly for the layers that become exfoliated and/or intercalated within the polymer matrix (ESSAWY, 2009).

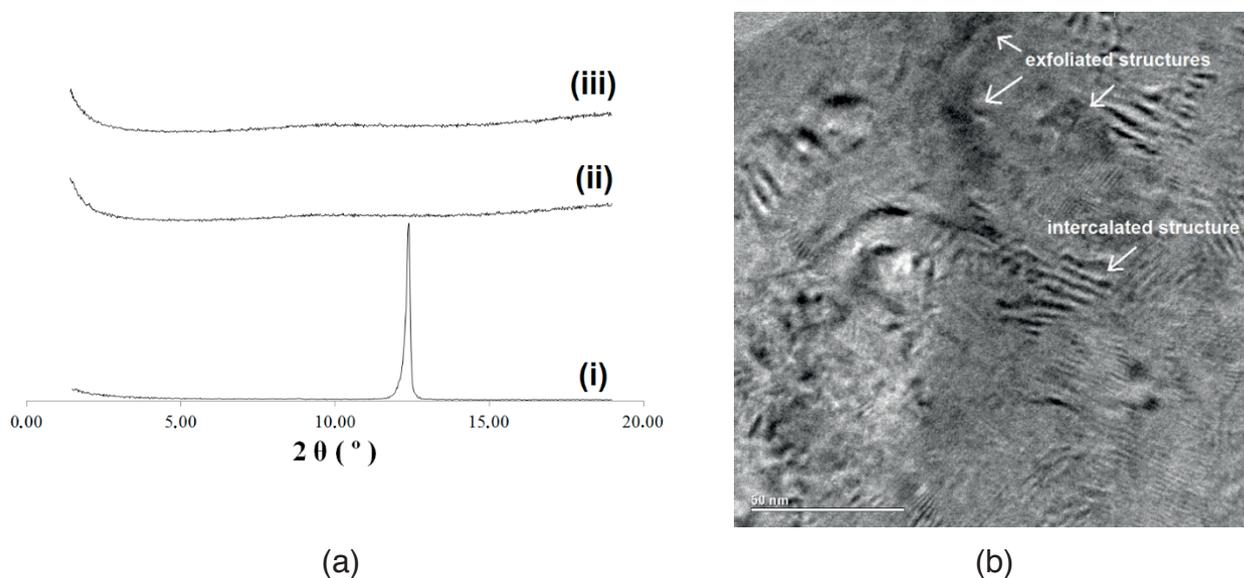


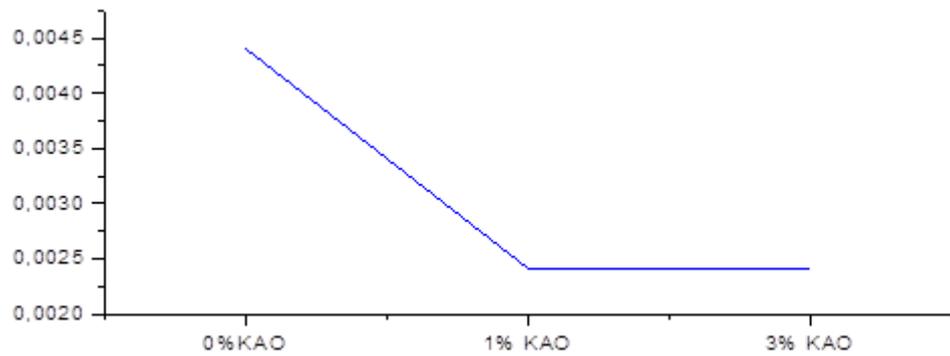
Figure 1. (a) XRD patterns of (i) Kaolinite, (ii) Polystyrene, (iii) Nanocomposite. (b) HRTEM image Clay disposition in the polymer matrix (PS). Magnification of 200k.

The clay, in intercalated form with ordered layers, as well as the polymer can be observed by Figure 1b. The monomer may have permeated between the layers of clay and polymerized, thus resulting in intercalation (ZHANG B, 2007).

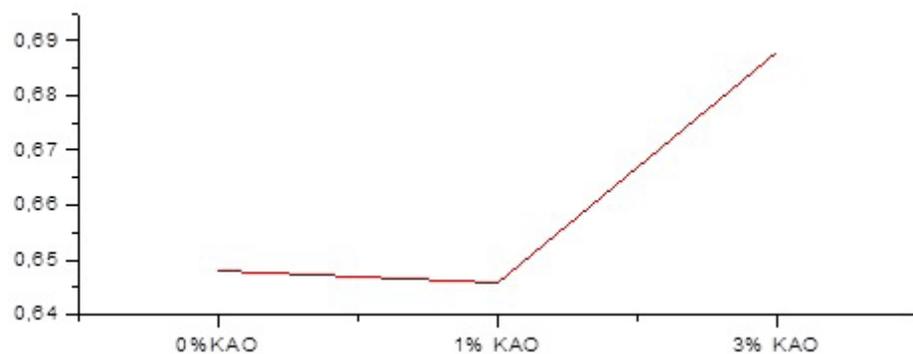
Exfoliated clay morphologies are shown as dark lines in Figure 1b, randomly distributed, in the polymer matrix. These exfoliated structures show a total absence of order between clay layers. Even though kaolinite exfoliation is rare, due to the high cohesiveness between layers, it was possible to obtain a great amount of exfoliated clay in the polystyrene (NETO, 2015).

From Figure 2 (a) it is observed mass losses from nanocomposites PS with 0, 1, and 3%KAO. It is observed that the nanocomposite with 0%KAO achieved greater

weight loss than the nanocomposites with 1 and 3%KAO. The presence of exfoliated and intercalated clay hampered the loss of mass during and testing. The Figure 2(b) shows the friction coefficient of the nanocomposites with 0, 1, and 3%KAO. The higher coefficient of friction was presented to the sample with 3%KAO. The hardness of the clay is greater than that of neat polystyrene (0%KAO) and added clay in the polystyrene matrix increased the coefficient of friction of the nanocomposites (AKINCI, 2014).



(a)



(b)

Figure 2. (a) Mass Loss, (b) Coefficient of Friction.

Figure 3 shows the image in Scanning Electron Microscopy-SEM from wear nanocomposites with 0 (A), 1 (B) and 3% KAO (C) with of 30, 80 and 50X (magnitude), respectively. It is observed in Fig. 2 (A, 30X) that 0% KAO showed fewer slots and grooves that nanocomposites with 1 and 3% KAO (Fig. B, C, 30X). In Fig. (A, 80X) but presented microcracks. This behavior shows that nanocomposite 0%KAO showed less wear resistance.

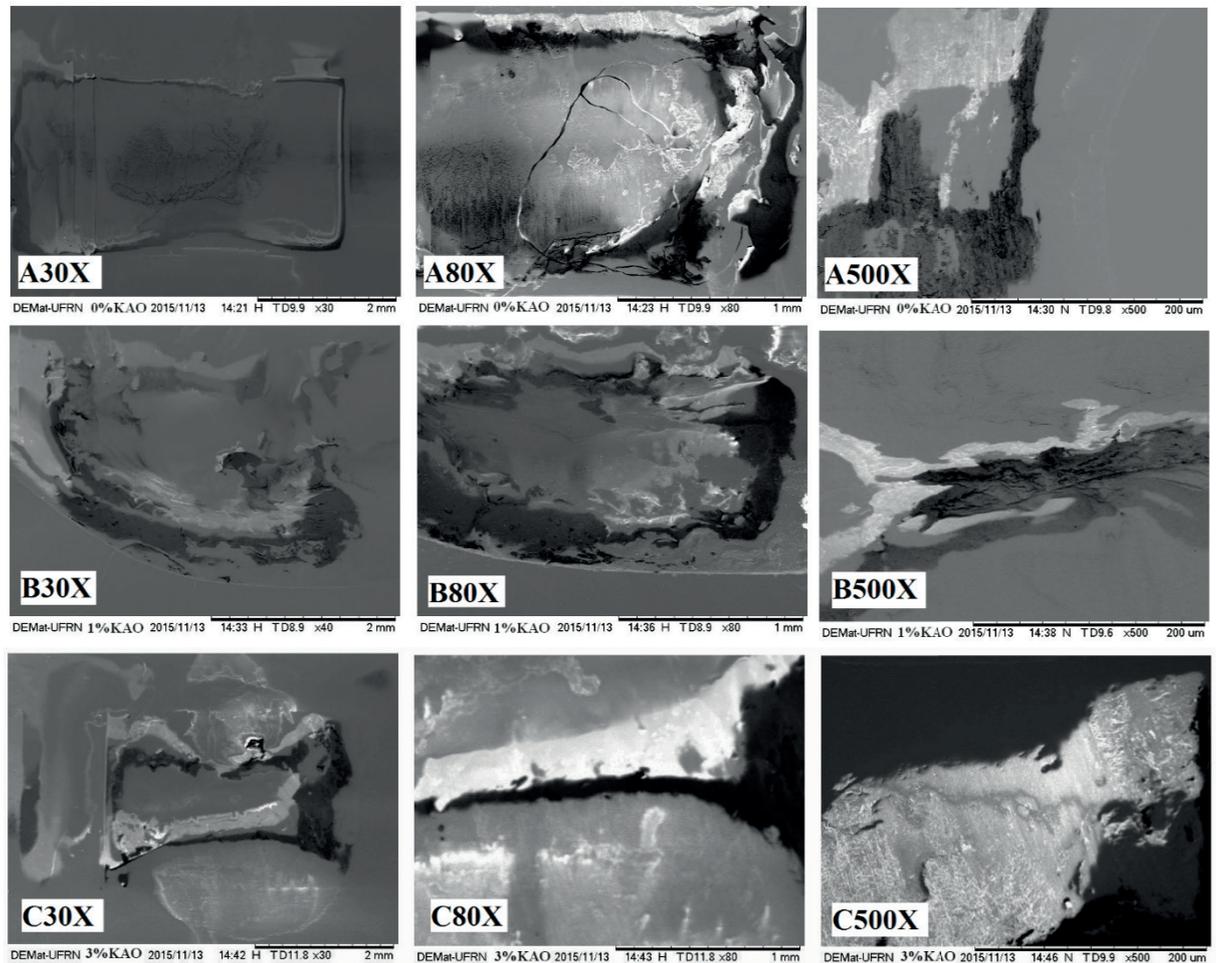


Figure 3. SEM of: A(0%Kao), B(1%Kao), C(3%Kao).

It can be seen by Figs. 2 (B, 80, 500X) and (C, 80X, 500X) that nanocomposites with 1 and 3%KAO showed more grooves and ridges that the 0%KAO (Fig. 2 A, 80X, 500X). Clay in the polystyrene matrix caused a rougher on the ball. The exfoliated and intercalated clay lamellae exert a high pressure on the polystyrene which surrounds it making it difficult to be plastically deformed and thereby increasing wear resistance (DASARI, 2005).

4 | CONCLUSION

The nanocomposites produced by *in situ* emulsion polymerization with 1 and 3% clay showed a mass loss less than the one with 0% KAO. Nanocomposites with 0 and 1%KAO showed lower coefficient of friction than nanocomposite with 3% KAO. By the SEM images it is observed that the nanocomposites with 1 and 3%KAO presented more risks, grooves and plastic deformation than the nanocomposite 0%KAO.

REFERENCES

- AKINCI, A.; SEN, S.; SEN, U. **Friction and wear behavior of zirconium oxide reinforced PMMA composites**. *Composites: Part B*, v.56, p. 42-47, 2014.
- CHIU, C. -W.; HUANG, T. -K.; WANG, Y. -C.; ALAMANI, B.G.; LIN, J. -J. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Prog. Polym. Sci.*, v. 39, 443-485, 2014.
- DASARI, A.; YU, Z. Z.; MAI, Yiu-Wing, VARLET, G. H. H. J. **Clay exfoliation and organic modification on wear of nylon 6 nanocomposites processed by different routes**. *Compos. Sci. Technol.*, v. 65, p.2314–2328, 2005.
- ESSAWY, H. A.; YOUSSEF, A. M.; ABD EL-HAKIM, A. A.; RABIE, A. M.. **Exfoliation of Kaolinite Nanolayers in Poly(methylmethacrylate) Using Redox Initiator System Involving Intercalating Component**. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, P. 177–184, 2009;
- GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M.; WYPYCH, Fernando. **Comportamento térmico da caulinita hidratada**. *Quim. Nova*, v. 26, p. 30-35, 2003.
- IMAI, T. In **Dielectric Polymer Nanocomposites**; NELSON, J. K.: Springer: New York, 2010, Chapter 3, p 65-93.
- KIM S.; PALOMINO, A. M. **Factors influencing the synthesis of tunable clay–polymer nanocomposites using bentonite and polyacrylamide**. *Appl. Clay Sci.* v. 51, p.491-498, 2011.
- LIU, Tian; WANG, Yu; EYLER, Allen; ZHONG, Wei-Hong. **Synergistic effects of hybrid graphitic nanofillers on simultaneously enhanced wear and mechanical properties of polymer nanocomposites**. *Eur. Polym. J.*, v. 55, p. 210-221, 2014.
- Ma P.-C.; ZHANG, Y. **Perspectives of carbon nanotubes/polymer nanocomposites for wind blade materials**. *Renewable Sustainable Energy Rev.* v. 30, p. 651:660, 2014.
- NETO, J. M.; BOTAN, R.; LONA, L. M. F.; NETO, J. E.; PIPPO, W. A., **Polystyrene/kaolinite nanocomposite synthesis and characterization via in situ emulsion polymerization**. *Polym. Bull.* v. 72, 387-404, 2015.
- PAUL, D. R.; ROBESON, L. M., **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**. *Polymer*, v. 49, p. 3187-3204, 2008.
- REHIM, M. H. A.; YOUSSEF, A. M.; ESSAWY, M. H. A. **Hybridization of kaolinite by consecutive intercalation: Preparation and characterization of hyperbranched poly(amidoamine)-kaolinite nanocomposites**. *Chem. Phys.* v. 119, p.546-552, 2010.
- ROMERO-IBARRA I.C.; BONILLA-BLANCAS E.; SÁNCHEZ-SOLÍS A.; MANERO O. **Influence of the morphology of barium sulfate nanofibers and nanospheres on the physical properties of polyurethane nanocomposites**. *Eur. Polym. J.*, v. 48, p. 670-676, 2012.

VILLANUEVA, M. P.; CABEDO, L.; GIMÉNEZ, E.; LAGARÓN, J. M.; COATES, P. D.; KELLY, A. L. **Study of the dispersion of nanoclays in a LDPE matrix using microscopy and in-process ultrasonic monitoring.** Polim. Test. V. 28, p. 277-287, 2009.

WANG, Q.; WANG, H.; WANG, Y.; YAN, F. **The influences of several carbon additions on the fretting wear behaviors of UHMWPE composites.** Tribol. Int. v. 93, p. 390-398, 2016.

ZHANG B.; Y. PAN, Li, X.; JIA, X.; WANG, X. **Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization.** J. Phys. Chem. Solids. v. 68, p. 135-142, 2007.

INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CAULIM E DE AGENTE COMPATIBILIZANTE NO ÍNDICE DE FLUIDEZ DE COMPÓSITOS PEAD/CAULIM

Márcio Alves de Lima

Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda(UniFOA), Discente do Mestrado Profissional em Materiais (MEMAT)
Volta Redonda – Rio de Janeiro

Gilmara Brandão Pereira

Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda(UniFOA), Discente do Mestrado Profissional em Materiais (MEMAT)
Volta Redonda – Rio de Janeiro

Ezequiel de Andrade Silva

Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda(UniFOA), Discente do Mestrado Profissional em Materiais (MEMAT)
Volta Redonda – Rio de Janeiro

Cirlene Fourquet Bandeira

Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda(UniFOA), Docente do Mestrado Profissional em Materiais (MEMAT)
Volta Redonda – Rio de Janeiro

Roberto de Oliveira Magnago

Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda(UniFOA), Docente do Mestrado Profissional em Materiais (MEMAT)
Volta Redonda – Rio de Janeiro

Sérgio Roberto Montoro

Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda(UniFOA), Docente do Mestrado Profissional em Materiais (MEMAT)
Volta Redonda – Rio de Janeiro

RESUMO: Na maioria das vezes os polímeros puros não apresentam as propriedades para atendimento das especificações técnicas, as quais a aplicação final requer. Tais propriedades podem ser aprimoradas através do emprego de cargas minerais e agentes compatibilizantes no processamento de compósitos de matrizes poliméricas reforçados com cargas minerais. O Caulim é um mineral global usado principalmente como pigmento para melhoria da aparência e funcionalidade do papel e tintas, como material de reforço para plásticos, como matéria-prima de cerâmica, como componente de tijolos refratários e produtos de fibra de vidro. No presente trabalho foram caracterizados compósitos poliméricos de PEAD reforçados com Caulim. Foram caracterizadas 4 famílias de compósitos onde foram variadas as proporções de carga mineral e agente compatibilizante. Foi possível constatar que o índice de fluidez apresentou uma pequena redução na maioria dos experimentos em relação ao PEAD puro. Pode-se constatar também a importância do agente compatibilizante na propriedade de índice de fluidez.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos, PEAD, Caulim, Índice de Fluidez, Compatibilizante.

ABSTRACT: Most of the time pure polymers do not have the properties to meet the technical specifications, which the final application

requires. Such properties can be improved by the use of mineral fillers and compatibilizing agents in the processing of polymer matrix composites reinforced with mineral fillers. Kaolin is a global mineral primarily used as a pigment for improving the appearance and functionality of paper and inks, as a reinforcing material for plastics, as a ceramic raw material, as a component of refractory bricks and fiberglass products. In the present work, polymeric composites of HDPE reinforced with Kaolin were characterized. Four families of composites were characterized in which the proportions of mineral filler and compatibilizing agent were varied. It was possible to verify that the fluidity index presented a small reduction in the majority of the experiments in relation to pure HDPE. It is also possible to verify the importance of the compatibilizing agent in the fluidity index property.

KEYWORDS: Composites, HDPE, Kaolin, Fluency Index, Compatibilizer.

1 | INTRODUÇÃO

Os polímeros são materiais extremamente versáteis, possuindo uma enorme gama de aplicações, esta versatilidade dos polímeros advém da sua grande diversidade em estruturas moleculares e propriedades que os tornam ideais para serem utilizados em várias aplicações. O polietileno é um dos polímeros de maior importância na indústria atualmente, devido seu baixo custo e por ser facilmente processável pela maioria dos métodos utilizados na indústria (CALADO, 2015).

A atratividade dos materiais compósitos vem aumentando, principalmente pela possibilidade que uma eventual mistura tem de melhorar propriedades mecânicas, físicas e químicas ou pela probabilidade de manter características próximas de um material puro, mas utilizando-o em menor quantidade, devido adição de um outro material muitas vezes de um custo menor. Estes materiais compósitos são constituídos por dois ou mais componentes, nomeadamente por uma fase contínua (em maior quantidade) e por uma fase dispersa (menor quantidade) (BREHM, 2014).

As cargas minerais atualmente ocupam posição de destaque na formulação de compósitos termoplásticos. As funções básicas da incorporação de minerais em polímeros evoluíram da simples substituição econômica e estratégia das resinas, intensificada pela crise do petróleo nos anos 70, para funções mais específicas como minerais ou polímero de aprimoramento de propriedades do compósito final (BIZZI, 2003).

Estudos revelam que em compósitos com polímeros, as cargas minerais são adicionadas devido razões como: redução de custo, melhorar o processamento, controle de densidade, efeitos ópticos, controle da expansão térmica, retardamento de chama, modificações no que se refere às propriedades de condutividade térmica, resistência elétrica e susceptibilidade magnética e propriedades mecânicas (SAKAHARA, 2012).

2 | METODOLOGIA

Para o processamento do compósito foram utilizados o PEAD fornecido gentilmente pela EEL/USP, campus de Lorena/SP. O Caulim foi adquirido comercialmente. E como agente compatibilizante foi utilizado o Epolene C-16, cedido pela UniFOA de Volta Redonda/RJ. Trata-se de um polietileno de baixa densidade modificado com anidrido maleico.

Foi utilizado um planejamento experimental para o processamento dos compósitos PEAD/Caulim. Foi usada a matriz experimental de Taguchi L_4 , com uma réplica no ponto central. A Tabela 1 apresenta os fatores de entrada e seus respectivos níveis.

Fatores	Nível Baixo (-)	Nível Médio (0)	Nível Alto (+)
A: Teor de Caulim (%)	10	20	30
B: Ter de Compatibilizante (%)	0	5	10

Tabela 1 – Fatores de entrada do processo e seus três níveis.

Fonte: os autores

Foram estudados a influência do teor de caulim e de compatibilizante conforme apresentado na Tabela 2.

EXPERIMENTOS	A	B
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Tabela 2 - Arranjo ortogonal de Taguchi L_4 acrescidos da réplica do nível médio. (-) Nível Baixo; (0) Nível médio; (+) Nível alto.

Fonte: os autores

As proporções de cada produto utilizado para cada batelada de preparo no homogeneizador homocinético (Marca Dryzer) pode ser verificada na Tabela 3.

Experimentos	Unidade	Caulim	Compatibilizante	PEAD
1	%	10	0	90
	Gramas	9	0	81
2	%	10	10	80
	Gramas	9	9	72
3	%	30	0	70
	Gramas	27	0	63
4	%	30	10	60
	Gramas	27	9	54
5	%	20	5	75
	Gramas	18	4,5	67,5
6	%	20	5	75
	Gramas	18	4,5	67,5
7	%	20	5	75
	Gramas	18	4,5	67,5

Tabela 3 - Matriz de experimentos com suas respectivas quantidades em gramas.

Fonte: os autores

3 | RESULTADOS

A Tabela 4 apresenta os resultados do índice de fluidez para cada experimento.

AMOSTRAS	% Caulim	% Compatibilizante	Índice de Fluidez (g/10')
PEAD PURO	0	0	6,92 ± 0,02
EXPERIMENTO 1	10	0	6,46 ± 0,03
EXPERIMENTO 2	10	10	7,68 ± 0,05
EXPERIMENTO 3	30	0	4,87 ± 0,08
EXPERIMENTO 4	30	10	6,67 ± 0,08
EXPERIMENTO 5	20	5	6,68 ± 0,09
EXPERIMENTO 6	20	5	6,54 ± 0,09
EXPERIMENTO 7	20	5	6,49 ± 0,02

Tabela 4 - Resultado do índice de fluidez de todos experimentos.

Fonte: os autores

4 | DISCUSSÃO

Os resultados de índice de fluidez são de suma importância para o estudo em questão, principalmente no que se refere ao comportamento de cada uma das composições com relação ao processo de moldagem. A processabilidade é um fator importante que influencia não só o custo de fabricação, como as propriedades finais

do material.

Como pode-se observar a Figura 1, com exceção do experimento 2, todos os demais experimentos apresentaram queda no índice de fluidez com a introdução de Caulim. Pode ser verificada uma queda significativa neste índice no experimento 3 (30% de caulim e sem compatibilizante).

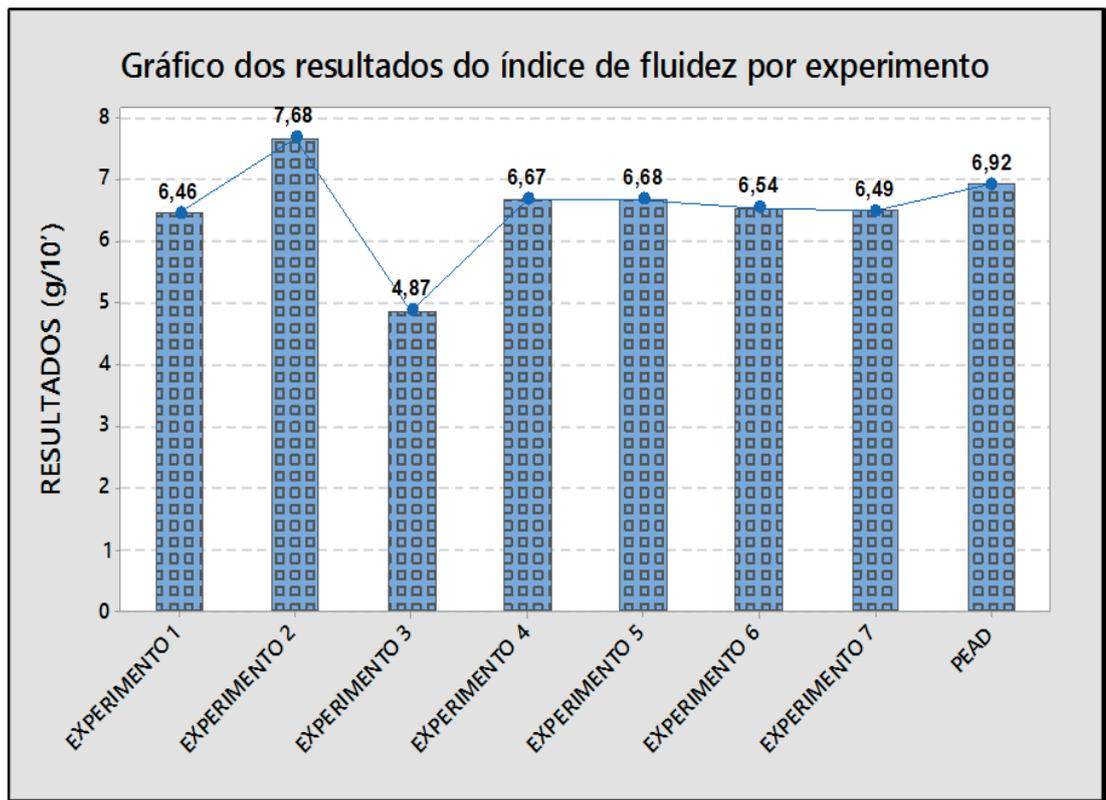


Figura 1 - Gráfico dos resultados do índice de fluidez por experimento.

Fonte: os autores

No que se refere a índice de fluidez, os resultados mostraram que na maioria dos experimentos, houve redução no índice de fluidez, quanto maior foi a quantidade de Caulim aplicado. A exceção foi o experimento 2. No caso do experimento 3, esta redução foi extremamente significativa. Os resultados de índice de fluidez menores quando incorporado o caulim, corrobora o que foi mencionado na revisão bibliográfica. Observou-se um aumento da viscosidade e conseqüentemente redução do índice de fluidez com a adição de Caulim ao PEAD, na maioria dos compósitos. No entanto, esta redução foi muito pequena (aproximadamente 6%) considerando experimentos com quantidade de 10 e 20% de caulim, conforme mostra a Figura 2.

O experimento 4 (30% de caulim e 10% de compatibilizante) comparado isoladamente com o PEAD puro, apresentou uma redução do índice de fluidez de apenas 4% aproximadamente. Esta análise indicou que o índice de fluidez do compósito com 30% de caulim pode ser melhorado com a aplicação do agente compatibilizante.

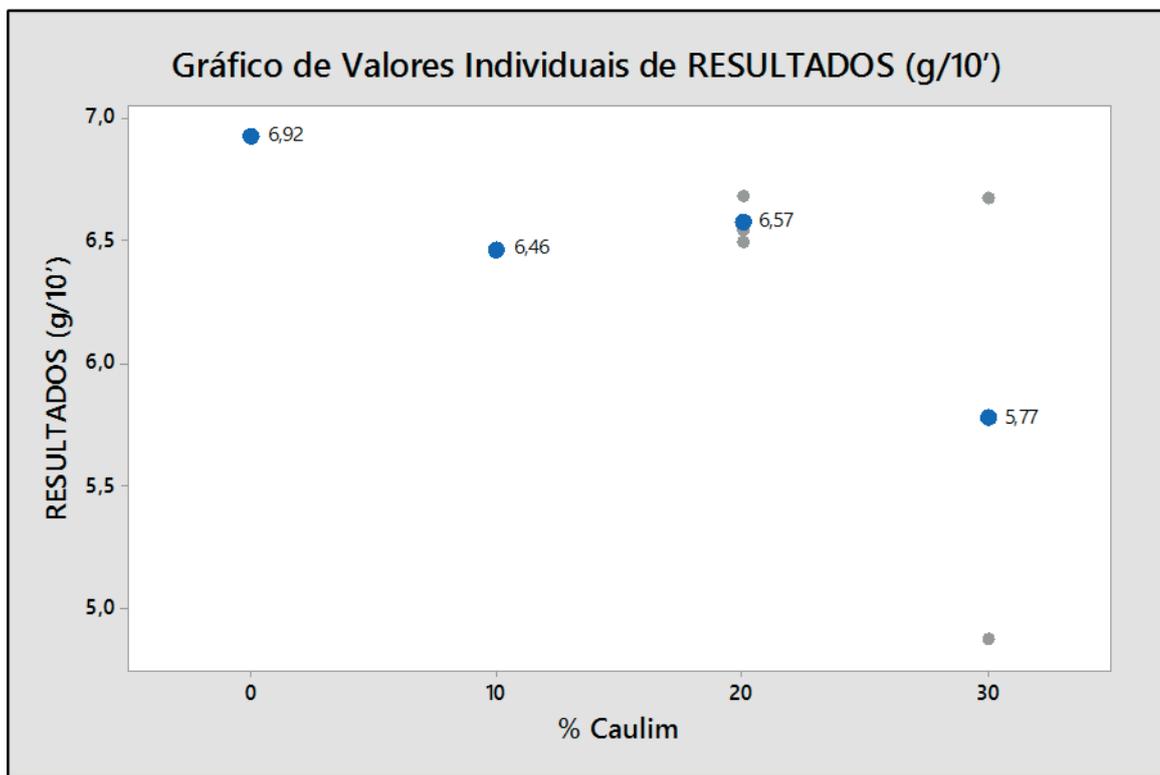


Figura 2 - Gráfico de valores individuais de Índice de fluidez em relação ao % de caulim.

Fonte: os autores

5 | CONCLUSÃO

No que se refere a índice de fluidez, foi verificado que a redução do índice foi extremamente pequena (6%) quando comparado com as quantidades de 10 e 20% de caulim com o PEAD puro. Isso indicou que estes níveis de concentração de caulim (10 e 20%) pouco interfeririam em um possível processamento do material. Sendo assim, peças com níveis de complexidade que serão possíveis de serem processadas com PEAD puro, provavelmente seriam possíveis o processamento com compósitos PEAD/Caulim com teores de caulim de 10 e 20%. O experimento 2 (proporção de 10% caulim e 10% compatibilizante) apresentou um aumento no índice de fluidez quando comparado ao PEAD puro de aproximadamente 11%, o que demonstrou uma vantagem técnica especificamente nesta proporção de caulim e agente compatibilizante.

Isso indica também a importância de agente compatibilizante na matriz. O experimento 4 (30% de caulim e 10% de compatibilizante) comparado isoladamente com o PEAD puro, apresentou uma redução do índice de fluidez de apenas 4% aproximadamente. Esta análise indicou que o índice de fluidez do compósito com 30% de caulim pode ser melhorado com a aplicação do agente compatibilizante.

Em suma, o índice de fluidez teve diminuição pequena na maioria dos experimentos, maior resultado no experimento com 10% de caulim e 10% de compatibilizante em relação ao PEAD puro e uma diminuição no efeito de diminuição no índice de fluidez no experimento de 30% de caulim e 10% de compatibilizante quando comparado ao

experimento de 30% de caulim sem compatibilizante, o que demonstra a importância do agente compatibilizante na propriedade de índice de fluidez.

REFERÊNCIAS

CALADO, L.M., Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos: Estudo da sua Reologia e Extrusão, Dissertação Mestrado em Química Tecnológica, 2015.

BREHM, T. M, Reologia de Materiais Compósitos, Dissertação de Engenharia de Materiais, 2014.

BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H.; Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil. Recursos Minerais Industriais, cap. IX, p. 503-539, 2003.

SAKAHARA, R. M.; Estudo da formação da fase cristalina Beta nos compósitos de polipropileno contendo anidrido maléico e carbonato de cálcio. 2012, 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

ESTUDO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL EM LAMINADOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Sérgio Renan Lopes Tinô

UFRN Centro de Tecnologia, Campus
Universitário, Lagoa Nova, Natal – RN/Brasil,
CEP: 59072-970 – PPGEM, PPGCEM e Instituto
Federal de Educação Ciências e Tecnologia de
Goiás/IFG

Ana Claudia de Melo Caldas Batista

UFRN – Programa de Pós-graduação em
Engenharia mecânica/PPGEM, Natal – RN/Brasil

Raphael Siqueira Fontes

UFRN – Programa de Pós-graduação em
Engenharia mecânica/PPGEM, Natal – RN/Brasil

Eve Maria Freire de Aquino

UFRN – Programa de Pós-graduação em
Engenharia mecânica/PPGEM, Natal – RN/Brasil

RESUMO: A gama de aplicação de plásticos reforçados com fibra de vidro (PRFV) vem crescendo para diversas formas de aplicações como a confecção de reservatórios e flanges. Os mesmos comumente ficam expostos a intempéries e possuem a presença de descontinuidades geométricas, logo é de extrema importância conhecer a influência da descontinuidade geométrica (furo central) e do envelhecimento ambiental sobre integridade estrutural dos mesmos. Neste sentido, o presente trabalho propõe estudar estes efeitos em um laminado compósito polimérico, cuja configuração é constituída de quatro camadas de tecido bidirecional de vidro/E e impregnadas

com resina de poliéster orto-tereftálica. Para o estudo da integridade estrutural foram realizadas avaliações pela Técnica de Medição de Variação de Massa e Técnica de Medição de Variação de Espessura. Percebe-se que tanto o envelhecimento ambiental, quanto a presença do furo influencia diretamente na integridade estrutural do material.

PALAVRAS - CHAVES: PRFV, envelhecimento ambiental, descontinuidade geométrica.

ABSTRACT: The range of application of plastic reinforced with fiberglass (FRP) is increasing for various forms of applications such as the manufacture of tanks and flanges. They commonly are exposed to weather and have the presence of geometrical discontinuities, so it is extremely important to know the influence of geometric discontinuity (central hole) and environmental aging on structural integrity. In this sense, this paper proposes study these effects to polymer composite, whose configuration is composed of four layers of fiberglass-E bidirectional fabric impregnated with polyester resin. To study the structural integrity assessments were performed by measuring technique for mass variation and Measurement technique for thickness variation. It is noticed that both the environmental aging, as the hole directly influences the structural integrity of the material.

KEYWORDS: GFRP, environmental aging, geometric discontinuity.

1 | INTRODUÇÃO

Muitos são os fatores que influenciam diretamente na resistência mecânica final do material compósito, porém destaque pode ser dado à presença de descontinuidade geométrica nos mesmos, seja ela dos mais diversos tipos, como ranhuras, entalhes e furos, dentre outros. Assim como nos materiais convencionais, nos materiais compósitos, a alteração brusca da seção de área de um elemento estrutural leva a um fenômeno denominado de concentração de tensão (Awerbuch e Madhukar, 1985; Shigley e Mischke, 1989; Aquino e Tinô, 2009).

Outro fator que pode influenciar as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos, de acordo com Batista, A.C.M. *et al.* (2013), é quando os mesmos são expostos à condições adversas de operação como, por exemplo, altas temperaturas, vapor aquecido e exposição à radiação ultravioleta, sendo essas condições, caracterizadas aqui por um processo de envelhecimento ambiental. Quando fatores como esses (presença de descontinuidades geométricas e envelhecimento ambiental) atuam simultaneamente nos materiais compósitos poliméricos, suas propriedades mecânicas sofrem influência direta como foi comprovado por Tinô e Aquino (2015).

Porém, no que diz respeito a estudos realizados sobre essa influência simultânea na integridade estrutural em PRFV, ainda é bastante escasso. Logo, o presente trabalho busca mostrar o estudo do efeito simultâneo da presença da descontinuidade geométrica (furo concêntrico de 6 mm) e do envelhecimento ambiental acelerado em um PRFV na forma de um laminado constituído de quatro camadas de tecido plano bidirecional de fibras de vidro/E e matriz de poliéster orto-tereftálica. Para tanto, foram utilizadas duas técnicas experimentais de medição denominadas de Técnica de Medição de Variação de Massa e Técnica de Medição de Variação de Espessura.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais utilizados e configuração dos laminados:

Para a realização do estudo proposto, foi confeccionado um laminado compósito polimérico (denominado de **LT**) utilizando-se como matriz a resina poliéster insaturada orto-tereftálica (Novapol – L120), cura a temperatura ambiente e como catalisador o MEKP (metil-etil-cetona). Como reforço foi utilizado quatro camadas do tecido bidirecional (balanceado) de fibras de vidro/E com uma gramatura de 600 g/m² fornecido pela Empresa TEXIGLASS, sendo denominado comercialmente de WR-600/3-1. A fig.

1 mostra uma ilustração da configuração do laminado **LT**.

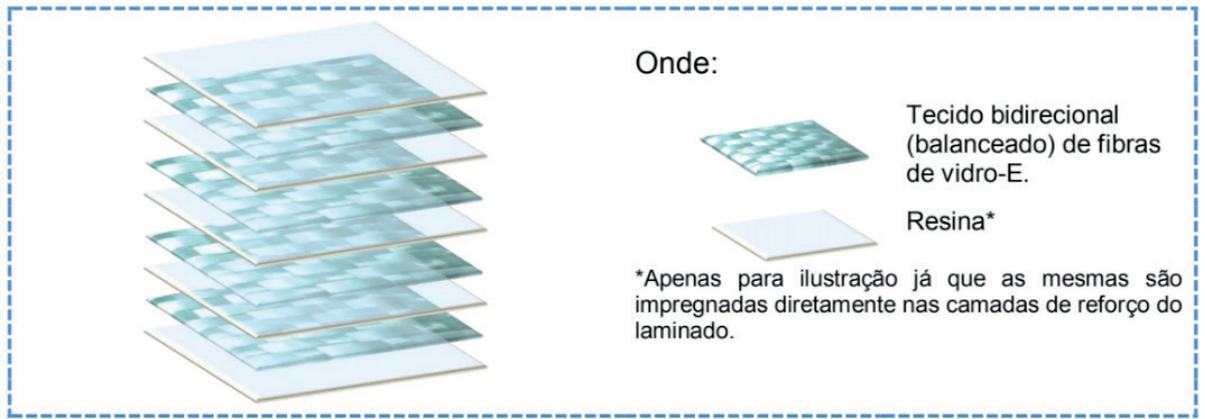


Figura 1. Configuração do laminado composto polimérico **LT**.

Ensaio de envelhecimento Ambiental Acelerado e Corpos de Prova:

O processo de envelhecimento foi realizado na câmara de envelhecimento ambiental acelerado, ver Fig. 2 (a) e (b), construída segundo a norma ASTM G-53 e utilizado o método de envelhecimento ambiental acelerado conforme a norma ASTM G154. Este ensaio consiste em submeter os corpos de provas (CP's) a ciclos alternados, diários de radiação UV (18 horas) e vapor d'água aquecido (6 horas) até atingir o tempo definido através da norma ASTM G154 com 2016h de exposição no total.

(a)





Figura 2. Câmara de envelhecimento ambiental com detalhe de seus componentes.

Técnicas Experimentais de Medição:

Para realização da avaliação da estabilidade estrutural, foram utilizadas duas técnicas experimentais de medição, que são: Técnica de Medição de Variação de Massa (**TMVM**) e a Técnica de Variação de Espessura (**TMVE**), técnicas estas desenvolvidas por Felipe (2012a) e Felipe (2012b).

A Técnica de Medição de Variação de Massa (**TMVM**) é baseada na lei de difusão de Fick, e consiste em quantificar as perdas de massas. As variações de perda de massa são obtidas pela Eq. (1).

$$\Delta M = \frac{M_{\text{envelhecida}} - M_{\text{original}}}{M_{\text{original}}} \quad (1)$$

Onde, ΔM é a perda percentual de massa (%), " $M_{\text{envelhecida}}$ " é a massa do corpo de prova envelhecido (g) e " M_{original} " é a massa do corpo de prova no estado original (g). As medidas foram efetuadas durante todo o processo de envelhecimento para intervalos

de sete dias e sempre após a exposição dos CP's aos raios UV.

A Técnica de Medição de Variação de Espessura (**TMVE**) objetiva detectar variação de espessura na secção transversal dos corpos de prova, mediante a utilização do micrômetro. Para tanto, foram feitas marcações (pontos ao longo do comprimento útil dos corpos de prova), servindo essas marcações como referência. Nessa técnica, as medições da espessura foram realizadas antes e após a finalização do período de exposição dos CP's na câmara de envelhecimento.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como citado anteriormente, a instabilidade estrutural foi avaliada de duas formas distintas, primeiro através da técnica **TMVE** e em seguida pela técnica **TMVM**, as quais estabeleceram o comportamento da perda de espessura e de massa nos CP's. Ambas as técnicas foram realizadas para o material envelhecido, onde os CP's foram definidos como **LTE 0/90°** (na condição sem furo) e como **LTEF 0/90°** (para a condição com furo), sendo este último caracterizado como resultado da influência simultânea do processo de envelhecimento ambiental e presença do furo central. Já os CP's na condição original (antes do envelhecimento) foram definidos **LT 0/90°** (sem furo) e **LTF 0/90°** (com a presença do furo). Vale salientar que a disposição das fibras (0/90°) está diretamente ligada a direção de aplicação da carga de tração uniaxial, não sendo detalhado por não ser enfoque deste artigo.

Técnica de Medição de Variação de Espessura (TMVE):

Para a **TMVE** os resultados constam nas Figs. 3 (a) e (b). Numa análise dos resultados observa-se que tanto os CP's **LTE 0/90°** e quanto os CP's **LTEF 0/90°** apresentaram uma variação de espessura quando comparado às espessuras dos CP's **LT 0/90°** e **LTF 0/90°**, respectivamente.

Na Fig. 3 (c), observa-se que a integridade estrutural foi afetada de forma mais intensa nos CP's **LTEF 0/90°** (0,837%) (influência simultânea) do que nos CP's **LTE 0/90°** (0,824%). Este fato pode ser explicado pela presença do furo, que torna a o corpo de prova mais susceptível à variação da difusão da temperatura e umidade no tocante a ter uma região central aberta transversalmente ao corpo de prova, ou seja, na direção do gradiente do fluxo da umidade e da radiação.

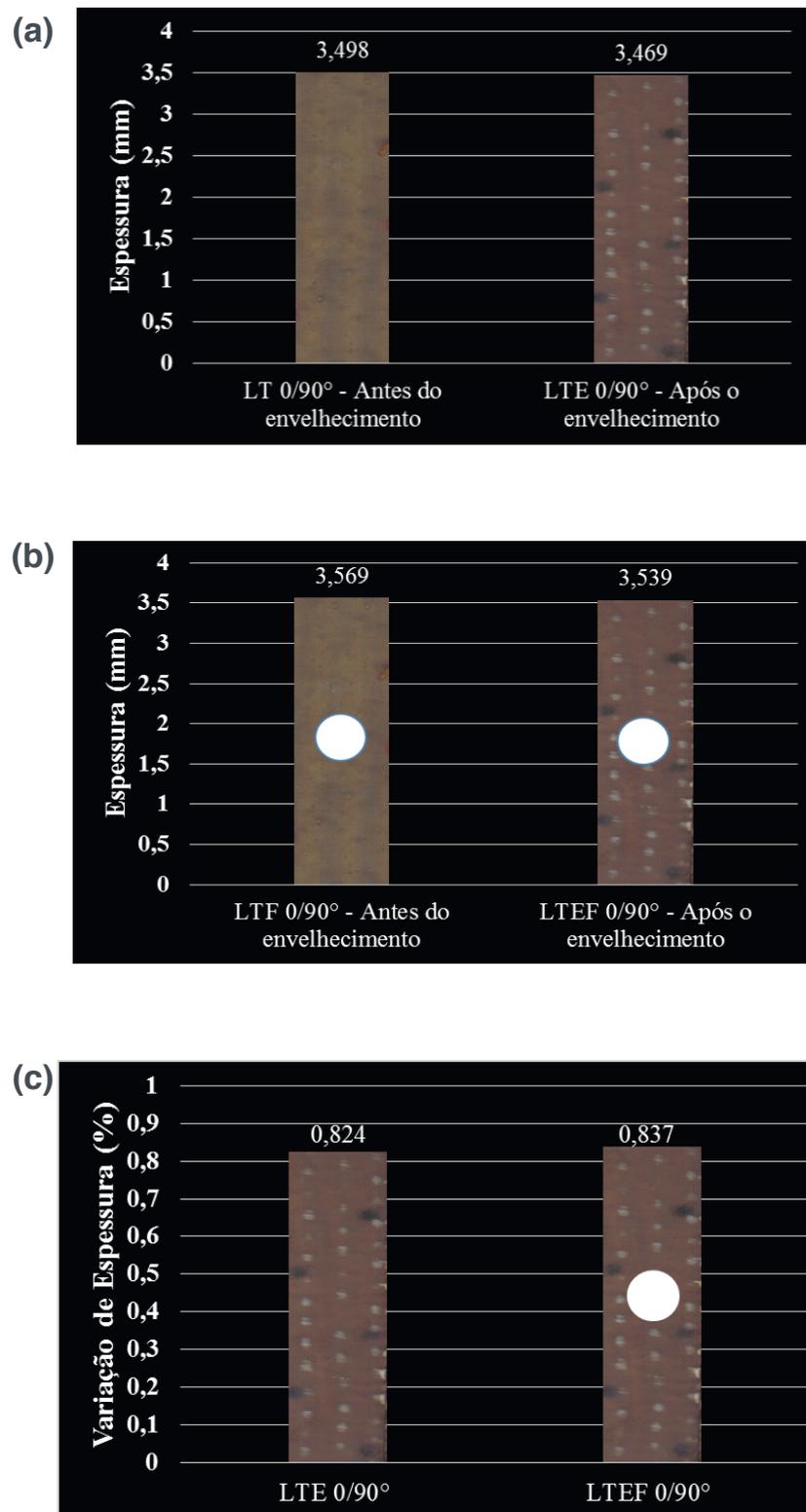


Figura 3: Valores de espessura: (a) CP's LT 0/90° e LTE 0/90°; (b) CP's LTF 0/90° e LTEF 0/90° e (c) Influência simultânea - CP's LTE 0/90° e LTEF 0/90°.

Técnica de Medição de Variação de Massa (TMVM)

A avaliação da deterioração da integridade estrutural por meio da **TMVM** para os CP's **LTE 0/90°** e **LTEF 0/90°**, após o término do ensaio de envelhecimento, pode ser observado na Fig. 4. No comportamento da perda de massa em função do tempo de exposição se constata que os CP's iniciaram a perda de massa em tempos semelhantes

de envelhecimento, ou seja, para ambos a perda de massa se deu a partir do 14º dia (aproximadamente 336 h) de envelhecimento.

No **LTEF 0/90°** (0,77 % e dispersão absoluta de 4,7 %) a degradação ocorreu de forma um pouco mais acentuada do que no **LTE 0/90°** (0,72 % e dispersão absoluta de 5,2 %), atingindo o valor de perda de massa de aproximadamente cinco centésimos (0,05 %) maior. Mais uma vez, pode-se destacar a influência da presença do furo, que torna o corpo de prova mais susceptível a variação da difusão da temperatura e umidade no tocante a ter uma região central aberta na direção do fluxo de radiação e umidade do corpo de prova, o que leva provavelmente, a uma perda de massa mais acentuada na região da vizinhança do furo.

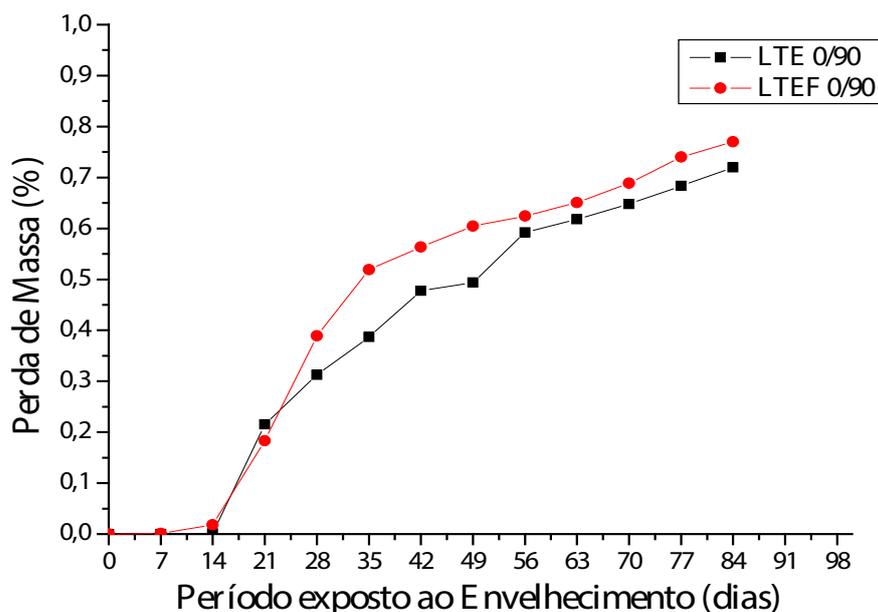


Figura 4. Variação de massa ao longo do período de envelhecimento ambiental dos CP's **LTE 0/90°** e **LTEF 0/90°**.

Assim como em Felipe (2012c), percebe-se que a degradação medida pela **TMVE** apresentou uma variação percentual aproximada à da obtida pela técnica **TMVM**, o que indica consistência nos levantamentos feitos e sendo possível ser aplicadas em condições satisfatórias no monitoramento de estruturas de **PRFV** em condições ambientais próximas as da pesquisa realizada.

4 | CONCLUSÕES

A presença do furo concêntrico durante o ensaio de envelhecimento ambiental teve uma influência negativa no que diz respeito à integridade estrutural, tanto para a **TMVM** quanto para **TMVE**, ou seja, os CP's **LTEF 0/90°** apresentaram valores de perdas maiores que os CP's **LTE 0/90°**.

As técnicas de medidas experimentais **TMVM** e **TMVE** se mostraram coerentes. Neste sentido, podem ser utilizadas na avaliação de possíveis degradações estruturais, quando um laminado compósito polimérico de características semelhantes ao **LT** for exposto às mesmas condições de serviço. O desenvolvimento da **TMVE** facilita a análise da integridade estrutural ocorrida no laminado após envelhecimento, uma vez que a sua medição se verifica apenas no final do ensaio.

5 | AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao suporte financeiro (bolsas) proveniente do CNPq.

REFERÊNCIAS

- AQUINO, E. M. F.; TINÔ, S. R. L.: Descontinuidade Geométrica nos Compósitos Poliméricos: Resposta Mecânica e Característica da Fratura, In: IX CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIERÍA MECÁNICA - CIBIM, Las Palmas de Gran Canaria, Anais /2009, Vol. 1, p. 12/2-12/9, 2009.
- ASTM G154. Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials, **ASTM International**, Philadelphia, 2006.
- ASTM G53. Standard Practice for Operating Light- and Water- Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials, **ASTM International**, Philadelphia, 1996.
- AWERBUCH, J.; MADHUKAR, M. S.: Notched strength of composite laminates: Predictions and experiments – A review, **Journal of Reinforced plastics and Composites**, v. 4, 159p, 1985.
- BATISTA, A.C.M.; OLIVEIRA, J.F.S. E AQUINO, E.M.F. Structural Degradation and Mechanical Fracture of Hybrid Fabric Reinforced Composites. **Polymer Engineering and Science**, 2016.
- FELIPE, R.C.T.S. **Envelhecimento Ambiental Acelerado em PRF a Base de Tecidos Híbridos Kevlar/Vidro: Propriedades e Instabilidade Estrutural**. 2012(a), 189p. Tese (doutorado em Engenharia Mecânica), UFRN, Natal-RN.
- FELIPE, R.N.B. **Efeitos da Radiação UV, Temperatura e Umidade nos PRF: Modelagem, Instabilidade Estrutural e Fratura**, 2012(b), 247p. Tese (doutorado em Engenharia Mecânica), UFRN, Natal-RN.
- FELIPE, R.C.T.S.; FELIPE, R.N.B.; AQUINO, E.M.F., Laminar composite structures: Study of environmental aging effects on structural integrity, **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, vol. 31, 21: p. 1455-1466, 2012(c).
- SHIGLEY, J. E.; MISCHKE, C. R.: **Mechanical Engineering Desing**, 5° Ed., 347 p, 1989.
- TINÔ, S.R.L; AQUINO, E.M.F. Polymer composites: Effects of environmental aging and geometric discontinuity in the isotropic and anisotropic behaviors. **Journal of Composite Materials**, 2015.

ANÁLISE MECÂNICA DE ESTRUTURAS SANDUÍCHES COM DIFERENTES NÚCLEOS

Vanessa Cristina Da Costa Oliveira

Universidade Federal do Pará

Belém - Pará

Vanessa Maria Yae Do Rosário Taketa

Instituto Federal do Pará

Belém – Pará

Carmen Gilda Barroso Tavares Dias

Universidade Federal do Pará

Belém - Pará

RESUMO: Foi realizado um estudo comparativo do comportamento mecânico entre estruturas sanduíches (S), com lâminas de fibra de vidro (L) e núcleos: de espuma de poli (cloreto de vinila) de células fechadas (PVC), de colmeia de polipropileno (PP) e de compensado naval (CN). Os ensaios foram realizados na máquina EMIC, modelo DL2000. Os resultados mostraram que os módulos de elasticidade médio sob tração das lâminas de fibra de vidro foi de 1042 MPa; sob compressão os núcleos de compensado naval foi de 19,40MPa; de colmeia de PP foi de 18,33MPa e espuma de PVC foi de 15,94 MPa; sob flexão os sanduíches com núcleos de compensado naval e colmeia de PP apresentaram módulos de elasticidade de 186,7 MPa e 70,75 MPa, respectivamente. Concluiu-se que para o piso da embarcação o sanduíche de compensado naval é mais apropriado, para a casaria o mais indicado é o sanduíche de

colmeia de PP e finalmente, para as divisórias sugerimos o sanduíche de núcleo de PVC.

PALAVRAS-CHAVE: compósitos, sanduíche, polipropileno, poli cloreto de vinila, compensado naval.

ABSTRACT: Composite materials have been widely used in various sectors of industry due to high demand for lighter structures and at the same time resistant. Especially the nautical sector, has shown its great interest in composite materials, manufacturing boats with innovative designs, using the principles of pressure and temperature in their construction processes. With this we conducted a comparative study of the mechanical behavior of sandwich structures with glass fiber cores and: of polyethylene foam (vinyl chloride) - PVC closed cell honeycomb polypropylene -PP and plywood. All assays were performed in EMIC machine, DL2000 model. The results showed that the average moduli of elasticity under tension of the glass fiber strip was 1042 MPa; under compression the plywood cores was 19,40MPa; PP honeycomb was 18,33MPa and PVC foam was 15,94 MPa; bending under the sandwiches with core plywood and PP honeycomb had to 186.7 MPa modulus of elasticity and 70.75 MPa, respectively. It was concluded that for the floor of the vessel plywood sandwich is more appropriate to marry the most suitable is the sandwich honeycomb

PP and finally to encourage the partitions sandwich PVC core.

KEYWORDS: composite, sandwich, polypropylene, polyvinyl chloride, plywood.

1 | INTRODUÇÃO

A estrutura sanduíche (Fig. 1) é uma classe especial de material compósito, sendo constituídas por duas faces, um núcleo de baixa densidade responsável por manter um alto momento de inércia através do afastamento das faces e transmitir as solicitações de esforços de uma lâmina para outra e um adesivo responsável pela conexão da face com o núcleo e transmitir as solicitações de esforços cisalhantes. Esse tipo de estrutura pode ser comparado com vigas, onde a alma equivale ao núcleo e os flanges equivalentes às faces.

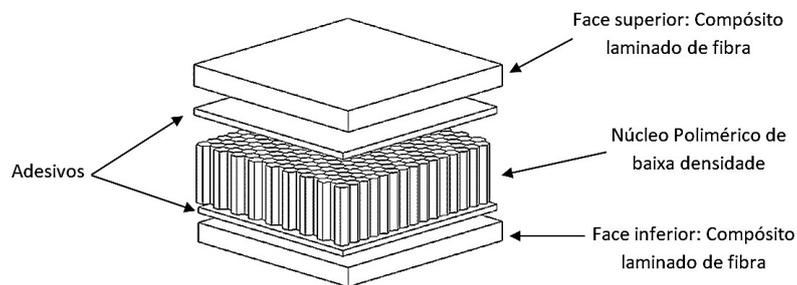


Figura 1: Estrutura sanduíche simplificada

Fonte - Arquivo pessoal

Os sanduíches são empregados preferencialmente nos setores náuticos e aeronáuticos, devido suas, tão requisitadas, características que são leveza e resistência mecânica e química.

Estudos vêm sendo desenvolvidos para avaliar a performance dinâmica dos compósitos sanduíches, através de análises numéricas e experimentais, TSA (Análise de Tensão Termo Elástica) e EF (elementos Finitos), além de simulações computacionais e ensaios mecânicos com corpos de prova, para investigar seu desempenho dinâmico e comportamento de fratura. [10,15]

O conhecimento das características de diferentes núcleos pode ajudar na escolha do tipo e dimensão dos componentes dos sanduíches conforme sua aplicação estrutural. A Madeira balsa, por exemplo, tem muito mais elevado módulo de cisalhamento e tensão do que núcleo de espuma, o que o torna ideal para aplicações de setores em que as propriedades mecânicas mais altas são requeridas. No entanto, deve-se levar em consideração a grande dispersão nos padrões de deformação da madeira Balsa, que é, devido à estrutura de células natural da madeira e a irregularidade de densidade local [9].

As espumas de células fechadas apresentam melhor desempenho quando

submetidas a impactos, se comparadas as espumas de células abertas. E estas podem melhorar sua resistência mecânica por meio de costura do núcleo com fibras [17]. Outra maneira de melhorar a resistência de sanduíche com núcleo de espuma, é inserir pinos cilíndricos de polímeros, ligando uma face a outra, [1] ou até mesmo inserir escamas retas protetoras nas faces do sanduíche, melhorando sua resistência ao impacto [8].

Os modos de falha apresentados por estruturas sanduíche, geralmente são provocados por esforços mecânicos de tração, compressão, cisalhamento ou impactos e sua resposta dinâmica depende de alguns parâmetros, como espessura do núcleo e das lâminas, massa, bem como a frequência vibratória a que são submetidas [7, 11].

Altas temperaturas podem influenciar significativamente o desempenho de sanduíches reduzindo o rendimento de carga inicial de cisalhamento do núcleo [14,16,18-20]. Ao passo que adicionando corte semicircular, ou também chamados de chaves cisalhantes na linha entre face e núcleo, melhora a interação nessa região aumentando a rigidez e resistência ao cisalhamento [12]. Além de que painéis sanduíches com chave cisalhante defletem menos se comparados com aqueles que não possuem chaves cisalhantes [13].

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados neste estudo materiais sanduíches com três diferentes tipos de núcleos, sendo eles: Sanduíche de núcleo de espuma de pvc de célula fechada (SPVC), Sanduíche de colmeia de polipropileno (SCPP) e Sanduíche de compensado naval (SCN). Conforme pode ser observado na figura 2.

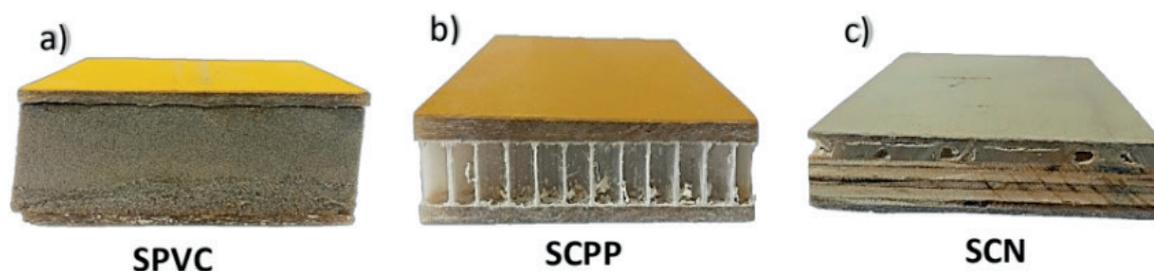


Figura 2: Estruturas sanduíches de núcleo de a) pvc de célula fechada b) colmeia de polipropileno c) compensado naval.

Fonte - Arquivo pessoal

Os três materiais são compostos da seguinte sequência: Lamina Superior (LS), Núcleo, Lâmina inferior (LI), conforme detalhe abaixo.

	Sanduiche		Espessura Média
LS	Gel ortoftálico	PVC	39,6 mm ($\pm 0,11$)
	3 Mantas de fibra de vidro 450 g/m ²)		
LI	Núcleo	PP	20,15 mm ($\pm 1,65$)
	2 Mantas de fibra de vidro 450 g/m ²) resina ortoftálica	CN	16,16 mm ($\pm 0,011$)

Para a realização dos ensaios mecânicos, foram atendidas normas ASTM's correspondentes para cada tipo de ensaio e realizados sob temperatura ambiente. Valores médios e desvios-padrão foram calculados.

2.1. Tração nas Lâminas

Os testes de tração foram realizados de acordo com a ASTM D5083-10 [6]. Os corpos de prova (CP) tinham as dimensões de 50 mm x 170 mm. Os testes foram realizados na máquina EMIC DL2000 com a velocidade de 5 mm/min.

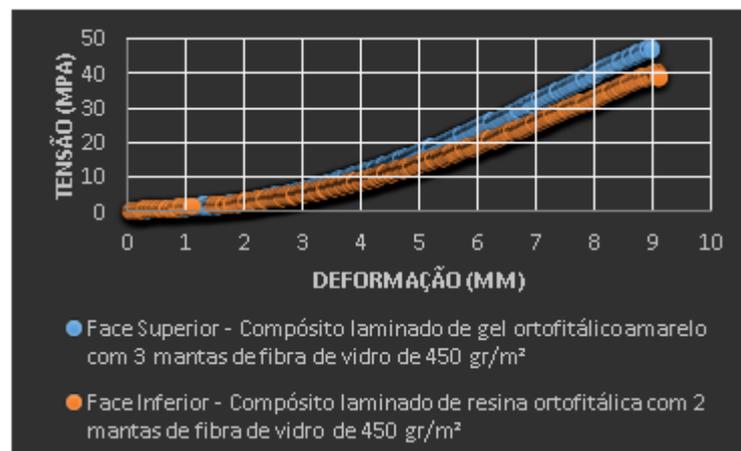


Gráfico 1: Ensaio de tração das Lâminas superior e inferior

Fonte - Arquivo pessoal

2.2. Compressão

Os testes de compressão foram realizados de acordo com a ASTM C365/365M [3]. Os corpos de prova tinham as dimensões de 85 mm x 85 mm e espessura do núcleo de 12 mm. Os testes foram realizados em temperatura ambiente na máquina Emic DL2000 com a célula de carga Trd 24 e velocidade de 0,5 mm/min para todas as amostras.

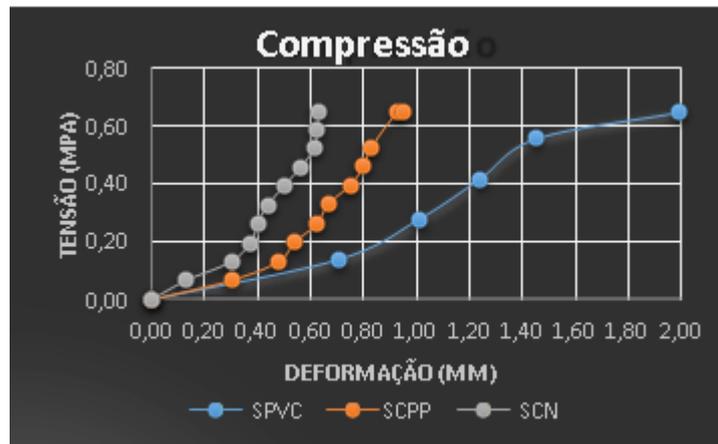


Gráfico 2: Resultado comparativo dos 3 materiais no ensaio de compressão.

Fonte – Arquivo Pessoal

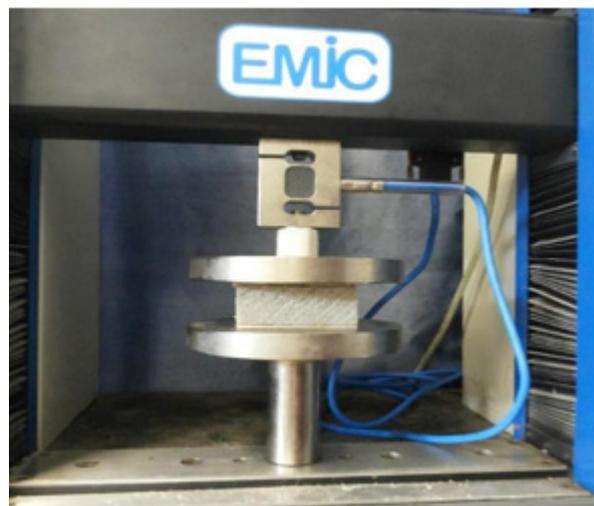


Figura 3: Ensaio de compressão em sanduíche de núcleo de espuma de pvc.

Fonte - Arquivo pessoal

2.3. Resistência ao Impacto

Foi realizado o ensaio de impacto segundo a norma ASTM D 6110 [5] na máquina Gunt hamburg, modelo WP 410 com pêndulo de energia de impacto com escala até 150 N.m. Os corpos de prova apresentaram dimensões de 10,2 x 126 mm (Figuras).

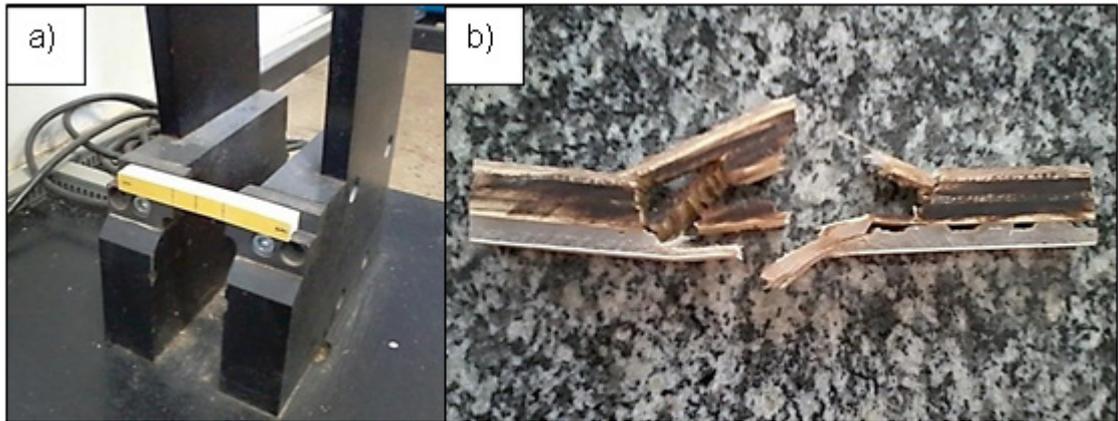


Figura 4: a) CP sanduíche de núcleo colmeia posicionado na máquina; b) CP sanduíche de núcleo de compensado naval, após ensaio.

Fonte - Arquivo pessoal

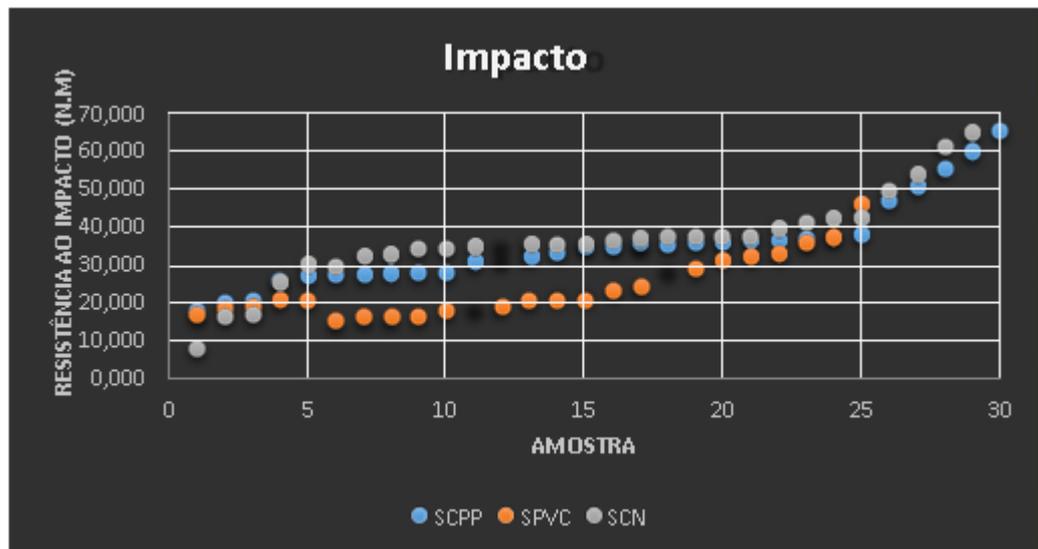


Gráfico 3: Resultado comparativo do ensaio de impacto

Fonte - Arquivo pessoal

2.4. Cisalhamento

Foi realizado o ensaio de cisalhamento de acordo com a norma ASTM C 273-11[2] e através do ensaio foi determinado módulo de elasticidade ao cisalhamento da estrutura sanduíche os corpos de prova de dimensões 60 x 150 mm para sandwich de núcleo colmeia e 60 x 110 para sandwich de núcleo compensado naval. As Figuras 5.a e 5.b ilustram os corpos de prova de cisalhamento prontos para o ensaio.

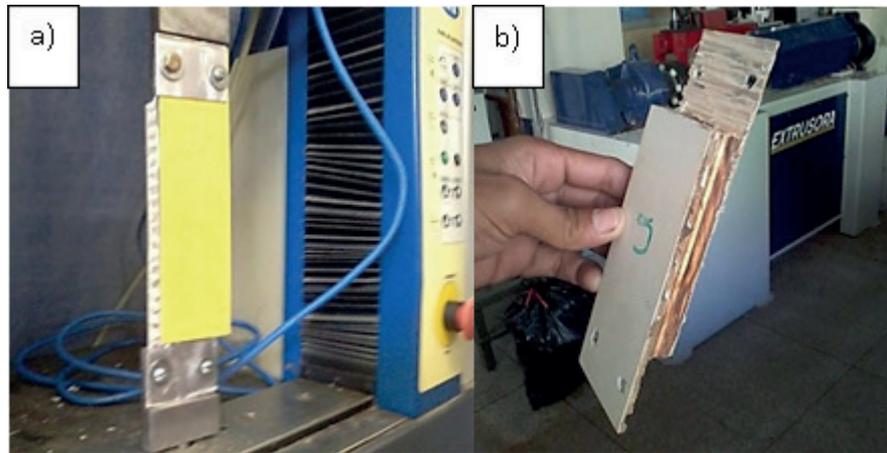


Figura 5: CP de a) SHPP e b) SCN

Fonte - Arquivo pessoal



Gráfico 4: Resultado comparativo de cisalhamento nos sanduíches SHPP e SCN

Fonte - Arquivo pessoal

Nota-se que não foi realizado o cisalhamento no SPVC, devido a multiplicação de chaves cisalhantes no pvc ser muito maior e, portanto, não interessar para o resultado comparativo.

2.5. Flexão

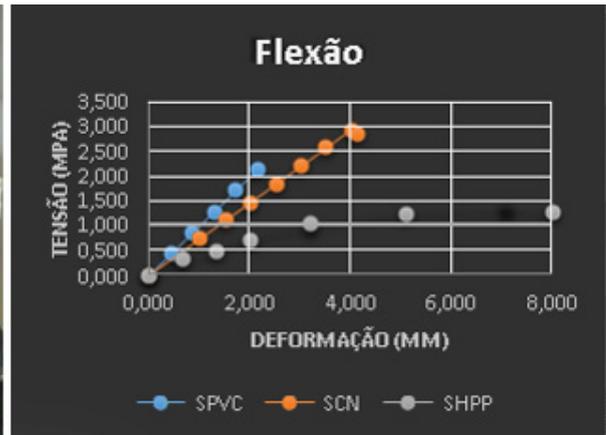
Os testes de flexão em três pontos foram realizados de acordo com a ASTM C393/393M [4]. Os corpos de prova tinham as dimensões de 75 mm x 200 mm. Os testes foram realizados na máquina EMIC DL2000 com a velocidade de 4 mm/min.

Figura 6: CP do sanduíche de colmeia de polipropileno durante a flexão



Fonte – Arquivo Pessoal

Gráfico 5: Resultado comparativo do ensaio de flexão.



Fonte – Arquivo Pessoal

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos mostraram que os módulos de elasticidade médio sob tração da lâmina superior de fibra de vidro foi maior que da lâmina inferior, o que já era esperado, considerando a quantidade de camadas de fibras em cada lâmina; Sob compressão o SCN foi de 19,40 MPa; O SCPP foi de 16,6 MPa e o SPVC foi de 15,94 Mpa; o que permite dizer que os núcleos escolhidos estão com rigidez na mesma escala de grandeza. Sob flexão o SCN, SCPP e SPVC apresentaram módulos de elasticidade de 186,7 MPa, 70,75 MPa e 26,32 MPa respectivamente. E sob cisalhamento, o SCPP apresentou melhor resposta em relação ao SCN, este com valor de 35 MPa e aquele com 144 MPa.

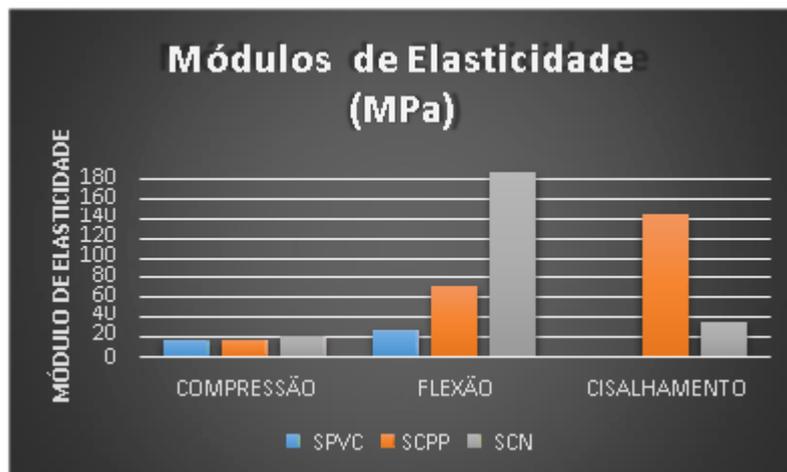


Gráfico 6: Resumos dos resultados com seus respectivos módulos médios

Fonte – Arquivo Pessoal

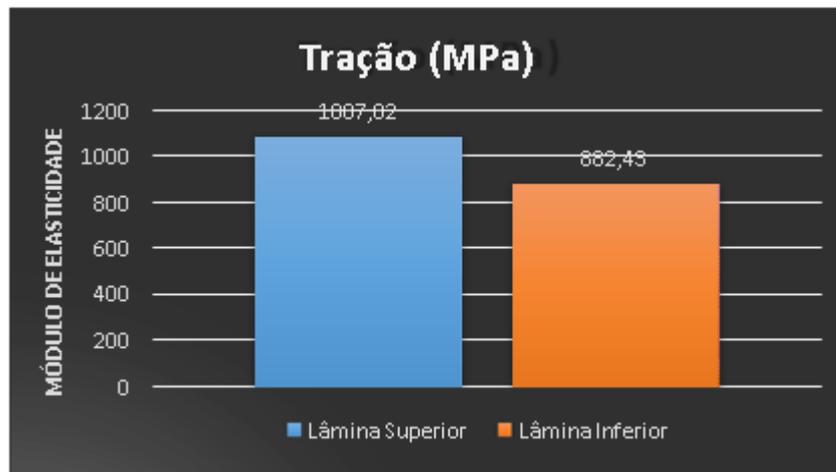


Gráfico 7: Comportamento das lâminas sob tração.

Fonte – Arquivo Pessoal

4 | CONCLUSÃO

O comportamento mecânico dos sanduíches SPVC, SCPP e SCN foram investigados e comparados entre si. Considerando que os materiais aqui trabalhados são empregados na construção de embarcações, concluiu-se que para o piso dos barcos, o sanduíche de compensado naval é mais apropriado, para a casaria o mais indicado é o sanduíche de colmeia de PP e finalmente, para as divisórias sugerimos o sanduíche de núcleo de espuma PVC de célula fechada.

REFERÊNCIAS

ABDI, B. et al. **Comparison of Foam Core Sandwich Panel and Through-Thickness Polymer Pin-Reinforced Foam Core Sandwich Panel Subject to Indentation and Flatwise Compression Loadings**. *Polymer Composites*, v.37, p.612-619, 2016.

ASTM C 273-61, Standard Test Method for Shear Properties of Sandwich Core Materials.

ASTM C365/365M, Standard Test Method for Flatwise Compressive Properties of Sandwich Cores.

ASTM C393/393M, Standard Test Method for Core Shear Properties of Sandwich Constructions by Beam Flexure.

ASTM D 6110, Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics.

ASTM D5083-10, Standard Test Method for Tensile Properties of Reinforced Thermosetting Plastics Using Straight-Sided Specimens.

AVACHAT, S.; ZHOU, M. **High-speed digital imaging and computational modeling of dynamic failure in composite structures subjected to underwater impulsive loads**. *International Journal of Impact Engineering*, v.77, p.147-165, Nov. 2015.

- CHUA, Y. S. et al. **Fish scale- cellular composite system for protection against low-velocity impact**. *Composite Structures*, v.145, p.217-225, Mar. 2016.
- FATHI, A.; KELLER, J.; ALTSTAEDT, V. **Full-field shear analyses of sandwich core materials using Digital Image Correlation (DIC)**. *Composites - Part B*, v.70, p.156-166, Nov. 2015.
- FATT, M. S. H.; SIRIVOLU, D. **Blast response of double curvature, composite sandwich shallow shells**. *Engineering Structures*, v.100, p.696-706, Jul. 2015.
- MONDAL, S. et al. **Dynamic performance of sandwich composite plates with circular hole/cut-out: A mixed experimental– numerical study**. *Composite Structures*, v.131, p.479-489, May 2015.
- MOSTAFA, A. **Numerical analysis on the effect of shear keys pitch on the shear performance of foamed sandwich panels**. *Engineering Structures*, v.101, p.216-232, Jul. 2015.
- MOSTAFA, A.; SHANKAR, K.; MOROZOV, E. V. **Independent analytical technique for analysis of the flexural behaviour of the composite sandwich panels incorporated with shear keys concept**. *Materials and Structures*, v.48, p.2455-2474, May 2014.
- VIDAL, P.; GALLIMARD, L.; POLIT, O. **Thermo-mechanical analysis of laminated composite and sandwich beams based on a variables separation**. *Composite Structures*, v.152, p.755-766, May 2016.
- WANG, W. et al. **Fracture behaviour at tri-material junctions of crack stoppers in sandwich structures**. *Composite Structures*, v.133, p.818-833, Jul. 2015.
- WANG, W.; DULIEU-BARTON, J.M.; THOMSEN, O.T. **A Methodology for Characterizing the Interfacial Fracture Toughness of Sandwich Structures using High Speed Infrared Thermography**. *Experimental Mechanics*, v.56, p.121-132, Apr. 2015.
- YALKIN, H. E.; ICTEN, B. M.; ALPYILDIZ, T. **Enhanced mechanical performance of foam core sandwich composites with through the thickness reinforced core**. *Composites Part B*, v.79, p.383-391, May 2015.
- YANG, P. et al. **Evaluation of temperature effects on low velocity impact damage in composite sandwich panels with polymeric foam cores**. *Composite Structures*, v.129, p.213-223, Mar. 2015.
- ZHANG, S.; DULIEU-BARTON, J. M.; THOMSEN, O. T. **The effect of elevated temperatures on the bending behaviour of foam cored sandwich structures**. *Journal of Composite Materials*, v.49, p.3809-3822, 2015.
- ZHANG, S.; DULIEU-BARTON, J. M.; THOMSEN, O. T. **The effect of temperature on the failure modes of polymer foam cored sandwich structures**. *Composite Structures*, v.121, p.104-113, Nov. 2015.

MATERIAL COMPÓSITO DE MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADOS POR FIBRAS DE ALGODÃO CONTÍNUAS E ALINHADAS

César Tadeu Nasser Medeiros Branco

Universidade Federal do Pará. Campus: Belém

Wassim Raja El Banna

Universidade Federal do Pará, Campus: Tucuruí

Deibson Silva da Costa

Universidade Federal do Pará, Campus:
Ananindeua

Roberto Tetsuo Fujiyama

Universidade Federal do Pará. Campus: Belém

RESUMO: Materiais compósitos reforçados por fibras naturais vem apresentando um grande potencial face às fibras sintéticas. Este trabalho tem por objetivo fazer uma caracterização mecânica de fibra de algodão e, posteriormente, fazer o ensaio mecânico de compósitos reforçados por fibra de algodão e matriz de poliéster. A metodologia para o desenvolvimento das amostras para a caracterização da fibra foi baseada na norma ASTM D3822. Para a fabricação do compósito laminado, foi necessário realizar o alinhamento das fibras longas de algodão. O processo de fabricação do material laminado foi baseado no método *hand lay-up* através do vazamento e espalhamento da resina sobre as fibras alinhadas. O compósito foi submetido a uma prensa hidráulica a 5kN. Após o processo de cura, a placa foi cortada de acordo com a norma

ASTM D3039 para a realização do ensaio de tração. As fibras de algodão apresentaram resistência mecânica entre 226MPa e 391MPa. O compósito de algodão apresentou resistência mecânica média de 34MPa. Os resultados foram comparados com valores existentes na literatura.

PALAVRA-CHAVE: Laminado Unidirecional; Compósito Natural; Fibra Natural; Propriedade Mecânica.

ABSTRACT: Composite materials reinforced by natural fibers have a great potential compared to synthetic fibers. This work aims to make a mechanical characterization of cotton fiber, further realize the mechanical test of composites reinforced by cotton fibers and polyester matrix. The methodology for the development of the samples for fiber characterization was based on the ASTM D3822. For the manufacture of the laminated composite, it was necessary to align the long cotton fibers. The process of manufacturing the laminate was based on the hand lay-up method by leaking up and spreading the resin on the aligned fibers. The composite was subjected to a 5 kN hydraulic press. After curing, the plate was cut according to ASTM D3039 for the tensile test. Cotton fibers presented mechanical strength between 226MPa and 391MPa. The cotton composite presented average mechanical strength of

34MPa. The results were compared with values in the literature.

KEYWORDS: Unidirectional Laminate; Natural Composite; Natural Fiber; Mechanical Property.

1 | INTRODUÇÃO

A utilização de materiais compósitos está aumentando em muitos campos de aplicação. A caracterização destes tipos de materiais requer um domínio de técnicas e critérios específicos, que diferem dos materiais convencionais aplicados em componentes estruturais. Hoje é possível ver compósitos em diversas áreas do conhecimento humano, como na construção civil, aeronáutica, automotiva ou marítima.

Na última década, o estudo de compósitos poliméricos reforçados por fibras simulou imenso interesse em atender a futura escassez de materiais convencionais, que apresentavam altos preços e elevada massa específica. De fato, fibras sintéticas como nylon, aramida, vidro, poliéster e carbono são amplamente utilizadas como reforço de fibras em materiais compósitos, pois apresentam alta resistência a tração e elevado módulo de elasticidade. Pesquisadores mostram que o uso de compósitos sintéticos ocorreu a partir da década de sessenta, a princípio na aeronave McDonnell Douglas DC-9 em sua empenagem. (Gibson, 2012).

No entanto, esses materiais são caros e não são renováveis. Por causa das incertezas que prevalecem no suprimento e preço dos produtos à base de petróleo, há uma necessidade de usar alternativas de fibras naturais, de acordo com Joseph et al (1999).

Conforme Marinelli et al (2008), as fibras naturais têm sido amplamente investigadas para uso como reforço em compósitos poliméricos com relevante apelo ecológico. Além disso, as fibras naturais exibem outras características interessantes, como: baixo custo, baixa densidade, são fontes renováveis, são biodegradáveis, não são tóxicas e têm alta deformação específica, o que as tornam grandes candidatas para aplicações na área de engenharia.

De acordo com Borsoi et al (2011), as fibras de algodão apresentam propriedades físicas muito atrativas quando aplicados em compósitos, entretanto a maior parte dos estudos realizados sobre compósitos e reforçados com fibras de algodão são voltados para fibras com reforços na forma de tecidos.

O objetivo do presente estudo é investigar a possibilidade de fabricar um compósito reforçado por fibras longas e alinhadas de algodão voltado para aplicações estruturais e examinar as propriedades mecânicas básicas através de ensaios experimentais.

2 | MATERIAIS

Nesta etapa, serão descritos os principais materiais utilizados para o

desenvolvimento das propriedades mecânicas da fibra de algodão e do compósito polimérico reforçado por fibras longas, contínuas e unidirecionais de algodão.

2.1 Matriz polimérica

Para a fabricação da matriz polimérica do compósito, foi utilizada a resina poliéster tereftálica insaturada fabricada pela empresa Royal Polímeros, também denominada de Denverpoly 754. O agente de cura utilizado foi o peróxido de metiletil cetona, sob o nome comercial de Butanox M-50 na proporção de 0,33% (v/v), conforme o trabalho de Rodrigues (2008). A matriz foi adquirida pura e posteriormente pré-acelerada com naftenato de cobalto, na proporção de 0,15% em massa.

2.2 Reforço de fibras de algodão

As fibras longas de algodão foram adquiridas no comércio local. O reforço utilizado na matriz foi obtido através de um barbante de algodão. Cada fibra individual de algodão foi desentrelaçada do barbante principal para compor o alinhado. Foi utilizado um barbante com oito fios entrelaçados, resultando em oito fibras individuais de algodão.



Figura 1. Barbante de algodão.

3 | METODOLOGIA

Nesta etapa, são demonstradas as metodologias de fabricação das amostras para as análises na máquina de ensaio de tração universal.

3.1 Corpo de prova para o ensaio de tração da fibra

Para a fabricação do corpo de prova para o ensaio de tração da fibra, foram elaborados 60 amostras conforme a norma ASTM D3822 (2014). As amostras foram cortadas nas dimensões ilustradas na Figura 2, com papel de gramatura 200 g/cm² e cola instantânea. O tipo do papel escolhido foi baseado na rugosidade da sua superfície, pois, durante o ensaio de tração da fibra, a garra da máquina de ensaio universal segura o papel deixando livre a fibra.

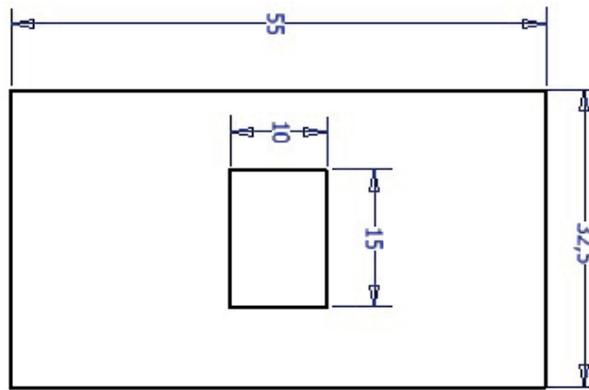


Figura 2. Modelo de corpo de prova para ensaio individual da fibra (mm).

A fibra de algodão foi fixada no meio da seção retangular. Em seguida, une-se a outra banda do papel atrás da fibra. A Figura 3, ilustra o corpo de prova utilizado no ensaio de tração da fibra individual.



Figura 3. Modelo de corpo de prova para ensaio individual da fibra.

3.2. Corpo de prova para o ensaio de tração do compósito laminado

3.2.1. Alinhamento das fibras

Esta é uma etapa prévia da fabricação do laminado. O alinhamento das fibras foi realizada de forma manual. As fibras de algodão foram coladas individualmente em uma placa de vidro. O comprimento das fibras foi de 300mm para que, posteriormente, possam ser cortados nas dimensões da norma ASTM D3039 (2017). Na Figura 4, tem-se o resultado final do alinhamento das fibras sobre a placa.



Figura 4. Resultado final do alinhamento das fibras.

Nas extremidades do alinhado de algodão, foi fixado um pedaço de papelão para que o mesmo fosse retirado da placa de vidro sem que ocorresse o desalinhamento das fibras.

3.2.2. Laminação do material

A laminação do material começou com a fabricação da matriz polimérica. Foi utilizada uma balança de precisão para calcular a quantidade de resina e as devidas proporções de catalisador e cobalto necessárias para adicionar na resina.

A fabricação do compósito baseou-se no método *hand lay-up*. O método consistiu em despejar uma quantidade de matriz sobre uma placa de vidro, colocar sobre a camada de resina o alinhado de fibras de algodão e despejar uma nova camada de resina sobre o alinhado. Foram utilizados roletes metálicos para retirar bolhas e vazios do compósito, e então uma nova placa de vidro foi sobreposta sobre o compósito afim de pressionado sob a prensa hidráulica, a uma força de de 5kN.

Após 7 dias de cura e endurecimento da matriz e do reforço, o resultado final do processo de laminação pode ser observado na Figura 5. A fração mássica da quantidade de fibras no compósito foi de 26%.



Figura 5 Placa de compósito de fibra de algodão.

3.2.3. Preparação do corpo de prova

Os compósitos laminados foram cortados com um disco de corte, onde foram elaborados 6 corpos de prova de acordo com a norma ASTM D3039 (2017) com as seguintes dimensões: 250 mm de comprimento total, 15 mm de largura e 1 mm de espessura. Em seguida, foram preparados os *tabs* com 56 mm de comprimento e 15 mm de largura, para a proteção das extremidades dos corpos de prova quando inseridos na máquina de ensaio universal. O resultado final do corpo de prova pode ser observado na Figura 6.



Figura 6. Corpos de prova para o ensaio de tração do laminado.

4 | RESULTADOS

4.1. Ensaio de tração da fibra

No ensaio de tração das fibras individuais de algodão, foram encontrados os valores mínimo e máximo de resistência à tração, e estão listados na Tabela 1. Para fins de comparação, também são apresentados os valores do ensaio mecânico da fibra única de algodão, desenvolvidos por Marinelli et al (2008).

Fibra	Tensão de ruptura	Autor
Algodão	226 MPa - 361 MPa ($\pm 48,4$)	Autor
Algodão	287 MPa - 587 MPa	Marinelli et al (2008)

Tabela 1. Tensão de ruptura da caracterização mecânica da fibra de algodão comparados com outros autores.

4.2. Ensaio de tração do compósito laminado

No ensaio de tração do compósito de fibra de algodão e matriz de poliéster, foram encontrados os valores médios da força máxima, limite de resistência à ruptura,

alongamento e módulo de elasticidade. Os valores são listados na Tabela 2.

Força máxima (N)	877,87 ($\pm 13,87$)
Limite de resistência (MPa)	34,35 ($\pm 0,54$)
Alongamento (%)	5,13 ($\pm 1,02$)
Módulo de elasticidade (GPa)	1,1 ($\pm 0,41$)

Tabela 2. Caracterização mecânica do laminado de poliéster/algodão

5 | DISCUSSÕES

A fibra de algodão foi comparada com outras fibras de Marinelli et al (2008) e a mesma apresentou, em geral resultados medianos. Por mais que o resultado no ensaio de tração seja mediano em relação às outras fibras, esse resultado é compensado pela disponibilidade na região e acessibilidade às fibras virgens do algodão.

O alinhamento das fibras longas de algodão contribuem significativamente para o sucesso da fabricação do compósito, uma vez que o entrelaçar e o espaçamento entre essas fibras contribuem para a formação de bolhas e vazios durante a fabricação do compósito, ocorrendo a formação de trincas e, por conseguinte, perda na resistência mecânica do material.

No processo de laminação foram encontradas bolhas durante o espalhamento da matriz no alinhado, pois o processo não utiliza máquinas de vácuo para a retirada dessas bolhas, o que elevaria a um valor maior na propriedade de resistência mecânica do compósito.

6 | CONCLUSÕES

A forma como a fibra de algodão apresenta-se contribuiu de forma significativa para o desenvolvimento contínuo e prático para o alinhamento das fibras, visto que, para a sua obtenção não foi necessária extração das mesmas em outras plantas. A fibra mostrou-se aderente na superfície da placa de vidro. Com relação às propriedades mecânicas, o algodão mostrou-se capaz de ser utilizado como reforço em materiais compósitos, primeiro pelo baixo custo de aquisição do mesmo, segundo por apresentar um resultado satisfatório com relação a outras fibras que são mais difíceis de encontrar.

7 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro propiciado durante o desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

GIBSON, R. F. **Principles of composite material mechanics**. 3ª edição, Boca Raton, FL, CRC Press. 2012. 659 f.

JOSEPH, K. et al. **A review on sisal fiber reinforced polymer composites**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v. 3, n. 3, p. 367-379, 1999.

MARINELLI, A. L. et al. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica**. Polímeros, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

BORSOI, C. et al. **Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço**. Polímeros, São Carlos, v. 21, n. 4, p. 271-279, 2011.

RODRIGUES, J. S. **Comportamento mecânico de material compósito de matriz poliéster reforçado por sistema híbrido fibras naturais e resíduos da indústria madeireira**. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2008. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

ASTM D3822 / D3822M-14. **Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org

ASTM D3039 / D3039M-17. **Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org

COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL E RESÍDUO DE COURO APLICADO COMO ISOLANTE TÉRMICO DE EDIFÍCIOS

Maria Alessandra Bacaro Boscoli

UNESP, FCT – Departamento de Física, Química
e Biologia – LTBA

Presidente Prudente – São Paulo

Fernando Sérgio Okimoto

UNESP, FCT – Departamento de Planejamento,
Urbanismo e Ambiente

Presidente Prudente – São Paulo

Saulo Guths

UFSC – Departamento de Engenharia Mecânica –
LMTP

Florianópolis – Santa Catarina

Guilherme Dognani

UNESP, FCT – Departamento de Física, Química
e Biologia – LTBA

Presidente Prudente – São Paulo

Eduardo Roque Budemberg

UNESP, FCT – Departamento de Física, Química
e Biologia – LTBA

Presidente Prudente – São Paulo

Ado Eloizo Job

UNESP, FCT – Departamento de Física, Química
e Biologia – LTBA

Presidente Prudente – São Paulo

RESUMO: A qualidade de vida urbana vem sendo comprometida por fatores relacionados com conforto térmico. Ilhas de calor urbanas provocam uma demanda crescente consumo de energia elétrica para ventilar e refrigerar os ambientes. O isolamento térmico das edificações

com materiais apropriados tem sido encarado como uma das soluções imediatas de grande eficiência. O objetivo deste trabalho é testar o potencial de um compósito desenvolvido a partir de borracha natural e resíduo industrial da produção do couro como revestimento térmico para isolamento de envoltórias de edifícios. Os resultados iniciais apontam para a viabilidade de o compósito ser utilização como isolamento térmico de edificações, auxiliando na mitigação das ilhas de calor e proporcionando eficiência energética. A substituição dos isolantes tradicionais por este compósito reduziria impactos ambientais além de ser uma opção de reciclagem do resíduo de couro rico em cromo trivalente gerado em grandes quantidades por curtumes em todo o país.

PALAVRAS-CHAVE: isolamento térmico, resíduo de couro, borracha natural.

ABSTRACT: The quality of urban life has been compromised by factors related to thermal comfort. Urban heat islands cause a demand increasing consumption of electricity for ventilation and cooling environments. The thermal insulation of buildings of suitable materials has been regarded as one of the immediate solutions of high efficiency. The objective of this study is to test the potential of a composite developed from natural rubber and industrial waste of leather production as

thermal coating for insulation envelopes of buildings. Initial results point to the viability of the composite to be used as thermal insulation of buildings, helping to mitigate heat islands and providing energy efficiency. The replacement of traditional insulation for this composite would reduce environmental impacts as well as being an option of recycling the rich leather waste chromium trivalent generated in large quantities by tanneries across the country.

KEYWORDS: thermal insulation, leather waste, natural rubber.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos principais problemas que impactam a qualidade de vida dos habitantes das cidades é o aquecimento do ambiente urbano, que geralmente acontece simultaneamente à queda da qualidade do ar. Esta configuração, aliada a um meio urbano constituído principalmente por materiais construtivos inadequados, provoca elevadas amplitudes térmicas, altas variações de umidade, alteração do padrão de deslocamento do ar e composição físico-química do mesmo (KRUGUER e GONZALES, 2016). Os materiais e sistemas construtivos presentes na grande maioria das edificações, principalmente as habitações de interesse social, raramente são adequados ao clima local. Como consequência, para amenizar o desconforto resultante da atuação do clima urbano no interior dos ambientes, foram introduzidos sistemas artificiais de iluminação e climatização, muitas vezes sem mesmo atentar para o dimensionamento dos mesmos. A introdução em massa destes sistemas gerou o aumento do consumo de energia dos edifícios, ocasionando impactos ambientais e tornando os ambientes externos mais desconfortáveis. Isso se reflete nos interiores destes edifícios, e retoma-se o círculo vicioso da instabilidade e insalubridade dos microclimas urbanos (SOUZA et al., 2016). A expressão mais concreta da mudança do balanço de energia nos ambientes urbanos configura-se na geração das ilhas de calor, sendo a ilha de calor urbana a manifestação do aumento das temperaturas causado por características físicas (alta densidade de construções, concentração de materiais construtivos de grande potencial energético de emissividade e refletância) e as atividades urbanas (SILVA et al., 2016). Após anos de estudos sobre relações térmicas entre o meio urbano e seus edifícios, pesquisadores de todo o mundo tem proposto como medida emergencial o isolamento térmico das edificações, apostando na inércia térmica dos revestimentos construtivos para mitigar impactos de ilhas de calor. Os selos e etiquetas atribuídos aos edifícios mais eficientes e sustentáveis consideram os materiais construtivos, principalmente da envoltória dos mesmos como fator determinante, sendo que em alguns países os projetistas e construtores são legalmente impedidos de utilizarem determinados materiais em fachadas. As estratégias para planejamento urbano e o eventual controle do balanço térmico das cidades se tornam cada vez mais distantes, já que dependem de um número

crescente de fatores, sendo que atualmente demandaria esforços consideráveis de toda a população mundial, configurando um panorama improvável (COLUSSO, 2015). Desta forma, a indicação é introduzir na construção civil materiais que possam trabalhar como revestimentos termoisolantes de edificações. Também que contemplar uma instalação rápida, econômica e sustentável, tanto em edificações existentes quanto em novos edifícios que necessitem de tratamento térmico. A medida que a temperatura no interior dos edifícios permanece mais estável por conta do isolamento, o aporte energético e a demanda de recursos que envolve o suporte dos seus sistemas de aquecimento ou refrigeração seriam consideravelmente reduzidos, e ainda como feedback, o balanço térmico urbano tenderia ao equilíbrio (ASDRUBALI et al., 2015). A substituição dos termoisolantes tradicionais que geram consideráveis impactos para serem produzidos por um material que imobiliza grandes quantidades de um resíduo industrial de alto impacto ambiental negativo é de grande importância para a gestão de resíduos industriais (SABLE et al., 2015). Neste contexto, se considerarmos que o resíduo de couro é produzido em grande escala, possui alto impacto negativo e apresenta baixo custo, sua utilização em um compósito que satisfaça a alta demanda para revestir grandes áreas de coberturas, paredes e eventualmente pisos parece ser bastante viável. Além de evitar o descarte deste resíduo, muitas vezes feito de maneira clandestina no meio ambiente, poderíamos reduzir consideravelmente gastos com energia além de melhorar a qualidade de vida das pessoas, tanto dentro quanto fora dos edifícios.

2 | MATERIAIS PARA ISOLAMENTO TÉRMICO DE EDIFÍCIOS

Os materiais utilizados para isolamento térmico de edifícios têm um papel fundamental para a eficiência energética dos mesmos. No Brasil, a NBR15.220 caracteriza e classifica materiais construtivos para que, de acordo com 8 Zonas Bioclimáticas, seja possível projetar edificações mais adequadas aos seus entornos. No entanto, seu rol de materiais lista apenas os convencionais e tradicionais. Existem vários materiais utilizados como isolamento em edificações, e entre eles, os classificados como “renováveis”, “recicláveis” ou “amigos do meio-ambiente” tem inúmeras vantagens sobre os materiais tradicionais, e assim se tornam muito promissores para utilização na construção civil (HADDADI et al., 2015). A seguir, estão descritas a produção e caracterização do compósito, sendo que os resultados dos testes com este material demonstraram a viabilidade da produção do compósito de borracha natural com resíduo de couro, para produção de diversos materiais (SANTOS, 2015).

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

O composto é preparado em um misturador aberto, a partir da incorporação a seco de resíduo de couro na borracha natural (crepe claro brasileiro - CCB) juntamente com agentes de reticulação. De um modo geral, o trabalho de preparo e caracterização dos compósitos de borracha natural com resíduo de couro acontecem em misturadores abertos, onde o resíduo, os agentes de cura, ativadores e aceleradores são incorporados. A unidade de medida utilizada durante a preparação dos compósitos é phr (*per hundred rubber*). Abaixo as figuras de 1 a 5 demonstram a primeira fase do processo de produção do compósito.



Figura 1 – plastificação da BN no rolo



Figura 2 – incorporação dos ativadores



Figura 3 – Incorporando o resíduo de couro (carga)



Figura 4 - Inserindo outros aditivos



Figura 5 – aparência das mantas ao saírem do rolo

Após a realização desta primeira fase no misturador aberto, a manta deve descansar por 24 horas. Em seguida, volta ao rolo onde serão adicionados os aceleradores. Novamente a manta é retirada do rolo e deve ser imediatamente prensada. A mistura é submetida a um teste de reometria para identificar o tempo ótimo de cura (T90). O equipamento recebe uma amostra da massa e define através de valores de torque o tempo ideal de prensagem.

Nas figuras 6 e 7 abaixo pode-se notar a separação das massas, na figura 8 o encaixe nas formas e na figura 9 o resultado da prensagem das placas de diferentes espessuras.



Figura 6 – mantas prontas para prensagem



Figura 7 – mantas com diferentes phrs

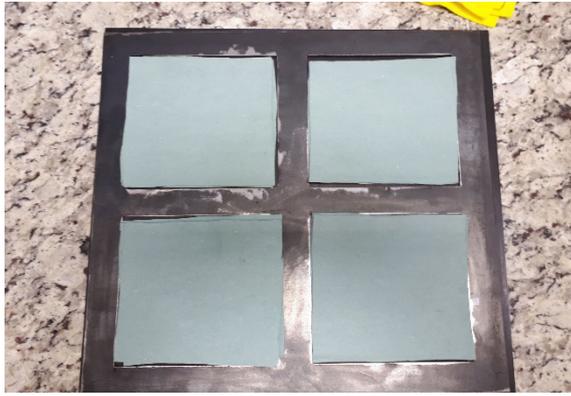


Figura 8 – preparação para prensagem



Figura 9 - placas após prensagem

Após esta análise se inicia processo de termoprensagem a alta pressão e a temperatura dos platôs da prensa estão a 150 graus. A figura 10 mostra os lotes de corpos de prova de 60phr e 80 phr.



Figura 10 – Lotes que foram enviados para medição de condutividade (60phr e 80 phr)

3.1 Técnicas de caracterização

Foram executadas três metodologias de caracterização: calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizada principalmente para estudar a miscibilidade dos compostos, as condições de cura e vulcanização nas diversas blendas e compósitos preparados; a análise termogravimétrica (TGA), para medidas da perda de massa pela evaporação da água, do solvente ou do dopante e a degradabilidade do material; e a medição de condutividade através do método da placa quente protegida, para verificar o potencial de isolamento e inércia térmica do compósito.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas na faixa de -100 a 500°C , com objetivo de verificar as transições de fases dos constituintes bem como dos compósitos. Para efeito de comparação, a Figura 11 mostra as curvas de DSC da BN, do couro, da

lignina e do compósito BN/LG. Para a curva de DSC da BN vulcanizada observa-se um desnível da linha de base, na faixa de -60°C , característico da temperatura de transição vítrea.

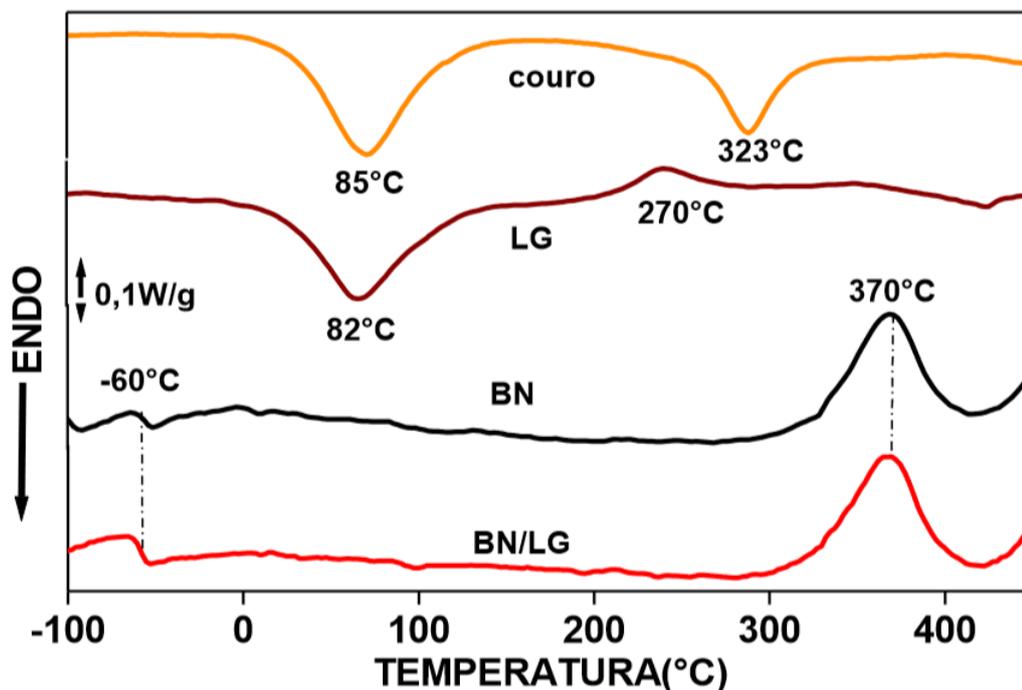


Figura 11 – Curvas de DSC da BN, couro, lignina, BN/LG

Na literatura são encontrados valores em torno de -65°C para esta transição. Esta diferença na T_g está relacionada com as ligações de enxofre do tipo dissulfídicas e polissulfídicas presente nas cadeias poliméricas da BN. Em 370°C temos um pico exotérmico associado a degradação da estrutura da borracha natural (ZHANG et al., 2010). A curva de DSC do couro apresentou dois picos endotérmicos. O primeiro em torno de 85°C que está associado ao processo de desnaturação do colágeno. Neste processo, são rompidas as ligações de hidrogênio que estabilizam a estrutura do colágeno. Este hidrogênio é liberado na forma de água, em função disso, a estrutura do colágeno é rearranjada de forma aleatória, ocorrendo um encurtamento linear e superficial da peça de couro, também conhecida como retração do couro (CHAHINE, 2000). A temperatura de desnaturação depende da rede de reticulação formada pelo cromo na estrutura do colágeno, além de fatores de natureza biológica como a espécie animal, região do corpo onde foi retirada a amostra de couro, condições climáticas em que o animal foi criado, etc. (GUTERRES, 2005). Um segundo pico endotérmico é mostrado em 323°C , que está associado com a degradação da estrutura do couro, predominantemente composta por colágeno (BUDRUGEACA et al., 2010). Para a lignina tem-se um pico endotérmico por volta de 82°C , que está associado a remoção de água presente na estrutura do material. Um pico exotérmico é mostrado na região de 270°C que está associado ao processo de degradação da estrutura principal da lignina (TOLEDANO et al., 2010). A Figura 12 apresenta as curvas de DSC para os

compósitos com couro, sendo todos vulcanizados e prensados nas mesmas condições de temperatura e pressão, e com quantidades de agentes ativadores, vulcanizantes e aceleradores iguais. Todos os compósitos apresentaram temperatura de transição vítrea numa faixa de -60°C , de acordo com valores encontrados na literatura, o que mostra que o processo de vulcanização não interferiu na mobilidade das cadeias da matriz. A desnaturação do couro ocorre numa faixa de temperatura entre 85 e 103°C , devido ao aumento da quantidade de couro na amostra, o que acarreta uma maior liberação de água e reconformação da estrutura do colágeno. Tal fato fica evidente quando comparado às temperaturas de desnaturação dos compósitos com quantidades de couro entre 20 e 80 phr. Em 320°C ocorre a degradação do colágeno presente no couro, verificada por um pico exotérmico e em 370°C ocorre a degradação da estrutura polimérica da borracha natural.

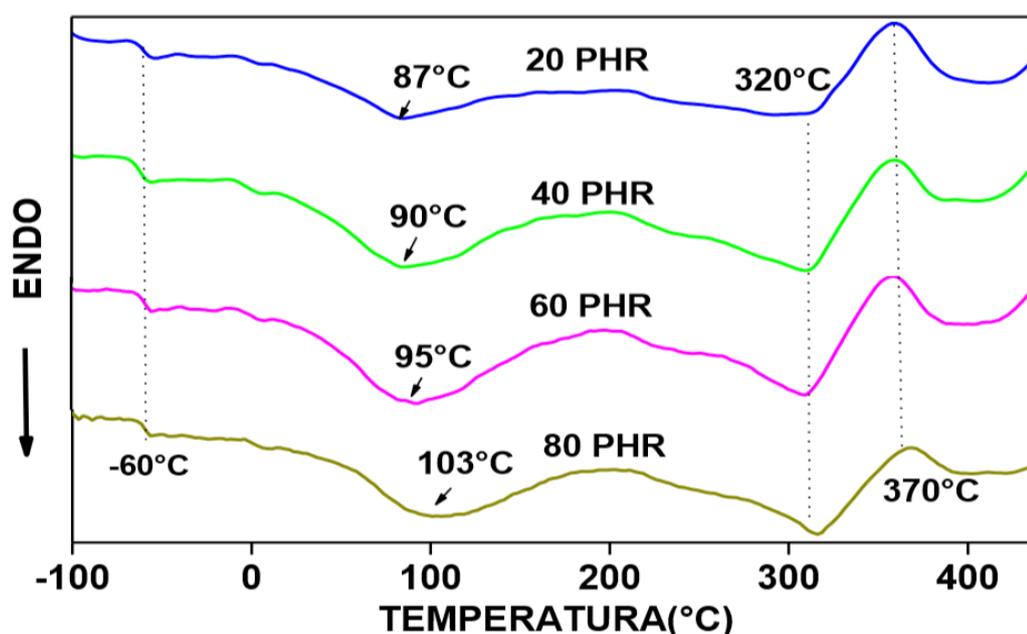


Figura 12 – Curvas de DSC dos compósitos 20PHR, 40PHR, 60PHR e 80PHR.

4.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Esta técnica foi realizada com o objetivo de estudar as etapas de degradação do material com suas respectivas perdas de massa. Os resultados obtidos para os materiais e para os compósitos serão apresentados a seguir.

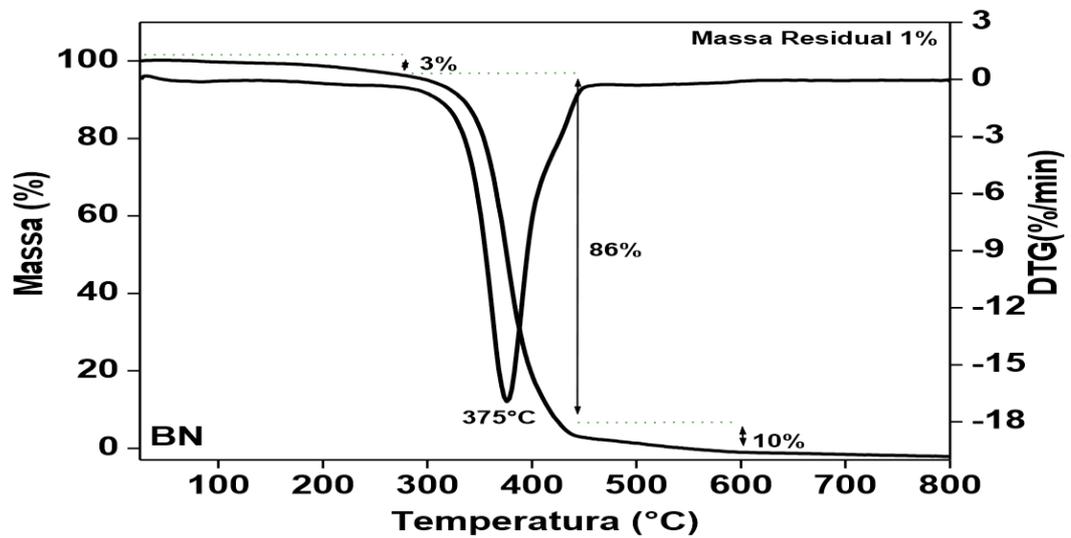


Figura 13 – Curvas TG e DTG da borracha natural.

A Figura 13 mostra que a perda de massa da BN ocorre em três estágios. O primeiro ocorre entre 150 e 250°C, com perda de massa de 3%, que pode estar relacionado com a liberação de subprodutos de menor estabilidade térmica como a água e também a formação de isopreno e outros componentes menores. No segundo estágio, entre 300 e 450°C, acontece a maior perda de massa, cerca de 86%, devido a despolimerização do isopreno e a cisão da cadeia principal com formação de pequenos segmentos de cadeias com radical na extremidade, ocorrendo a degradação de hidrocarbonetos. Pela curva de DTG, nota-se claramente que a perda de massa ocorre em três estágios, sendo que a maior degradação ocorre de forma acentuada em 375°C e a formação de pequeno ombro em torno de 425°C, que pode estar relacionado com os produtos termicamente mais estáveis formados na cisão da cadeia principal (FERNANDEZ-BERRIDI et al., 2006).

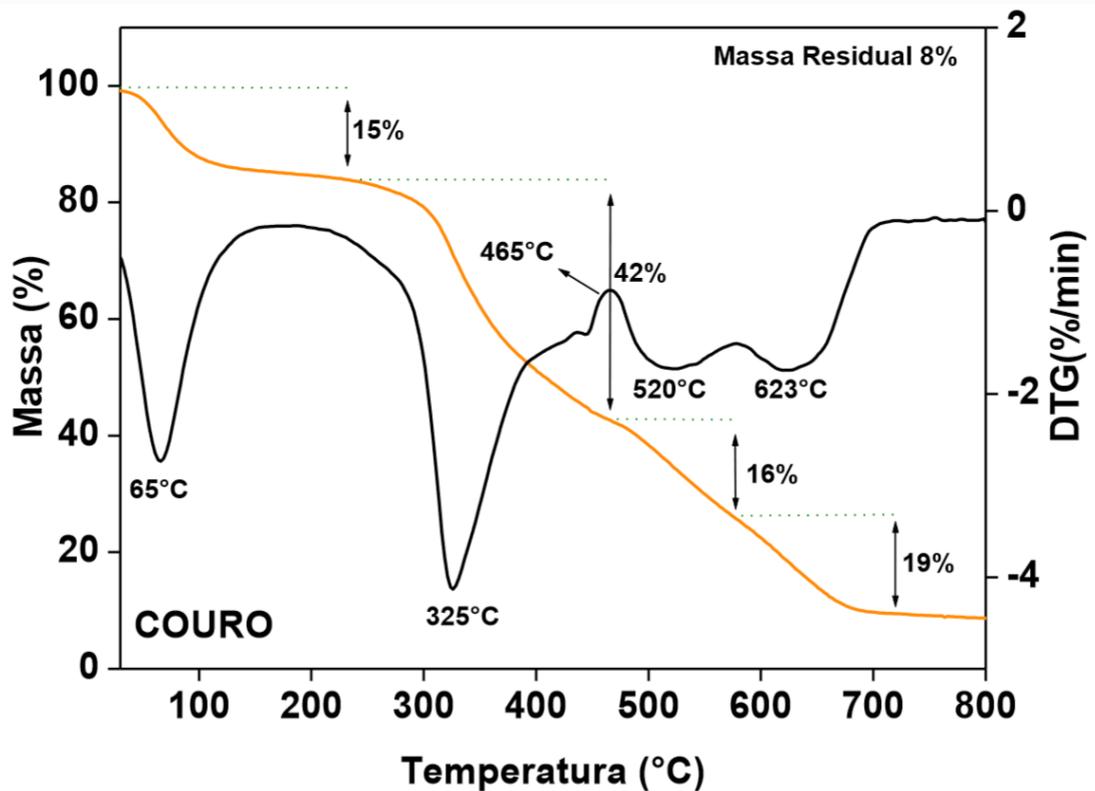


Figura 14 – Curvas TG e DTG do resíduo de couro.

A curva termogravimétrica da amostra do resíduo de couro está apresentada na Figura 14. Nota-se que a degradação deste material ocorre em três estágios, o primeiro acontece entre 50 e 200°C, com perda de massa de 15% no máximo da temperatura em 65°C, atribuído a evaporação de água presente na estrutura do couro, em particular no colágeno, conforme já foi discutida nas análises de DSC. O segundo estágio, com perda de massa de 42% entre 200 e 450°C, ocorre a degradação do colágeno e as demais estruturas presentes no couro que são formadas durante o processo de curtimento (CATALDO et al., 2009). O terceiro estágio, com perda de massa de 35%, ocorre entre 500 e 700°C, dividido em duas etapas, 520 e 623°C, respectivamente, pode estar relacionado com a degradação de material com maior estabilidade térmica não degradado no segundo estágio. A massa residual é de aproximadamente 8% atribuídos a materiais inorgânicos contidos na amostra, como cromo e outros produtos utilizados no processo de curtimento. A Figura 15 apresenta a curva termogravimétrica para lignina. Conforme mostrada pela curva de DTG, ocorreram perdas de massa em quatro estágios.

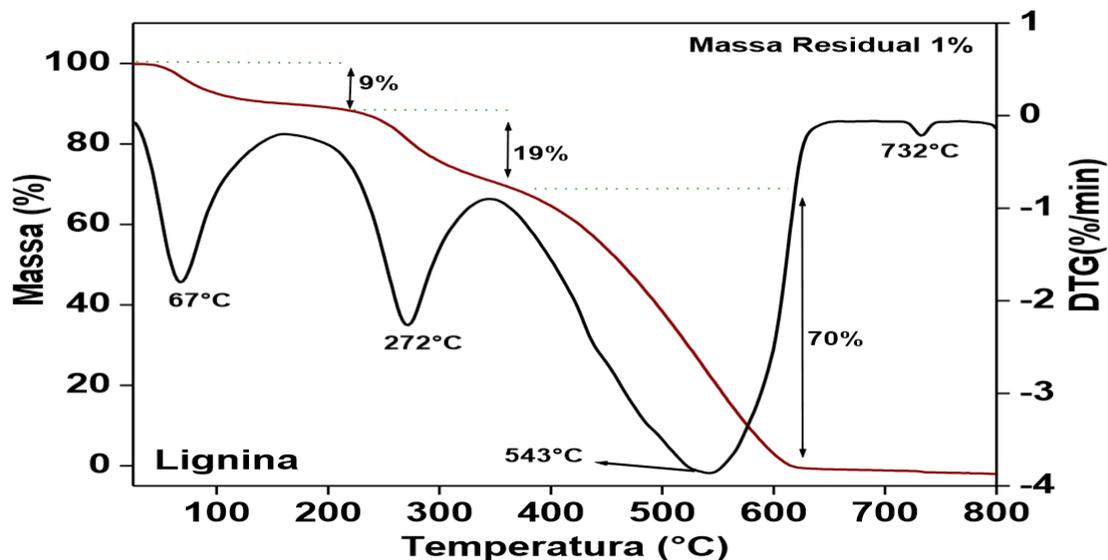


Figura 15 – Curvas de TG e DTG da lignina.

O primeiro estágio, na faixa de 70°C que está relacionado com a saída de água, cerca de 9%, presente na amostra. O segundo acontece em 272°C, cerca de 19% de perda de massa, e pode estar relacionado com a despolimerização dos grupos que constituem a estrutura da lignina, tais como, hidroxilas fenólicas, grupos carbonilas e hidroxilas benzílicas. No terceiro estágio acontece a perda de massa de 70% em temperaturas superiores a 380°C, que pode ser atribuído a degradação dos grupos citados no estágio anterior seguido de decomposição e condensação de anéis aromáticos presentes na estrutura da lignina. O quarto estágio, que ocorre de forma despercebida até mesmo pela curva de DTG, em 732°C, com perda de massa de 1%, é atribuído a materiais de maior estabilidade térmica, devido ao elevado grau de aromaticidade da lignina, resultantes da degradação ocorrida no terceiro estágio (RANIMOL et al., 2006). A termogravimetria do compósito de BN/LG, mostrada na Figura 16, apresenta estabilidade térmica em até aproximadamente 194°C, em seguida ocorre três estágios de degradação. O primeiro com perda de massa de 5% entre 100 e 200°C, atribuído a saída de água e outros produtos de baixa estabilidade térmica da BN. O segundo se deve a degradação dos constituintes da BN e também despolimerização da lignina com cerca de 81% de perda de massa.

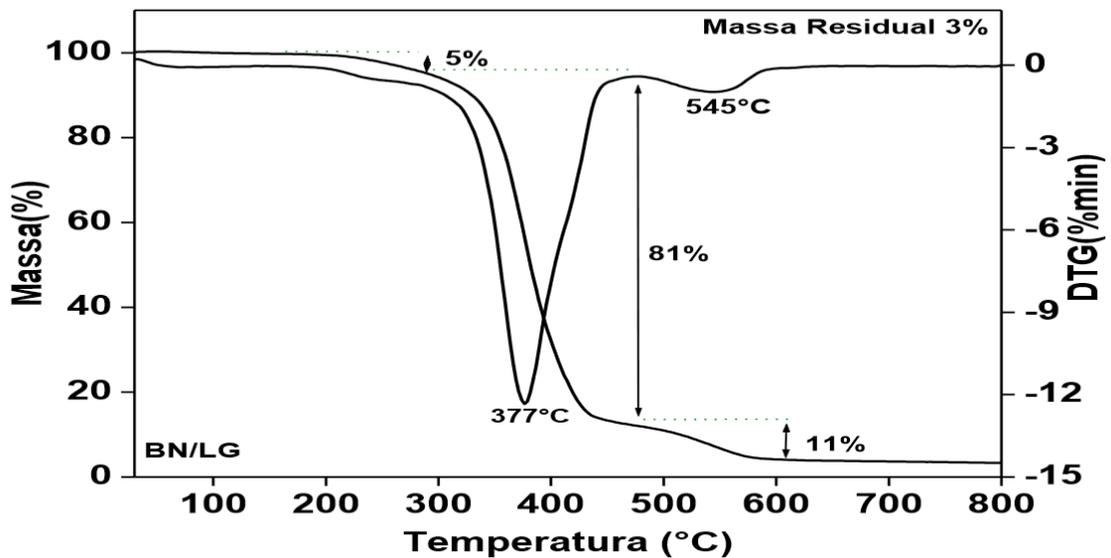


Figura 16 - Curvas de TG e DTG do compósito de borracha natural e lignina.

O terceiro estágio, com 10% de perda de massa, pode ser atribuído à degradação da estrutura de maior estabilidade térmica da lignina com decomposição e condensação dos anéis aromáticos presentes na lignina. Em 800°C permanece um resíduo de 3%, que pode ser determinado pelos estudos de raios-X. Para os compósitos de BN, lignina e couro contendo 20 phr de couro, mostrada na Figura 17, verifica-se que a perda de massa se dá em três etapas, conforme ocorre com os materiais individualmente, a primeira etapa, entre 100 e 200°C, com perda de cerca de 14% está relacionada à saída de água presente no couro e na lignina, além da eliminação de produtos de baixa estabilidade térmica presentes na BN. Por volta de 370°C ocorre a maior perda de massa, 73%, que é atribuída a degradação da BN com cisão e reticulação das cadeias poliméricas, além da degradação do colágeno presente no couro. Por volta de 545°C a curva de DTG apresenta um pequeno vale que pode ser atribuído à decomposição e condensação dos anéis aromáticos presentes na lignina, ocorrendo perda de massa de cerca de 11%.

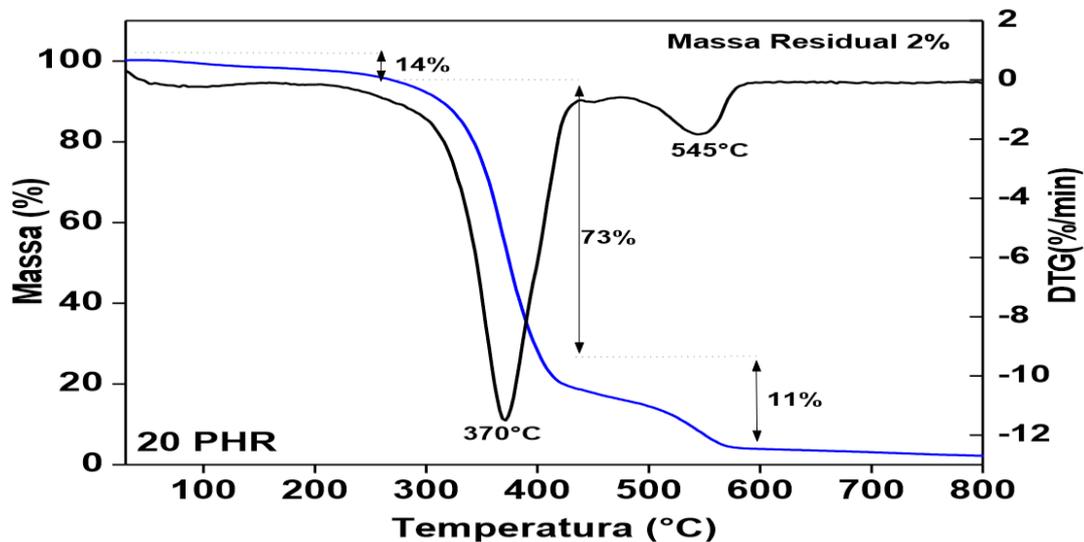


Figura 17 - Curvas de TG e DTG do compósito 40PHR.

Como pode ser visto na Figura 18, para os compósitos de BN, lignina e couro contendo 40 phr de couro a perda de massa se dá em três etapas, ocorrendo em faixa de temperaturas próximas a do compósito com 20 phr de couro, a primeira etapa, entre 100 e 200°C, com perda de cerca de 3% está relacionada à saída de água presente no couro e na lignina, além da eliminação de produtos de baixa estabilidade térmica presentes na BN.

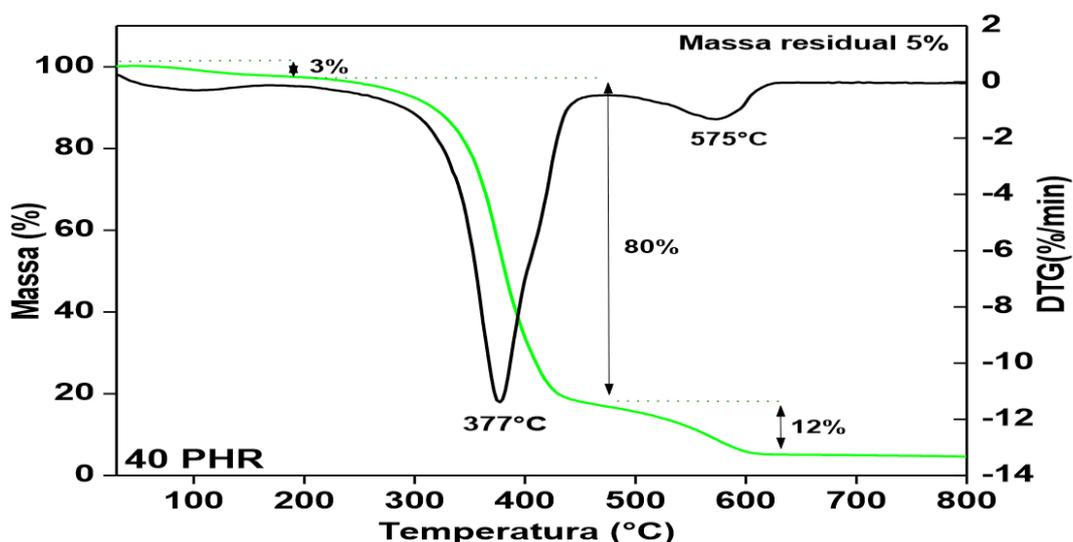


Figura 18 – Curvas de TG e DTG do compósito 40PHR.

Para os compósitos com 60 e 80 phr de couro o comportamento térmico em relação a degradação é semelhante aos materiais que os constituem, como pode ser observado nas curvas termogravimétricas dos compósitos 60 PHR e 80 PHR apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente. A primeira perda de massa com

cerca de 3% para o compósito 60 PHR e 5%, para o 80 PHR acontece em temperaturas entre 100 e 200°C. Com a saída de água e materiais voláteis presentes na BN, em 375°C e 380°C ocorre a degradação da BN com a cisão das cadeias poliméricas para os dois compósitos e também degradação do colágeno com cerca de 72 e 77% de perda de massa e para temperaturas acima de 570°C a decomposição e condensação dos anéis aromáticos presentes na lignina, em ambos os compósitos, conforme já foi discutido.

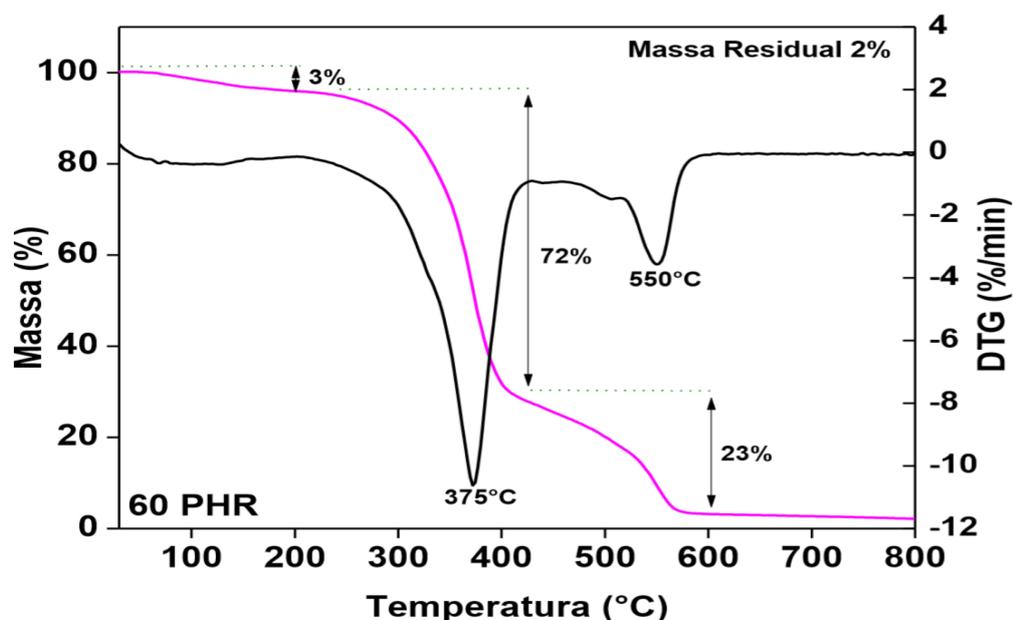


Figura 19 – Curvas de TG e DTG do compósito de 60 PHR.

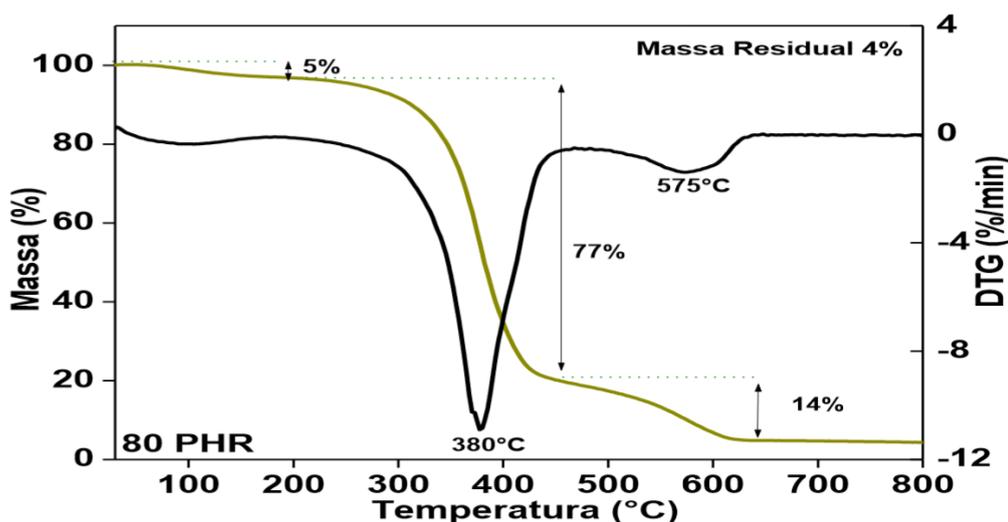


Figura 20 – Curvas de TG e DTG do compósito 80 PHR.

4.3 Condutividade

A metodologia utilizada para medição de condutividade foi o ensaio da placa

quente protegida. Os ensaios de condutividade foram realizados no Centro Brasileiro de Eficiência Energética em Edificações (CB3E), Universidade Federal de Santa Catarina, baseado na Norma Técnica ISO 8301:2010 – “Thermal insulation - Determination of steady-state thermal resistance and related properties - Heat flow meter apparatus. A figura 21 mostra o esquema do dispositivo.

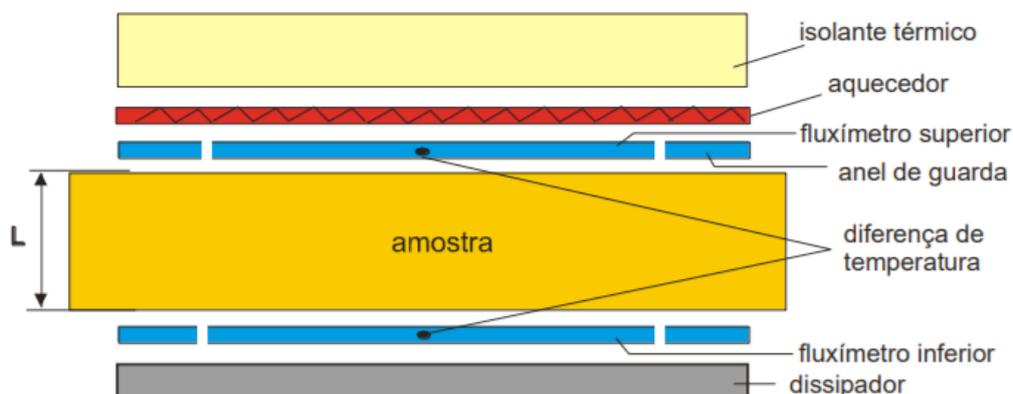


Figura 21 – Princípio do método da medição da resistência térmica.

A resistência térmica é determinada a partir da Lei de Fourier, sendo possível, desta forma determinar a condutividade em função da espessura da amostra. Como a aplicação visava maior resistência e dureza do material, foram ensaiadas amostras de 60prh e 80 phr, por serem mais compatíveis com a materialidade dos revestimentos e materiais construtivos almejados. Tivemos então os ensaios feitos com 6 amostras de espessura 0,2cm, 6 de espessura 0,5cm e 8 amostras de espessura 1cm. A temperatura média do ensaio foi 25°C. O valor da condutividade medido foi 0,14W/mK com e incerteza estimada de 5 % e intervalo de confiança 95%.

5 | CONCLUSÃO

Através das discussões dos resultados das análises iniciais de DSC e TG, concluímos que o material apresenta estabilidade térmica e um perfil de degradação compatível com as temperaturas as quais o mesmo estaria submetido quando utilizado como revestimento construtivo. O material também apresenta valores de condutividade compatíveis com isolamento térmico de envoltórias de edifícios. No entanto, ainda podem executados outros ensaios, inclusive com variação de formulações e composições a fim de refinar, nos próximos trabalhos, as especificações do compósito, principalmente em função de diferentes espessuras e eventualmente diversidades climáticas.

REFERÊNCIAS

ASDRUBALI, F. et al. **Experimental thermo-acoustic characterization of innovative common reed bio-based panels for building envelope.** Building and Environment, v. 102, p. 217-229, 2016.

BUDRUGEACA P., BADEAB E., DELLA GATTAB G., MIUC L., COMANESCUA A. **A DSC study of**

deterioration caused by environmental chemical pollutants to parchment, a collagen-based material. *Thermochimica Acta*, 500 51–62, 2010.

CATALDO F., URSINI O., ANGELINI G. **Synthesis and chemical structure of natural rubber adduct with SO₂ and study of the thermal stability.** *Polymer Degradation and Stability* 94 921–928, 2009.

CLAIRE CHAHINE. **Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study.** *Thermochimica Acta* 365 101-110, 2000.

COLUSSO, Izabele. **Forças regionais, formas urbanas e estrutura interna da cidade: um estudo de relações.** Tese de doutorado. UFRGS, 2015.

FERNANDEZ-BERRIDI M. J., GONZALEZ N., MUGICA A., BERNICOT C. **Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR.** *Thermochimica Acta*, 444 65–70, 2006.

GUTERRES, M; **Métodos analíticos especiales aplicado sal cuero.** *Boletín de la Asociación Química Española de La Industria Del Cuero*, v. 56, p. 71-80, 2005.

HADDADI, Manel et al. **Experimental and modeling study of effective thermal conductivity of polymer filled with date palm fibers.** *Polymer Composites*, 2015.

KRÜGER, Eduardo Leite; GONZALEZ, Dominique Elena Giordano. **Impactos da alteração no albedo das superfícies no microclima e nos níveis de conforto térmico de pedestres em cânions urbanos.** *Ambiente Construído*, v. 16, n. 3, p. 89-106, 2016.

RANIMOL S. A, SENO J. A, KURUVILLA J. B, SABU T., ZACHARIAH O. **Thermal stability and ageing properties of sulphur and gamma radiation vulcanized natural rubber (NR) and carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latices and their blends.** *Polymer Degradation and Stability*, 91 1717e1725, 2006.

SABLE, I. et al. **Thermal Insulation from Hardwood Residues.** In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2015. p. 012027.

SANTOS, Renivaldo J. et al. **Recycling leather waste: Preparing and studying on the microstructure, mechanical, and rheological properties of leather waste/rubber composite.** *Polymer Composites*, v. 36, n. 12, p. 2275-2281, 2015.

SILVA, Inácio Andrade; FIALHO, Edson Soares; DE SOUZA ALVES, Rafael. **Análise preliminar do sítio de duas pequenas cidades da zona da mata mineira: uma contribuição aos estudos de clima urbano.** *Revista Geonorte*, v. 3, n. 9, p. 135-149, 2016.

SOUZA, Diego Oliveira; NASCIMENTO, Marília Guedes; SANTOS, Regina Célia. **Influência do Crescimento Urbano sobre o Microclima de Manaus e Belém: Um Estudo Observacional.** *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 8, n. 4, p. 1109-1124, 2016.

TOLEDANO A., SERRANO L., A. GARCIA, MONDRAGON I., LABIDI J. **Comparative study of lignin fractionation by ultra filtration and selective precipitation.** *Chemical Engineering Journal* 157, 93–99, 2010.

ZHANG P., ZHAO F., YUAN Y., SHI X., ZHAO S., **Network evolution based on general-purpose diene rubbers/sulfur/TBBS system during vulcanization (I).** *Polymer*, 2010.

ANÁLISE COMPARATIVA DE UM MATERIAL COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE FIBRA DE PIAÇAVA DO AMAZONAS.

Waldeir Silva Dias

Universidade do Estado do Amazonas/ EST-
Departamento de engenharia de materiais
Manaus- AM

Bruno Mello de Freitas

Universidade do Estado do Amazonas/ EST-
Departamento de engenharia de materiais
Manaus- AM

José Costa de Macedo Neto

Universidade do Estado do Amazonas/ EST-
Departamento de engenharia de materiais
Manaus- AM

Guilherme Moreira dos Santos

Universidade do Estado do Amazonas/ EST-
Departamento de engenharia de materiais
Manaus- AM

Solenise Pinto Rodrigues Kimura

Universidade do Estado do Amazonas/ EST-
Departamento de engenharia de materiais
Manaus- AM

Sarah Elisa Medeiros

Universidade do Estado do Amazonas/ EST-
Departamento de engenharia de materiais
Manaus- AM

João Christian Paixão Fonseca

Universidade do Estado do Amazonas/ EST-
Departamento de engenharia de materiais
Manaus- AM

tem concentrado esforços para a busca de materiais que apresentem propriedades aperfeiçoadas em relação às apresentadas por materiais convencionais. O processamento dos compósitos de matriz polimérica juntamente com as fibras da Piaçava está ligado ao fato do aproveitamento integral dos resíduos da fibra e pela substituição de materiais mais prejudiciais ao meio ambiente como as fibras sintéticas, fato que pode gerar um possível investimento na região gerando assim um desenvolvimento para a mesma. O trabalho analisou as propriedades físico-mecânicas através da termogravimetria (TGA) na fibra, análise química da fibra e ensaio de tração no compósito polimérico utilizando poliéster, como matriz, e fibras de Piaçava da Amazônia (Leopoldina Piassaba) variando 0, 5, 10 e 15% em fração volumétrica. Observou-se que quando se acrescenta essas proporções de fibra há uma redução na resistência à tração e no módulo de elasticidade do compósito.

PALAVRAS-CHAVE: Material compósito; Propriedades mecânicas; Piaçava do Amazonas, Resistência a tração.

ABSTRACT: The area of composite materials has focused efforts in the search for materials that have improved properties compared to those presented by conventional materials. The processing of polymer matrix composites with fibers of Piaçava linked to the fact that the full

RESUMO: A área de Materiais compósitos

use of fiber waste and the substitution of more harmful materials to the environment as synthetic fibers, which can generate a possible investment in generating region development for the same. The article seeks to analyze the physical and mechanical properties by tensile test and study the microstructure to analyze the connection between the phases of a polymeric composite producing specimens using polyester as matrix, and Amazon Piaçava fiber (*Leopoldina piassaba*) ranging 5, 10 and 15% by volume fraction of fiber in its composition, thereby exposing the main physical characteristics of polymer matrix composite reinforced with natural Amazon fiber.

KEYWORDS: composite material; Amazon fiber; Mechanical properties; Piaçava Amazon reinforced polymer fiber.

1 | INTRODUÇÃO

O conceito de novo material aplica-se não só àqueles de grande sofisticação tecnológica, mas também a outros com impacto sobre as atuais necessidades da sociedade, como a preservação do meio ambiente. Os materiais recicláveis e biodegradáveis, à base de fibras naturais, que não eram tão importantes no passado tornam-se decisivos atualmente na engenharia de novos materiais (CAMPANA, 1997).

A Piaçava é uma fibra natural extraída de palmeiras e no Brasil é explorada desde o período colonial e o estado da Bahia é responsável por 95% do total da produção nacional. A exploração das piaçaveiras na Bahia, Amazonas e Pará é uma atividade puramente extrativista, por isso existe a necessidade de um manejo racional para que sua sobrevivência seja garantida (CAMPANA, 1997).

A análise da composição química, as características estruturais e as propriedades mecânicas da fibra de Piaçava foram estudadas por D'almeida et al. (2006) onde os resultados dos testes de tração mostraram uma tensão de ruptura de $133 \pm 13,5$ MPa e, dependendo da distância entre as garras da máquina de teste, o Módulo de Elasticidade (MOE) variou entre 1,07 e 4,59 GPa. Após a correção dos erros oriundos da máquina o MOE foi de 6,2 GPa.

O comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de Piaçava e também, com e sem tratamento com NaOH foram fabricados variando a percentagem volumétrica de fibra de 10 a 40 % (limite este levantado pelos autores como sendo o limite máximo de fibra que se pode incorporar ao compósito para que o mesmo fique praticamente livre de defeitos e uniforme). Um tratamento foi realizado a uma solução aquosa com 10% de NaOH por 1 hora e outro com 0,1% de NaOH por 1 minuto. As frações de 10% de fibra não provocaram efeitos no reforço dos materiais compósitos e as frações maiores, como a de 40%, provocou melhor resultado na resistência do compósito (NASCIMENTO, 2012).

Há uma importância grande em se conhecer quimicamente o material com que se quer trabalhar, pois esse fator é primordial na discussão de resultados. O Método

de Van Soest é muito utilizado na caracterização de fibras, apresenta vantagens em relação a outros, em virtude de sua maior precisão. Este método é baseado na separação das diversas frações constituintes da fibra, por meio de reagentes específicos, denominados detergentes (VAN, 1968).

Para melhorar a adesão entre a fibra e a matriz, uma das alternativas é modificar química ou fisicamente as fibras antes da incorporação à matriz polimérica. Tratamentos químicos, tais como o tratamento de Branqueamento, os quais removem as impurezas superficiais, induzem a uma superfície rugosa das fibras, melhorando a adesão com a matriz e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas do compósito (CORRADINI, 2006; MATTOSO, 1997). A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do compósito (LI, 2000; MARTINS, 2003). O branqueamento das fibras tratadas com NaOH e submetida ao tratamento com peróxido alcalino (branqueada) mostrou que grande parte destes componentes foram removidos, houve melhora da adesão da fibra na matriz e uma melhora de 145% na resistência à tração da fibra (KALIA, 2009).

A análise Termogravimétrica (TGA) é utilizada para verificar o comportamento da fibra em relação à temperatura em um determinado espaço de tempo. Aquino et al. (2000) analisaram através da TGA o comportamento da Piaçava oriunda da Bahia, onde ocorreu uma pequena perda de peso da amostra entre 75 e 85°C, e o início da degradação térmica da fibra após 225°C. A pequena perda de peso de aproximadamente 5,18% foi atribuída à presença de água na forma combinada ou à umidade absorvida.

Sendo assim, esse projeto visou analisar de forma comparativa a resistência do material compósito de matriz polimérica com diferentes proporções de fibra da Piaçava, verificando assim, as diferentes propriedades mecânicas do material de acordo com as proporções de fibra.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

As fibras de Piaçava da Amazônia com comprimento variando de 20 a 30 cm foram obtidas através de um produtor de vassouras, Figura 1(a), no município de Barcelos do estado do Amazonas-AM. O único tratamento que sofrem é o penteamento, Figura 1(b).



(A)



(B)

Figura 1- Fibras de Piçava in natura no ponto de coleta (A); fibras de Piçava penteada (B).

A Resina poliéster insaturada ortoftálica e o iniciador de reação Peróxido de Benzoila foram obtidas na empresa Pool postes, localizada no município de Iranduba-AM.

Para o teste de tração foi utilizada uma máquina de ensaio universal INSTRON modelo 5582. A Termogravimetria (TGA) foi realizada em um equipamento Shimadzu TGA-50. Os reagentes empregados para os diferentes tratamentos das fibras foram: solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 16% (v/v)) e solução de hidróxido de sódio (NaOH 5 wt. (%)).

Métodos

Para determinação do teor de celulose e lignina foi utilizado o método de Van Soest, um dos vários métodos utilizados para esta determinação em vegetais (VAN, 1968).

A termogravimetria (TG/DTG) foi realizada com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min, razão de aquecimento de 10°C/min, e faixa de temperatura ambiente 25°C até 700°C.

O branqueamento das fibras de Piçava foi realizado de acordo com [9] e deu-se em duas etapas: 1) Tratamento alcalino (NaOH) Aproximadamente 20 g da fibra contínua foram colocados em um béquer contendo 400 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH 5%) à temperatura de 90°C. O sistema permaneceu sob constante agitação por 60 minutos. Após o resfriamento à temperatura ambiente, procedeu-se a filtração sob vácuo. O material sólido retido foi lavado com água destilada até que esta atingisse o pH neutro. A fibra foi seca em estufa com circulação de ar a 50 °C até massa constante. 2) Branqueamento com solução de peróxido alcalino, aproximadamente

10 g da fibra tratada com NaOH foram colocados em uma mistura de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 16%) e hidróxido de sódio (NaOH 5%) à temperatura de 55 °C. O sistema permaneceu sob constante agitação por 90 minutos. Após o resfriamento à temperatura ambiente procedeu-se a filtração sob vácuo lavando-se o material com água destilada até que esta atingisse a neutralidade. A fibra foi seca em estufa com circulação de ar a 50 °C até massa constante.

Na Figura 2 estão expostos os aspectos das fibras de Piaçava durante o branqueamento, sendo Fig. 2 (A) sem nenhum tratamento químico, (B) com o tratamento de mercerização e (C) com peróxido alcalino.



Figura 2- Fibras de Piaçava sem o tratamento (A), mercerizada (B) e tratada com peróxido alcalino (C), respectivamente.

Preparação dos corpos de prova:

Os corpos de prova foram preparados vertendo-se a resina poliéster sobre as fibras dispostas no molde pelo método de gravidade. Foram fabricados um total de 20 corpos de prova, com fração de fibras variando entre 0% Fig. 3(A), 5% Fig. 3(B), 10% Fig. 3(C) e 15% Fig. 3(D) em fração volumétrica, sendo as fibras dispostas com orientação unidirecional.

A quantidade de fibras no compósito foi calculada de acordo com a densidade, determinada através da Equação (A) (AQUINO, 2000):

$$\rho = P/V(A)$$

Onde:

- ρ = densidade (g/cm³).

-P= peso do corpo de prova após cura (g).

-V= volume do corpo de prova após cura (cm³).

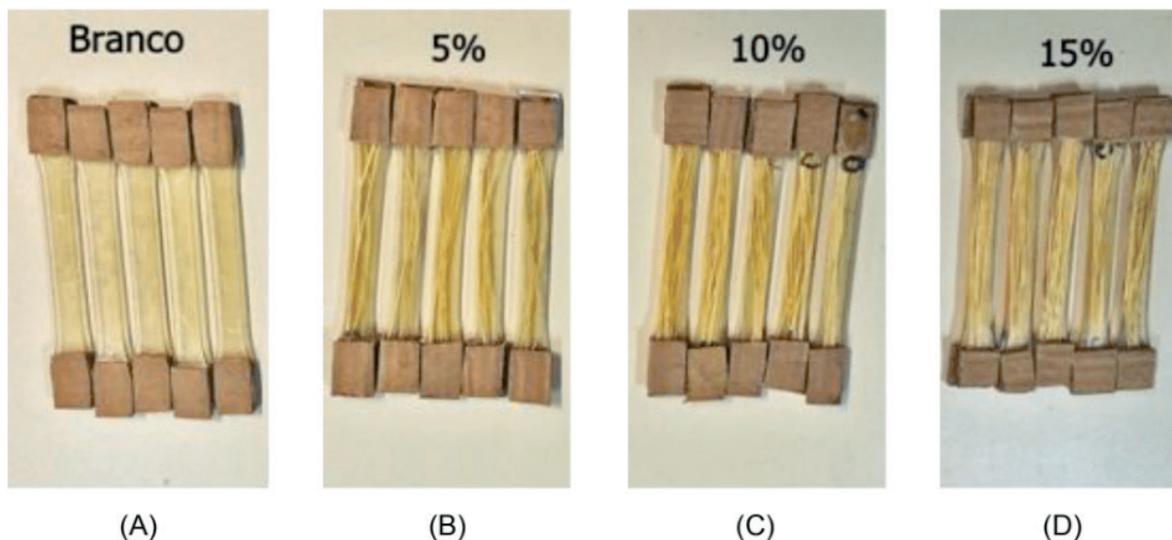


Figura 3- Corpos de prova com as variações de fibras. (A)- 0%, (B)- 5%, (C)- 10% e (D)-15% de fibras.

O ensaio mecânico foi realizado seguindo as normas ASTM D638, em uma máquina universal de ensaio da marca INSTRON, com célula de carga de 5 kN, a uma velocidade de 1mm/min. e garra de fixação.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química da fibra de Piaçava do Amazonas mostra resultados singulares, Tabela 1. O teor de fibra apresentou 86.53%. A celulose com 26.05% obteve porcentagens inferiores a outras fibras, quando comparadas com Faruk et al. (2012), o que pode afetar na resistência a tração paralela das fibras. Já referente a porcentagem de lignina (60.16%), a Piaçava do Amazonas possui uma grande quantidade frente às outras fibras conforme Faruk et al. (2012) que está relacionada parcialmente por sua resistência à compressão.

Espécie	Componentes fundamentais			
	Teor de Fibra (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Piaçava do Amazonas (<i>Leopoldina piassaba</i>) (Próprio autor)	86.53	26.05	-	60.16
Bagaço de cana (TOMCZAK, 2007).	-	52.2	16.8	25.3
Juta (TOMCZAK, 2007).	-	61-71	14-20	12-13
Curauá (TOMCZAK, 2007).	-	73.6	9.9	7.5
Sisal (TOMCZAK, 2007).	-	65	12	9.9

Tabela 1- Composição química da fibra de Piaçava.

Mesmo com a resina poliéster não necessitando de altas temperaturas para a conformação, é importante conhecer o comportamento da fibra em relação à temperatura, pois a mesma passou por um tratamento que submete a mesma a certas temperaturas. A Figura 4 apresenta as curvas da análise termogravimétrica (TGA). Podem-se observar as perdas de massa relativas ao processo de degradação da fibra de Piaçava através da pirólise dos seus constituintes principais (hemicelulose, celulose e lignina) (SANTOS, 2002). Observa-se na análise do gráfico, que entre 30 e 130°C, há uma primeira queda de 10% de massa referente ao percentual de umidade presente na fibra. A degradação térmica da fibra inicia-se próxima da temperatura de 230°C e continua caindo rapidamente até 410°C, aproximadamente. Nesse intervalo a fibra diminui cerca de 40% de sua massa.

Na curva DTG em termos de dependência da temperatura, existe um evento inicial, com vale a cerca de 60°C, que podem ser associados com a liberação de água relacionados à umidade absorvida pelas fibras de Piaçava. As perdas mais elevadas de porcentagem de massa ocorrem em torno de 375°C, associados com a maior perda de massa por TGA a uma temperatura entre 230 a 410°C podendo ser atribuída à degradação térmica da estrutura lignocelulósica das fibras. De fato, as reações de degradação de fibras de Curauá foram encontradas aproximadamente na mesma faixa de temperatura, entre 220 a 350°C como visto por (TOMCZAK, 2007).

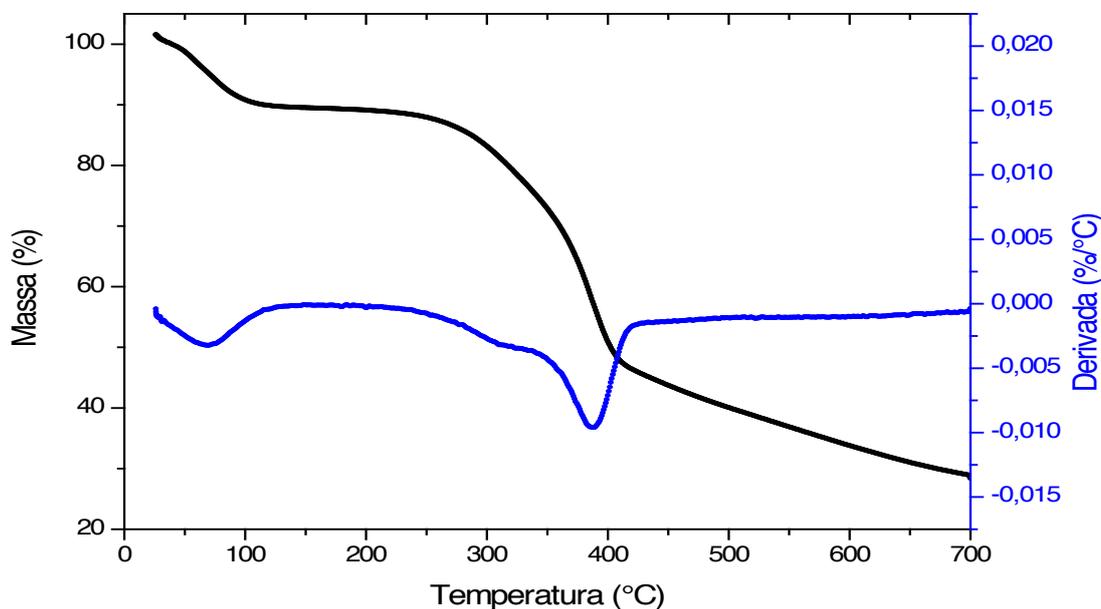


Figura 4- Gráfico da termogravimetria da fibra.

Analisando a Tabela 2, os ensaios de tração das amostras não apresentaram reforço com a adição de nenhuma das porcentagens de fibras em relação à resistência dos corpos de prova sem fibras. Os corpos de prova brancos apresentaram uma média de 49.26 Mpa na resistência a sua tração, os com 5% de fibra apresentaram em média

33.28-Mpa, com 10% de fibra resultou em 23.54-MPa e para os corpos de prova com adição de 15% obtiveram uma resistência à tração de 21.07-MPa em média. O mesmo comportamento de demérito no valor do módulo de elasticidade ocorre com o aumento do acréscimo das porcentagens de fibra.

Volume de fibra de Piaçava (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação (%)
0	49.26 ± 2.18	0.77 ± 0.03	6.40 ± 1.079
5	33.26 ± 7.84	0.69 ± 0.03	3.85 ± 1.745
10	23.54 ± 2.51	0.63 ± 0.13	2.16 ± 1.492
15	21.07 ± 2.22	0.53 ± 0.04	4.39 ± 1.480

Tabela 2- Propriedades no teste de tração.

Com a análise do gráfico da resistência a tração, na Figura 5, a resistência diminui no compósito de acordo com a adição das proporções de fibras de Piaçava na matriz. Nota-se claramente uma diminuição da resistência à tração no compósito polimérico. Dentro dessas proporções, quanto maior a quantidade de fibras inseridas na matriz é notável a redução da resistência a tração.

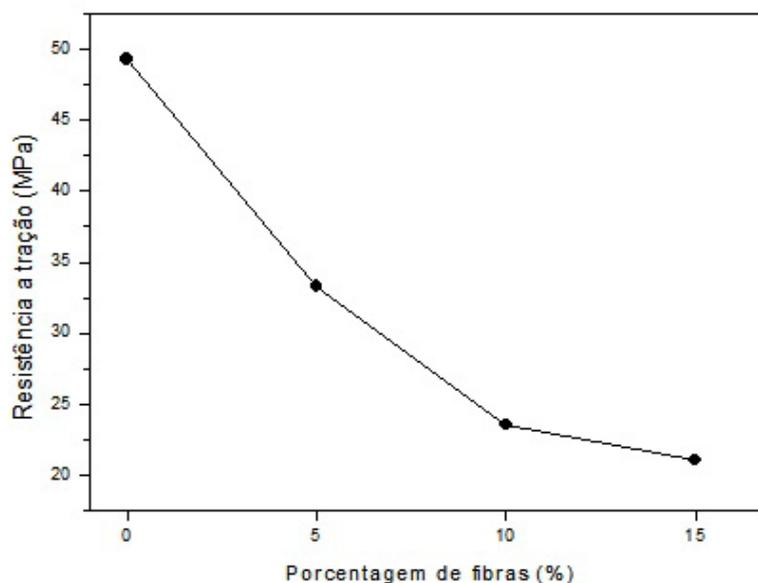


Figura 5- Gráfico da resistência à tração (MPa) em relação às proporções.

Com a análise do gráfico do módulo de elasticidade, Figura 6, nota-se que o material tem uma redução nos valores, assim que inserido uma maior proporção de fibra na matriz. Esse resultado está diretamente ligado à rigidez do material. Isso se deve ao fato do compósito apresentar uma queda na rigidez, originada de defeitos na matriz com as fibras inseridas. Comparando a Figura 5 com a Figura 6, é observado uma semelhança quanto a queda dos resultados do ensaio de tração e do módulo de

elasticidade, respectivamente.

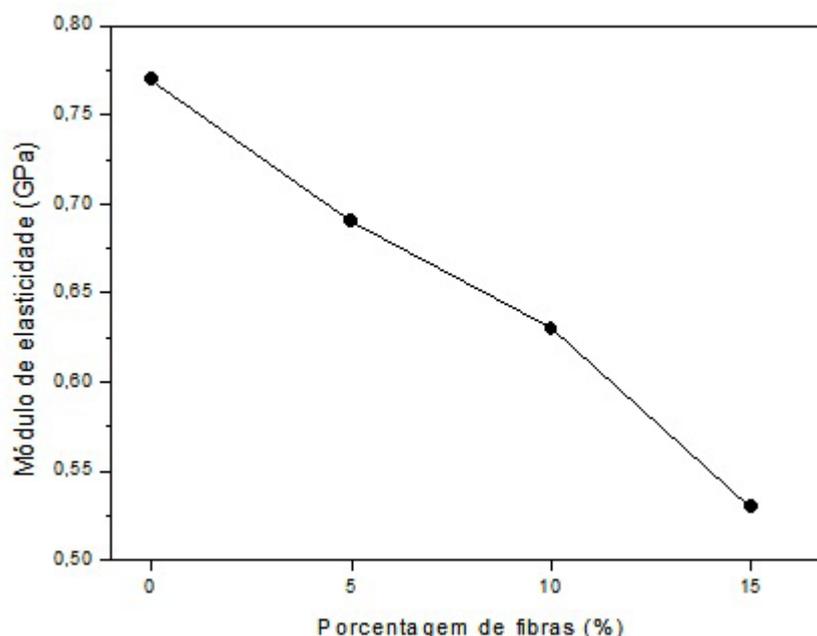


Figura 6- Gráfico do módulo de elasticidade (GPa) em relação às proporções.

Sugere-se que a fratura é ocasionada pela descoesão, ou seja, as falhas, os defeitos interfaciais e os vazios entre duas fibras, por exemplo. Logo, de acordo com a análise realizada por Nascimento et al. (2012) através da visualização em MEV, a fratura começa transversalmente através da matriz de poliéster quebradiça, pois é notável que as fibras não serviram como agentes de conexão das trincas.

4 | CONCLUSÕES

Os testes de tração nos compósitos com fibras de Piaçava contínuas e unidirecionais mostram uma diminuição no resultado da resistência a tração e do módulo de elasticidade em relação a matriz de poliéster puro. Não há um reforço no material polimérico com a orientação unidirecional e com as proporções de fibras analisadas. Isso deve-se ao fato de uma possível baixa molhabilidade da fibra com a resina e pela dificuldade no controle do posicionamento da fibra na matriz, ocasionando um possível surgimento de um ponto de fragilidade e isso se torna mais evidente quando há o aumento da proporção de fibra na matriz.

5 | AGRADECIMENTOS

O autor agradece pelo financiamento do CNPq, FAPPEAM, Universidade do Estado do Amazonas pela oportunidade a mim conferida e ao INPA (Instituto de Pesquisa do Amazonas) pelo suporte técnico para a realização das análises.

REFERÊNCIAS

AQUINO, R.C.M.P. D'ALMEIDA, J.R.M. MONTEIRO, S.N. **Propriedades de Compósitos de Piaçava com Matriz Polimérica**. 55º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e de Materiais. 2000.

CAMPANA FILHO, S.P., FROLLINI, E., CURVELO, A.A.S. **Organ solo Delignification of Lignocellulose Materials: Preparation and Characterization of Lignin and Cellulose Derivates**, Inst. de Quim, São Carlos – USP. 1997.

CORRADINI, E.; MORAIS, L. C.; ROSA, M. F.; MAZZETTO, S. E.; MATTOSO, L. H. C.; AGNELLI, J. A. M. A. *Macromol. Symp.*,245-246, p.558 (2006).

D'ALMEIDA, J.R.M.; AQUINO, R.C.M.P.; MONTEIRO, S.N. **Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 37, n. 9, p. 1473-79, 2006.

FARUK, O. et al. **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010**. *Progress in Polymer Science*, London, v. 37, n. 11, p. 1552-1596, 2012.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. – *Polym. Eng. Sci.*, **49**, p.1253 (2009).

LI, Y.; MAI, Y.; YE, L. - **Composites Science Technology**, **60**, p.2037-2055 (2000).

MARTINS, M. A.; JOEKES, I. – **Journal of Applied Polymer Science**, **89**, p.2507-2515 (2003).

MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C.; CURVELO, A. A. S. – **“Sisal Fiber: Morphology and Applications in Polymer Composites”**, in: **“Lignocellulosic-Plastic Composites”**, A. L. Leão; F. X. Carvalho & E. Frollini (Eds.), USP, São Paulo, p.241 (1997).

NASCIMENTO, D.C.O.; FERREIRA, A.S.; MONTEIRO, S.N.; AQUINO, R.C.M.P.; KESTUR, S.G. **Studies on the characterization of piassava fibers and their epoxy composites**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 43, n. 3, p. 353-62, 2012.

SANTOS, M.S. - **“Propriedades térmicas e mecânicas de materiais reciclados à base de PET pós-consumo e cargas de coco”**, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2002).

TOMCZAK, F., SATYANARAYANA, K. G., SYDENSTRICKER, T. H. D. (2007). **Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part III: Morphology and properties of Brazilian curaua fibers**. *Composites Part A*, **38**, 2227-2236.

VAN S.P.J.; WINE, R.H. **The determination of lignin and cellulose in acid-detergent fibre with permanganate**. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, v.51, p.780-785, 1968.

ANALYSIS OF THE STIFFNESS OF DOWEL LAMINATED TIMBER (DLT) PANELS MADE WITH LAMELLAS OF *PINUS TAEDA* AND *ELLIOTTII* WITH DOWELS OF *PELTOGYNE SPP.*, *LEGUMINOSAE*

Marcos Cesar de Moraes Pereira

Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura (SMM), Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP.

Carlito Calil Junior

Departamento de Engenharia de Estruturas (SET), Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP.

ABSTRACT: The Dowel Laminated Timber (DLT) is a massive panel made with cross lamellas and connection with the dowel of wood dowels. This work analyzed DLT panels made with lamellas of *Pinus taeda* and *Pinus Elliottii* with dowels of Pau-roxo (*Peltogyne spp.*, *Leguminosae*), an Amazonian species. Tests performed defined the characteristics of each wood, the slip module of connection and longitudinal and transverse stiffness of the panel. Results were 727 and 84 KNm², for longitudinal and transversal respectively. It was concluded that the DLT obtained a stiffness below the conventional CLT panels, but that the values obtained were satisfactory when considering environmental advantages and Life Cycle Analysis (LCA).

KEYWORDS: Dowel Laminated Timber, DLT, CLT, Massive Panel

RESUMO: O Dowel Laminated Timber (DLT) é um painel maciço feito com lamelas cruzadas e conexão entre lamelas feita com cavilhas de madeira densa. Este trabalho analisou painéis DLT feitos com lamelas de *Pinus taeda* e *Pinus Elliottii* com cavilhas de Pau-roxo (*Peltogyne spp.*, *Leguminosae*), uma espécie amazônica. Os ensaios realizados definiram as características de cada madeira, o módulo de deslizamento da conexão e a rigidez longitudinal e transversal do painel. Os resultados da rigidez foram 727 e 84 KNm², para longitudinal e transversal, respectivamente. Concluiu-se que o DLT obteve uma rigidez abaixo dos painéis convencionais da CLT unidos com adesivo químico, mas que os valores obtidos foram satisfatórios quando consideradas as vantagens ambientais e a Análise do Ciclo de Vida (ACV).

PALAVRAS-CHAVE: Dowel Laminated Timber, DLT, CLT, Painel Maciço

1 | INTRODUCTION

The building system with massive wood has been widely used in center Europe, Canada, Asia and Oceanian countries, mainly the Cross Laminated Timber (CLT) (SILVA; BRANCO; LOURENÇO, 2012). Brazil market does not have much knowledge about this material and its properties but have a great potential of

production and use, because today the country currently has 2 million hectares of pine forests and 7.4 million hectares of eucalyptus forest (SNIF, 2017).

In last decade, it has been developed and studied a type of CLT without glue in between layers, and the connection made with wood dowels (pegs). This panel is been called DLT (dowel laminated timber or “*brettstape*” in German). This panel is an increasingly popular form of mass timber panel that has been pioneered by European countries particularly Germany, Austria, and Switzerland (SOCHACKI, 2014). Other emphasize that one of advantage is that system doesn't use of toxic glues and nails which can have an effect on the well-being of building occupants (HENDERSON, 2009). Another characteristic is that system has a better Life Cycle Analysis (LCA) and can help in public politics about environmental and climate change accords.

For Brazilian wood, this type of panel can have a good use for wood of pine, because environmental factors like heat and humidity cause that tree have a high growth, but as a consequence, wood has low density and more knots. For the manufacture of dowels, according to the Brazilian standard, the wood must have resistance to parallel compression of 60 MPa, and several Amazonian species have this resistance, as is the case of Pau-Roxo (*Peltogyne spp.*, *Leguminosae*). Due to the shapes of native tree logs and during processing in the timber industries, there is a large supply of short high-density wood in the Brazilian market (TUOTO, 2009), which among other products can be used to make dowels, thus adding value to what would have been treated as residue destined to the generation of energy in thermoelectric plants, with emission of CO₂ into the atmosphere.

2 | OBJECTIVES

The purpose of this work is to do a theoretical study and experimental tests for to define DLT panel stiffness, and to compare with literature values and conventional CLT values.

3 | MATERIALS AND METHODS

3.1 Materials

The panel was made with lamella of pine wood (*Pinus taeda*) and connectors were made with Pau-Roxo wood (*Peltogyne spp.*, *Leguminosae*). Lamellas had a transverse section of 38 x 90 millimeters. Dowels were made with diameter 20 millimeters and length 90 millimeters. The panel was made with three layers and final measures were 1.30 x 2.60 meters.

3.2 Experimental Procedure

The wood used for dowels and for lamellas was characterized based in Annex B of Brazilian Standard (ABNT, 1997). After fabrication, dowels were tested in bending. Pinus's Lamellas were tested in Transversal Vibration Machine, and were classified in three visual class. The tests in the panels were made in bending in two directions, longitudinal and transversal, to determine the E_l e E_t (MOE), based in EN 408 and EN 16351 method (CEN, 1998) e (CEN, 2015). The joint between dowel and lamella was tested according to the standard ISO 6891 (ISO, 1983).

4 | RESULTS

Results of compression parallel and perpendicular to the grain tests in Pau-Roxo and Pinus wood had the following values shown in table 1 and bending test, dowels had values shown in table 2. Fifteen samples was tested in each test.

	$f_{c0,m}$ (MPa)	$f_{c0,k}$ (MPa)	$f_{c90,m}$ (MPa)	$f_{c90,k}$ (MPa)	$E_{c0,m}$ (MPa)	$E_{c90,m}$ (MPa)
Pau-Roxo	82.83	81.00	12.34	12.00	25482	1151
Pinus	26.15	25.00	6.51	6.25	8064	300

Table 1: Parallel, perpendicular and MOE in compression for Pinus and Pau-roxo

	Modulus of Elasticity (MPa)	Modulus of Rupture (MPa)
Mean	18827	81.30
<i>St. Desv.</i>	1750	14.13

Table 2: MOE and MOR for Pau-roxo in bending test

Fifty-three pieces for lamellas were tested in Transversal Vibration Machine, Metriguard Model 340, and the result shown in table 3. Distribution of visual classes was S1 (Select one) with 39%, S2 (Select two) with 41% and S3 (Select three) with 20% of the pieces.

	MOE _{din} mean (GPa)
Mean	6.45
<i>St. desv.</i>	1.15

Table 3: MOE for lamellas of Pinus

The connection was evaluated for fifteen samples using ISO 6891, and the results are presented in table 4 and figure 1.

	K_{serv}
Mean (N/mm)	1536
<i>St. Desv.</i>	23.41

Table 4: Kser of connection in between lamellas and dowel



Figure 1: Test for determination of Slip Module (K_{ser})

The panel was made of the best classes of wood in first and third layers. The results of Effective Inertia (stiffness) in bending tests at longitudinal and transversal direction are presented in table 5 and figure 2 and 3 show tests.

	Longitudinal	Transversal
Modulus of Elasticity (KNm^2)	727	84,3
<i>St. Desv.</i>	9.1	2.08

Table 5: Stiffness of panel in longitudinal and transversal direction



Figure 2: Test in longitudinal direction



Figure 3: Test in transversal direction

5 | CONCLUSIONS

The stiffness values for the DLT panel follow a trend of view in common CLT panels (glued), where there is a longitudinal direction that has more rigid layers than a transverse direction, but no case of the CLT, this difference between the directions is of the order of 3 to 4 times, while for the analysed panel a difference of 8 times was obtained. This is mainly due to the characteristic of the connections made by pins, as is the case of pins, nails and screws, in which the deformations are expressive that in the structures joined by adhesives. In the case of glued lamellae, there is the whole area of the lamellae resisting the shear generated by the force applied in the loading, whereas for the pegged connections there are only points of tension concentration where normal compression occurs to the fibers of the wood of the pin and the lamellae. In this case the bond strength is calculated through the use of the sliding module (k_{ser}), which is used for analytical simulations and connection sizing. The k_{ser} module obtained was 1536 N/mm.

It can be concluded that the use of Pau-roxo for the manufacture of the DLT panel was satisfactory, since it presents very high resistances when compared to the *Pinus taeda* and *elliottii*, as shown in table 1, so that the normative requirement NBR 7190, in the item on pegged connections, requires a wood of class D60 for making wooden pegs. The overall result showed that the DLT panel is less rigid than the CLT panels, but the environmental advantages such as better life cycle assessment (LCA) and productive facilities were more satisfactory than CLT.

ACKNOWLEDGEMENT

CAPES – Coordination Improvement of Higher Level Personnel.

REFERENCES

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Norma 7190, de 1997. **Projeto de Estruturas de Madeira**. Rio de Janeiro, RJ: ABNT, ago. 1997. p. 1-107.

BOLETIM SNIF 2017: Serviço Florestal Brasileiro. Brasília, DF, 2017. Disponível em: www.florestal.gov.br/snif/images/Publicacoes/boletim_snif_2017.pdf. Acesso em: 01 maio 2018.

CEN EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. EN 16351/2015 **Timber structures. Cross laminated timber. Requirements**, Bruxelas, Belgica, 201

CEN EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. EN 408/1998 **Timber structures, Structural timber and glued laminated timber**, Bruxelas, Belgica, 1998. p. 1-102

HENDERSON, J. **Brettstapel: An investigation into properties and merits of brettstapel construction**. [s.l.] University of Strathclyde, 2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION ISO. 6891:1983 **Timber structures – Joints made with mechanical fasteners – General principles for the determination of strength and deformation**, Geneva, Suíça, 1983. p. 1-10

SILVA, C.; BRANCO, J. M.; LOURENÇO, P. B. **MLCC na construção em altura**. Congresso Construção 2012, 4º Congresso Nacional, p. 1–12, 2012.

SOCHACKI, B. **Brettstapel panels : in-plane strength and stiffness**, master dissertation, University of Bath, p1-120, 2014.

TUOTO, M. Ministério do Meio Ambiente. **Levantamento sobre a geração de resíduos provenientes da atividade madeireira**: proposição de diretrizes para políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado. **Projeto Pnud Bra 00/20 - Apoio às Políticas Públicas na área de Gestão e Controle Ambiental**. Curitiba, p. 1-29. nov. 2009.

NANOCOMPÓSITO DE POLÍMERO VERDE: COMPORTAMENTO MECÂNICO E DE INFLAMABILIDADE

Felippe Fabrício dos Santos Siqueira

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais
Teresina – PI

Renato Lemos Cosse

Instituto Federal do Piauí (IFPI), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais
Teresina – PI

Joyce Batista Azevedo

Centro Universitário SENAI CIMATEC, Programa de Pós-Graduação Pós-Graduação Stricto Sensu GETEC
Salvador – BA

Tatianny Soares Alves

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais
Teresina – PI

Renata Barbosa

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais
Teresina – PI

RESUMO: Nanocompósitos de polietileno verde, compatibilizante polar e argila vermiculita organofílica foram desenvolvidos por meio da técnica de intercalação por fusão em uma extrusora monorosca e moldados

em uma termoprensa hidráulica. Para este trabalho, foram analisados o comportamento mecânico e a resistência à propagação de chama do PEVAD e seus nanocompósitos. Os resultados encontrados mostraram que os nanocompósitos com PEgMA apresentaram um aumento no módulo de elasticidade em relação ao PE verde puro, porém os resultados não foram satisfatórios quando se analisou a tensão de escoamento e o limite de resistência à tração. Isso foi causado, principalmente, pela má dispersão da argila na matriz polimérica e pela insuficiente adesão entre os dois materiais. O teste de inflamabilidade evidenciou o efeito catalítico da argila, uma vez que para todos os nanocompósitos avaliados, a resistência à propagação de chama foi inferior em relação ao PE verde puro.

PALAVRAS-CHAVE: polímero verde, argila vermiculita organofólica, nanocompósitos, desempenho mecânico e inflamabilidade.

ABSTRACT: Nanocomposites of green polyethylene, polar compatibilizer and organovermiculite were developed by melt intercalation method in a single screw extruder and molded by compression. The results showed that the nanocomposites that contained PEgMA had an increase in elasticity modulus in relation to the pure green PE, however the results were not satisfactory when analyzing the

yield stress and tensile strength. This was caused, mainly, by poor dispersion of clay in polymer matrix and insufficient adhesion between the two materials. The flammability test revealed the catalytic effect of the clay, since in all evaluated nanocomposites the resistance to flame propagation was lower than the pure green PE.

KEYWORDS: nanocomposites, green polyethylene, organovermiculite, polar compatibilizer, mechanical behavior and flammability.

1 | INTRODUÇÃO

Nanocompósitos com matriz polimérica reforçados por meio de argila em baixa concentração têm despertado atenção nos últimos anos e como consequência estão sendo estudados e desenvolvidos, principalmente, por promoverem propriedades superiores quando comparados com polímeros puros e/ou compósitos convencionais com outros tipos de cargas (SWAIN; ISAYEV, 2007). Essas propriedades incluem elevada estabilidade dimensional, melhores propriedades físicas, boas propriedades de barreira, melhoria na retardância a chamas, aumento do desempenho mecânico e possível redução do custo final do produto (SWAIN; ISAYEV, 2007; KOTAL; BHOWMICK, 2015; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008).

Dentre as matrizes poliméricas existentes, o polietileno (PE) é o plástico com a estrutura polimérica mais simples do mercado, formado pela polimerização de átomos de carbono e hidrogênio em grandes cadeias (BARBOSA et al., 2012). Além disso, é o termoplástico mais largamente utilizado nas indústrias transformadoras (SWAIN; ISAYEV, 2007; COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003; ZHAO et al., 2005), possuindo boa combinação de propriedades úteis, tais como leveza, baixo custo, alta resistência química, atóxico e boa processabilidade (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003; ZHAO et al., 2005). Entretanto, devido à sua natureza química simples, apresenta baixa rigidez e é altamente inflamável (ZHAO et al., 2005).

Diante dos problemas que os produtos derivados de fonte fóssil causam ao meio ambiente e dos altos custos de produção, tem existido recentemente uma tendência em pesquisa, desenvolvimento e aplicação dos chamados biopolímeros que são plásticos oriundos de fonte renovável, podendo ser ou não biodegradáveis (NIAOUNAKIS, 2013). Um exemplo desse material é o polietileno verde (PE verde), desenvolvido e produzido pela petroquímica Braskem, à base de etileno gerado pelo etanol proveniente do processamento da cana de açúcar, uma fonte natural e renovável (CASTRO; RULOVO-FILHO; FROLLINI, 2012). Além disso, ele apresenta as mesmas propriedades e condições de processamento do polietileno convencional, bem como é 100% reciclável (KUCIEL; JAKUBOWSKA; KUZNIAR, 2014; OLIVEIRA et al., 2016; BORONAT et al., 2015). A utilização desse tipo de material contribui para reduzir a poluição ambiental na medida em que se diminui substancialmente a emissão de gases que provocam o efeito estufa (NIAOUNAKIS, 2013; OLIVEIRA et al., 2016). Como comparativo, para produzir 1 tonelada de PE de origem fóssil são emitidos 2,1 toneladas de CO₂ para o meio ambiente, enquanto que para produzir 1 tonelada do PE

verde são capturados da atmosfera 2,51 toneladas de CO₂ (OLIVEIRA et al., 2016). Isso acontece porque as plantas absorvem o dióxido de carbono durante seu cultivo e crescimento, como parte natural do processo de fotossíntese (NIAOUNAKIS, 2013). Dentre as argilas que podem ser utilizadas como reforço em nanocompósitos poliméricos, pode-se evidenciar a argila vermiculita, (Mg, Fe)₃ [(Si, Al)₄ O₁₀] [OH]₂ 4H₂O (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008), que vem sendo estudada para este fim, pois fomenta melhores propriedades ao nanocompósito formado, com as vantagens de contribuir para a sustentabilidade ambiental por ser natural, regional, de fácil acesso e baixo custo. Trata-se de um material pertencente à subclasse dos filossilicatos, de estrutura cristalina lamelar 2:1, com potencial de aplicação em diversos segmentos (KOTAL; BHOWMICK, 2015; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008; UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008).

O grande desafio no uso de argilas como reforço em nanocompósitos é sua baixa compatibilidade, ou seja, pouca adesão em matrizes poliméricas dada sua estrutura ser hidrofílica, levando à necessidade de organofilização para ser compatível com a matriz polimérica que é hidrofóbica (BRITO et al., 2005; ARAÚJO et al., 2015). O processo de organofilização da argila consiste no preparo de dispersões contendo concentrações de água destilada, argila e um sal quaternário de amônio ou fosfônio. Nesse processo, acontecerá uma reação de troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes presentes no sal quaternário de amônio (KOTAL; BHOWMICK, 2015; BRITO et al., 2005; BARBOSA et al., 2007; ARAÚJO et al., 2007).

Além disso, alguns polímeros, como o polietileno, possuem forte natureza apolar, fazendo com que eles apresentem poucas interações com a superfície polar das cargas minerais tal quais as argilas, mesmo quando estas são organicamente modificadas. Dessa forma, faz-se necessário modificação da estrutura do polietileno por meio da adição de um compatibilizante polar, como tentativa de torná-lo mais compatível com a superfície da argila, bem como melhorar a dispersão do reforço dentro da matriz polimérica (SWAIN; ISAYEV, 2007; DECKER et al., 2015).

Diante dessa problemática, este trabalho busca analisar as propriedades mecânicas e o desempenho quanto à retardância de chamas de nanocompósitos de polietileno verde (PE verde)/compatibilizante polar/argila vermiculita organofílica.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Na busca por perfil mais sustentável, essa pesquisa foi desenvolvida utilizando o polietileno verde de alta densidade (PEVAD), de *grade* SHA7260 da Braskem, como matriz polimérica.

Como forma de estimular e intensificar o uso materiais regionais, foi utilizada a argila vermiculita fornecida pela Mineração Pedra Lavrada da Paraíba/Brasil como

reforço em escala nanométrica e em teores menores que 10% para a produção dos nanocompósitos. O composto utilizado para modificar quimicamente a argila vermiculita foi o sal quaternário de amônio com nome comercial Praepagen WB® (cloreto de estearil dimetil amônio), com aspecto de gel e fabricado pela Clariant do Brasil.

O compatibilizante utilizado foi o PEgMA, polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico, conhecido comercialmente por Orevac® 18507 e adquirido da Arkema Innovative Chemistry.

2.2 Procedimento experimental

Inicialmente a argila passou por um beneficiamento, onde esta foi moída utilizando-se um moinho mecânico IKA A11 e passada na peneira ABNT nº 200 com abertura de 74 µm para posteriormente ser organofilizada. Em seguida, a argila foi organofilizada e o procedimento utilizado para sua modificação química foi o mesmo adotado por Mesquita et al. (2016).

O processamento dos nanocompósitos foi realizado por meio da técnica de intercalação por fusão que consiste em misturar o polímero, a argila organofílica e o compatibilizante por meio de equipamentos de mistura.

O polietileno verde de alta densidade (PEVAD), a argila vermiculita organofílica (OVMT) e o compatibilizante polar (PEgMA) foram previamente misturados em diferentes proporções dos materiais conforme descrito na Tabela 1.

Sistemas	PEVAD (%)	PEgMA (%)	OVMT (%)
PEVAD	100	0	0
PEVAD/3OVMT	97	0	3
PEVAD/6OVMT	94	0	6
PEVAD/8PEgMA/1OVMT	91	8	1
PEVAD/6PEgMA/3OVMT	91	6	3

Tabela 1 - Formulação dos sistemas.

Depois de definidas as proporções, as concentrações foram fundidas e homogeneizadas em uma extrusora monorosca modelo AX-16 da AX Plásticos, com perfil de temperatura das zonas de aquecimento variando de 170 °C, 190 °C e 190 °C, respectivamente, para as zonas 1, 2 e 3 do equipamento, com rotação da rosca mantida em 50 rpm. Em seguida, os nanocompósitos foram resfriados em água, peletizados e secos em estufa por 4h a 60°C para posterior confecção dos corpos de prova.

Os corpos de prova foram confeccionados segundo as dimensões das normas ASTM D638 e UL-94 HB por meio de compressão utilizando-se uma termoprensa hidráulica modelo MH-08-MN da MH Equipamentos Ltda. Os sistemas foram moldados

sob as seguintes condições: prensagem inicial de 1 tonelada a 180°C durante 2 minutos, seguida de uma descompressão por 1 minuto à mesma temperatura e por último, uma prensagem de 3 toneladas a 180°C durante 3 minutos.

2.3 Testes e análises

O ensaio mecânico de tração foi realizado utilizando-se a máquina de ensaio universal EMIC DL 30000N de acordo com os parâmetros definidos pela norma ASTM D638-10. O teste foi executado com seis corpos de prova para cada sistema, à temperatura ambiente e velocidade de tração de 50 mm/min, utilizando-se uma célula de carga de 5kN. O comportamento mecânico das amostras foi analisado por meio do módulo de elasticidade e do limite de resistência à tração.

Para analisar a resistência à chama, a taxa de queima e o desprendimento de material durante a queima das amostras, foi realizado o teste de inflamabilidade horizontal em corpos de prova normatizados pela Underwrites Laboratories (Norma UL 94). O teste foi conduzido em cinco corpos de prova, tanto para os nanocompósitos com diferentes concentrações de argila e compatibilizante quanto para o polímero verde puro.

A taxa de queima das amostras pode ser calculada por meio da equação A:

$$V = \frac{60L}{t} \quad (A)$$

onde V é a velocidade de queima em mm/min, L é o comprimento consumido pela chama (75mm) e t é o tempo necessário para que 75mm do corpo de prova seja consumido pela chama. As dimensões dos corpos de prova exigidos pela norma são: 125 ± 5 mm de comprimento, 13 ± 0,5 mm de largura e 3,0 ± 0,2 mm de espessura.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaio mecânico de tração

As propriedades mecânicas nos nanocompósitos dependem de alguns fatores, entre eles o grau de dispersão do reforço na matriz e a adesão entre os constituintes (ZHAO et al., 2005; BORONAT et al., 2015). Os resultados das propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração estão descritos na Tabela 2.

Sistemas	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Tração – LRT (MPa)
PEVAD	468,08 ± 38,00	15,12 ± 1,05	26,59 ± 0,62
PEVAD/3OVMT	390,90 ± 20,98	14,80 ± 0,58	22,65 ± 0,85
PEVAD /6OVMT	393,37 ± 32,17	11,82 ± 0,36	18,72 ± 1,37
PEVAD/8PEgMA/1OVMT	503,15 ± 8,19	13,02 ± 0,31	25,57 ± 0,42
PEVAD/6PEgMA/3OVMT	517,05 ± 10,10	13,25 ± 0,52	23,96 ± 1,35

Tabela 2 - Propriedades mecânicas do PEVAD e seus nanocompósitos.

De maneira geral observa-se que a argila organofílica e o PEgMA tiveram influência significativa nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

Segundo a teoria clássica da mecânica, os carregamentos aplicados nos materiais compostos são transferidos da matriz para as cargas ao longo do contato reforço/matriz, fazendo com que compósitos/nanocompósitos que tenham boa adesão entre seus constituintes, apresentem melhores propriedades mecânicas (ESSABIR et al., 2016). No caso das amostras em estudo, essa adesão foi melhor adquirida nos sistemas PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT, logo tiveram melhores propriedades mecânicas.

A ausência do PEgMA nos sistemas PEVAD/3OVMT e PEVAD/6OVMT comprometeu a dispersão e a adesão da argila na matriz polimérica, bem como a qualidade dos corpos de prova que apresentaram elevada porosidade interna, fazendo com que estes atuassem como concentradores de tensão, reduzindo as propriedades mecânicas e levando à fratura precoce das amostras (BORONAT et al., 2015).

O módulo de elasticidade para os sistemas PEVAD/3OVMT e PEVAD/6OVMT, sem compatibilizante, apresentaram valores inferiores ao da matriz polimérica, sendo que a redução na rigidez foi de 16,53% para o PEVAD/3OVMT e 16,04% para o PEVAD/6OVMT. Quando o compatibilizante foi adicionado na formulação dos sistemas, verificou-se que o módulo elástico teve um aumento de 7,44% para o sistema PEVAD/8PEgMA/1OVMT e de 10,41% para o PEVAD/6PEgMA/3OVMT, com relação à matriz polimérica pura. O PEgMA foi fundamental para a melhoria da rigidez dos nanocompósitos. Como comparativo, sistema PEVAD/6PEgMA/3OVMT apresentou valor de módulo de elasticidade cerca de 32% superior ao sistema PEVAD/3OVMT, que não possui compatibilizante em sua composição. Quando argila e compatibilizante polar são adicionados à matriz de polietileno de alta densidade, o módulo elástico do material formado aumenta quando comparado ao da matriz polimérica pura, sendo atribuído isso à maior rigidez da carga inorgânica (ESSABIR et al., 2016).

Os resultados apontam que a tensão de escoamento do PE verde puro é maior que o observado para todos os nanocompósitos. Quando se analisa os sistemas sem PEgMA, verifica-se que o sistema PEVAD/6OVMT teve uma queda acentuada na sua tensão de escoamento de aproximadamente 22%, quando comparado ao PEVAD. Para

os sistemas com compatibilizante, foi observada uma redução de aproximadamente 13%. Essa redução na tensão de escoamento nos nanocompósitos acontece devido a utilização de argila como reforço na matriz polimérica, o material se torna mais rígido e sua capacidade de se deformar elasticamente fica comprometida. Por isso, os nanocompósitos formados possuem valores de tensão de escoamento intermediários ao do polietileno verde puro, que é dúctil, e à da argila vermiculita, que é rígida (ESSABIR et al., 2016).

Devido aos problemas de adesão pela falta do compatibilizante, porosidade interna e à existência de aglomerados de argila, já mencionados em outras análises, era de se esperar que os sistemas PEVAD/3OVMT e PEVAD/6OVMT apresentassem a resistência à tração inferior ao PEVAD e aos sistemas PEVAD/8PEgMA/1OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT. Para as amostras PEVAD/6OVMT, a redução do LRT em relação à matriz polimérica pura foi de aproximadamente 30%. Já os nanocompósitos que continham PEgMA, também apresentaram LRT inferior ao PE verde puro pelos mesmos problemas discutidos anteriormente, exceto a presença de porosidade. As reduções foram de aproximadamente 4% para o sistema PEVAD/8PEgMA/1OVMT e em torno de 11% para o PEVAD/6PEgMA/3OVMT. A resistência à tração está intimamente relacionada à adesão da argila na matriz polimérica, quanto melhor a eficiência dessa adesão, maior a eficiência na transferência de tensões entre os dois materiais (BORONAT et al., 2015; ESSABIR et al., 2015).

3.2 Teste de inflamabilidade - UL-94 HB

Os dados da Tabela 3 apresentam os resultados de velocidade de queima para a matriz polimérica pura e para os nanocompósitos.

Os valores obtidos no teste mostraram que o aumento do teor de argila organofílica nos sistemas teve uma tendência em aumentar a velocidade de queima quando se compara os nanocompósitos com o PEVAD.

Sistemas	Velocidade de Queima (mm/min)
PEVAD	24,83 ± 0,76
PEVAD/3OVMT	31,23 ± 1,53
PEVAD/6OVMT	40,83 ± 1,02
PEVAD/8PEgMA/1OVMT	26,39 ± 0,30
PEVAD/6PEgMA/3OVMT	32,14 ± 0,33

Tabela 3 - Resultados de velocidade de queima do teste de inflamabilidade.

Durante a execução do ensaio verificou-se a baixa emissão de fumaça e chama relativamente alta durante a queima de todas as amostras. O desprendimento de material foi contínuo durante a combustão do PEVAD, ocorrendo o consumo de toda a

amostra. Para os sistemas compostos por argila o desprendimento de material ocorreu lentamente, em forma de gotas intermitentes. Essa mudança na forma de como o material se desprendia foi atribuída à formação de uma camada rica em argila que atua como barreira e tenta inibir o gotejamento contínuo do material. Comportamento semelhante foi observado por Alves *et al.* (2014), em nanocompósitos de polipropileno/argila montmorilonita organofílica.

Os resultados indicaram que todos os sistemas que continham argila apresentaram taxa de queima superiores ao sistema PEVAD, sendo a maior velocidade de queima registrada para o sistema PEVAD/6OVMT, o qual a mesma foi 64,44% superior ao valor registrado para o PE verde puro.

Também foi observado que o compatibilizante teve pouco ou nenhum efeito na inflamabilidade das amostras, uma vez que os sistemas PEVAD/3OVMT e PEVAD/6PEgMA/3OVMT, que tinham o mesmo teor de argila, apresentaram velocidade de queima praticamente iguais.

Segundo Kiliaris e Papaspyrides (2010), apesar de ser muito explorado o fato de que os nanocompósitos poliméricos reforçados com argila possam melhorar as propriedades de resistência à chama quando comparado com a matriz polimérica pura, muitos artigos não trazem o impacto que, em grande parte das vezes, o sal de amônio provoca nas argilas modificadas, pois o mesmo causa a combustão mais rápida da matriz polimérica comprometendo as propriedades de resistência à chama do material formado. O mesmo foi observado por Zhao *et al.* (2005) em que o sal de amônio, rico em matéria orgânica, utilizado no processo de organofilização, pode atuar como um catalizador e acelerar a degradação da matriz polimérica.

Outro fator que deve ter contribuído para a baixa resistência à propagação de chama dos nanocompósitos em questão, foi o fato já discutido da baixa dispersão da argila nos sistemas formados. Segundo Barbosa *et al.* (2013), a formação de nanocompósitos intercalados e esfoliados, característicos de uma boa dispersão de argila na matriz polimérica, proporciona boas propriedades de retardância de chama. Isso acontece porque quando a argila é bem dispersa, o efeito barreira é predominante (ZHAO *et al.*, 2005), diminuindo a difusão do oxigênio para o interior dos nanocompósitos, bem como impedindo que produtos voláteis gerados durante a combustão desses materiais escapem e alimentem a chama, uma vez que esses gases servem como combustíveis (ALVES *et al.*, 2014).

4 | CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos nanocompósitos a partir de polietileno verde como matriz polimérica, do PEgMA como compatibilizante polar e da argila vermiculita organofílica como material de reforço. Para isso, a técnica de intercalação por fusão foi adotada para o processamento, utilizando-se uma extrusora monorosca para mistura

e homogeneização dos materiais e uma termoprensa hidráulica para moldagem dos corpos de prova, via compressão.

Devido aos problemas de dispersão da argila na matriz polimérica e de adesão entre esses componentes, as propriedades mecânicas foram em grande parte afetadas. O módulo de elasticidade aumentou para os nanocompósitos com PEGMA quando seus resultados foram comparados com polietileno verde puro. Por outro lado, o LRT, que está intimamente relacionado com a qualidade da adesão e a boa dispersão da argila, e a tensão de escoamento foram inferiores para todos os sistemas de nanocompósitos em relação à matriz polimérica pura.

Os resultados do teste de inflamabilidade indicaram o efeito catalítico dos nanocompósitos dada a presença do sal de amônio que é rico em matéria orgânica, uma vez que em todos os sistemas que continham argila, a capacidade de resistência à chama foi inferior à do polietileno puro. Além disso, a dispersão deficiente da argila na matriz polimérica dificultou a formação completa do efeito barreira que atuaria como inibidor de chama. Por meio do teste, inferiu-se que o compatibilizante não teve influência sobre a inflamabilidade, pois não causou modificações consideráveis neste parâmetro.

REFERÊNCIAS

ALVES T. S.; BARBOSA, R.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. C. Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Organofílica. **Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 183-189, 2014.

ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; RODRIGUES, A. W. B.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. **Materials science & engineering A**, v. 145-146, p. 141-147, 2007.

ARAÚJO, R. J.; CONCEIÇÃO I. D.; CARVALHO, L. H.; ALVES T. S.; BARBOSA, R. Influência da argila vermiculita brasileira na biodegradação de filmes de PHB. **Polímeros**, v. 25, p. 483-491, 2015.

BARBOSA, R.; ALVES, S. T.; ARAÚJO, E. M.; MELO, Camino, G.; FINA, A.; ITO, E. N. Flammability and morphology of HDPE/clay nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 627-634, 2013.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 104-112, 2007.

BORONAT, T.; FOMBUENA, V.; GARCIA-SANOQUERA, D.; SANCHEZ-NACHER, L.; BALART, R. Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell. **Materials and Design**, v. 68, p. 177-185, 2015.

BRITO, G. F.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; BARBOSA, R.; ITO, N. E. Nanocompósitos de Polietileno/Argila Bentonita Nacional: Influência da Argila e do Agente Compatibilizante PE-g-MA nas Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 18, p. 170-177, 2005.

CASTRO, D. O.; RULOVO-FILHO, A.; FROLLINI, E. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. **Polymer testing**, v. 31, p. 1-75, 2012.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n.1, p. 1-13, 2003.

DECKER, J. J.; MEYERS, K. P.; PAUL, D. R.; SCHIRALDI, D. A.; HILTNER, A.; NAZARENKO, S. Polyethylene-based nanocomposites containing organoclay: A new approach to enhance gas barrier via multilayer coextrusion and interdiffusion. **Polymer**, v. 61, p. 42-54, 2015.

ESSABIR, H.; ACHABY, M. E.; HILALI, E. M. O.; BOUHFID, R.; QAISS, A. K. Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated argan nut shell particles. **Journal of bionic engineering**, v. 12, p. 129-141, 2015.

ESSABIR, H.; BOUJMAL, R.; BENSALAH, M. O.; RODRIGUE, D.; BOUHFID, R.; QAISS, A. K. Mechanical and thermal properties of hybrid composites: Oil-palm fiber/clay reinforced high density polyethylene. **Mechanics of Materials**, v. 98, p. 36-43, 2016.

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer Nanocomposites from modified clays: recent advances and challenges. **Progress in polymer science**, v. 51, p.127-187, 2015.

KUCIEL, S.; JAKUBOWSKA, P.; KUZNIAR, P. A study on the mechanical properties and the influence of water uptake and temperature on biocomposites based on polyethylene from renewable sources. **Composites: part B**, v. 64, p. 72-77, 2014.

MESQUITA, P. J. P.; ARAÚJO, R. J.; CARVALHO, L. H.; ALVES T. S.; BARBOSA, R. Thermal evaluation of PHB/PP-g-MA blends and PHB/PP-g-MA/vermiculite bionanocomposites after biodegradation test. **Polymer engineering and science**, v. 56, p. 555-560, 2016.

NIAOUNAKIS, M. Introduction to Biopolymers. **Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal**, p. 1-75, 2013.

OLIVEIRA, A. G.; SILVA, A. L. N.; SOUSA, A. M. F.; LEITE, M. C. A. M.; JANDORNO, J. C.; ESCÓCIO, V. A. Composites based on green high-density polyethylene, polylactide and nanosized calcium carbonate: Effect of the processing parameter and blend composition. **Materials Chemistry and Physics**, p. 1-8, 2016.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Polymer degradation and stability**, v.87, p. 183-11, 2008.

SWAIN, S. K.; ISAYEV, A. I. Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: rheology, structure and properties. **Polymer**, v. 48, p. 281-289, 2007.

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Vermiculita. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (Eds.) **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 865-867.

ZHAO, C.; QIN, H.; GONG, F.; FENG, M.; ZHANG, S.; YANG, M. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer degradation and stability**, v. 87, p. 183-189, 2005.

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA BENTONÍTICA ORGANOFÍLICA

Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira

Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25, Bloco 1, Vila Amélia, 28625-570, Nova Friburgo, RJ

Marisa Cristina Guimarães Rocha

Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25, Bloco 1, Vila Amélia, 28625-570, Nova Friburgo, RJ

Joaquim Teixeira de Assis

Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25, Bloco 1, Vila Amélia, 28625-570, Nova Friburgo, RJ

Jessica Verly

Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25, Bloco 1, Vila Amélia, 28625-570, Nova Friburgo, RJ

Ana Lúcia Nazareth da Silva

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco J, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ

Luiz Carlos Bertolino

Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC, Av. Pedro Calmon 900, Cidade Universitária, 21941-908, Rio de Janeiro, RJ

RESUMO: Nos últimos anos, nanocompósitos polímero/argila têm sido muito estudados, principalmente devido às inúmeras vantagens desses materiais quando comparados aos compósitos convencionais. Dentre as diferentes

argilas utilizadas para a preparação de nanocompósitos, as argilas bentoníticas têm sido muito utilizadas. O presente trabalho tem como objetivo obter nanocompósitos de polipropileno (PP)/argila bentonítica organofílica, fazendo uso de argilas oriundas do município de Cubati, Paraíba. A caracterização estrutural dos compósitos indicou uma provável intercalação de parte das cadeias do PP entre as lamelas da argila, devido aos deslocamentos dos picos para ângulos de 2θ inferiores. Com relação às propriedades mecânicas, os compósitos apresentaram valores de resistência ao impacto um pouco inferiores a resistência ao impacto do polipropileno. Ensaio de resistência à tração mostraram que a adição da argila não altera o módulo de Young e a tensão máxima dos compósitos. Por outro lado, a deformação na ruptura aumentou com a adição da carga.

PALAVRAS-CHAVE: polipropileno, argila bentonítica, nanocompósitos poliméricos, compatibilizantes, propriedades mecânicas

ABSTRACT: In recent years, a significant number of studies on polymer/clay nanocomposites has been developed due to the improved properties these materials have compared to those of the conventional composites. Among the various clays used for preparing nanocomposites, the bentonite clays have been the most widely used. In this context, the aim of this work is to

develop polypropylene/organoclay nanocomposites based on deposits of bentonite clays recently discovered in Cubati, PB. The composites were prepared in a twin screw extruder. The structural characterization of the produced materials indicated a possible intercalation of the polymer chains between the layers of the organoclay. The results of impact strength showed that the addition of clay as well as the initial addition of clay and compatibilizer decreased the impact strength of polypropylene. The Young's modulus and tensile strength of the polymer were not significantly affected by the filler addition. However, an increase of the elongation at break was observed.

KEYWORDS: polypropylene, bentonite clay, polymer nanocomposites, compatibilizer, mechanical properties

1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, nanocompósitos polímero/argila organofílica têm sido muito estudados, principalmente devido às inúmeras vantagens desses materiais quando comparados aos compósitos convencionais. Os nanocompósitos polímero/argila constituem uma classe de materiais nos quais a fase inorgânica está dispersa na matriz polimérica em nível nanométrico. Essa classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila.

Dentre as diferentes argilas utilizadas atualmente para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, as argilas bentoníticas têm sido muito usadas principalmente por apresentarem características que possibilitam a obtenção de partículas em escala nanométrica, por possuírem uma razão de aspecto bastante elevada e também devido a sua disponibilidade no Brasil. Bentonitas são rochas constituídas essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas (principalmente montmorilonita). São argilas de granulação muito fina, com alta capacidade de adsorção, alto teor de matéria coloidal e grande possibilidade de ativação.

Para melhorar a interação com o polímero, as argilas bentoníticas precisam ser modificadas organicamente, fazendo com que a argila de hidrofílica se torne organofílica. Dentre os diferentes processos utilizados para a obtenção de argilas bentoníticas organofílicas, a utilização de sais quaternários de amônio contendo cadeias com diferentes estruturas, tem sido um dos métodos mais utilizados. A presença de cátions orgânicos entre as lamelas da argila esmectítica diminui a tensão superficial dessas argilas e melhora sua compatibilidade com matrizes poliméricas.

A maioria das matrizes poliméricas utilizada na preparação de nanocompósitos é apolar, o que na maioria dos casos, dificulta a obtenção de nanocompósitos. Isso ocorre devido à ausência de grupos polares na cadeia desses polímeros capazes de interagir com grupos polares presentes nas superfícies das argilas usadas como

cargas. O polipropileno é um exemplo de polímero apolar que vem sendo muito utilizado nos últimos anos na preparação de nanocompósitos. Diversas pesquisas vêm sendo realizadas nos últimos anos com o objetivo de avaliar o uso de polipropileno graftizado com grupos polares, como anidrido maleico e ácido acrílico, em nanocompósitos polipropileno/argila organofílica.

No presente trabalho, nanocompósitos de polipropileno/argila bentonítica organofílica foram obtidos em extrusora dupla rosca co-rotacional e avaliados quanto a caracterização estrutural e propriedades mecânicas. O teor de argila presente nos compósitos foi de 3% (m/m). Os diferentes materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X a médio ângulo, ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto.

2 | ARGILAS

Por definição clássica argila é um material natural, terroso, de granulação fina que quando umedecido com água adquire plasticidade. Quimicamente, argilas são materiais formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, denominados argilominerais. Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além dos argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita e outros minerais residuais cristalinos e amorfos.

Em uma pequena extensão de um depósito de argila, a natureza da mistura e a composição dos argilominerais podem variar radicalmente. Dessa forma, qualquer depósito pode conter um número grande de diferentes argilominerais. Logo, resultados de análises químicas e mineralógicas de amostras de argilas realizadas em laboratórios diferentes podem não ser sempre comparáveis. Isso ocorre porque as amostras não contêm composições idênticas dos argilominerais, o que muitas vezes, dificulta a determinação das características desse importante grupo de materiais. Os argilominerais são subdivididos em função de suas características estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho desse material para as mais diversas aplicações.

Atualmente as argilas apresentam uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, em fluidos de perfuração de petróleo, como cargas para polímeros, elastômeros, e papel e, mais recente no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos.

3 | ARGILAS BENTONÍICAS

Em 1898 o termo bentonita foi usado pela primeira vez para descrever uma argila plástica coloidal encontrada na região de Rock Creed, estado de Wyoming, EUA. Esta argila era caracterizada pela propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial quando umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas, em torno de 2%.

Posteriormente em 1978, bentonita foi definida como qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral. As bentonitas podem se apresentar na forma sódica, cálcica ou policatiônica – dependendo de qual cátion é mais predominante em sua constituição interplanar. No Brasil, o termo bentonita é utilizado para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à sua origem geológica ou composição mineralógica.

As bentonitas são compostas principalmente por argilas esmectíticas, usualmente as espécies montmoriloníticas, e caracterizadas por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas). A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.

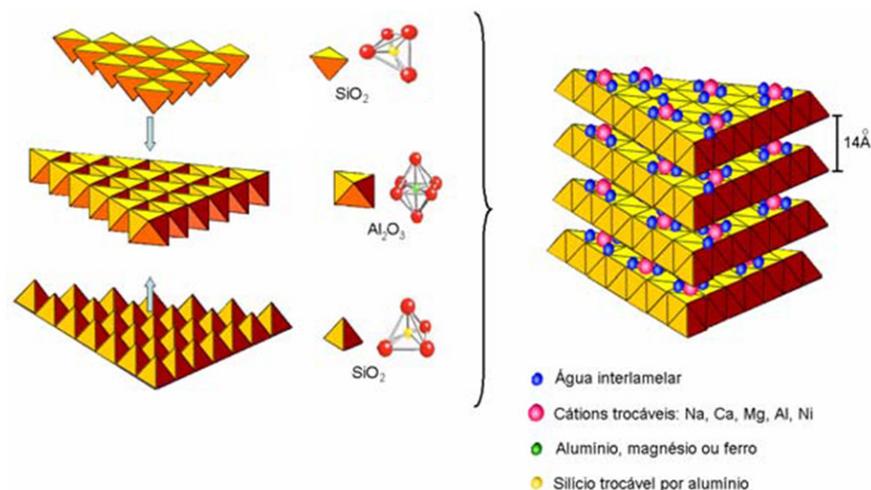


Figura 1: Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas

As argilas bentoníticas podem ser classificadas em dois grupos principais: bentonitas sódicas e bentonitas cálcicas. As argilas que incham em presença de água, nas quais o Na^+ é o cátion interlamelar predominante, são chamadas de bentonitas sódicas. As bentonitas que não incham ou incham muito pouco em presença de água são denominadas argilas cálcicas. Essas argilas apresentam como cátions interlamelares predominantes o Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} . As bentonitas cálcicas em geral são ativadas com carbonato de sódio, para somente assim, serem transformadas

em bentonitas sódicas. Outra classificação leva em consideração o tipo de cátion interlamelar presente na argila. Quando o sódio ou o cálcio estão presentes na argila como cátion preponderante, a argila é classificada como homocatiônica. Quando a argila apresenta ambos os cátions e outros, a mesma é classificada como policatiônica.

Outra característica importante das argilas bentoníticas e que tem uma influência significativa na possível aplicação dessas argilas é a capacidade de troca catiônica (CTC). Os cátions trocáveis nas argilas bentoníticas podem ser fixados nas superfícies laterais e entre as camadas do argilomineral. Em solução aquosa, os argilominerais possuem a capacidade de trocar os cátions fixados na superfície e/ou entre as camadas, sem sofrer modificação na estrutura cristalina. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150 meq/100 g, sendo geralmente superior à dos demais argilominerais que não ultrapassam 40 meq/100 g. Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos.

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o Brasil é responsável por 2% da produção mundial de bentonita. Os Estados Unidos são os maiores produtores de bentonita no mundo, sendo responsáveis por mais de 43% da produção mundial, seguido pela Grécia (9,4%) e pela Turquia (8,5%). O Brasil figura entre os dez principais produtores mundiais, possuindo depósitos relativamente pequenos. Os depósitos mais importantes estão localizados na região nordeste, estado da Paraíba. No município de Boa Vista, PB, está concentrado cerca de 90% da produção nacional.

As aplicações industriais para a bentonita beneficiada nacional (moída e seca) apresentam a seguinte distribuição: graxas e lubrificantes com 78,7%, fertilizantes com 11,1%, óleos comestíveis com 7,7% e para a fundição com 2,4%. Os usos industriais da bentonita ativada (sódica) distribuíram-se entre pelotização de minério de ferro com 63%, fundição com 19,7%, ração animal com 11,6%, extração de petróleo e gás com 5,5% e outros produtos químicos com 0,2%.

4 | ARGILAS BENTONÍTICAS ORGANOFÍLICAS

A modificação química das argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidade aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas. No campo da ciência dos materiais e, principalmente, da nanotecnologia, é importante que as argilas bentoníticas naturais sejam modificadas organicamente com o objetivo de aplicação em matrizes poliméricas para o desenvolvimento de nanocompósitos. Devido as suas propriedades, a argila bentonítica tem sido umas das argilas mais utilizadas para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos.

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, elas devem ser transformadas em organofílicas. O processo de organofilização da argila é a etapa

chave para que ocorra uma boa dispersão e esfoliação das lamelas do argilomineral pela matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila mais compatível com polímeros orgânicos apolares. Além disso, o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. A adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas para preparação de nanocompósitos tem como objetivo a melhoria de propriedades mecânicas, físicas (térmicas e de barreira) e químicas das matrizes poliméricas, além da redução de peso e custo.

A organofilização da bentonita pode ser feita através de diversas rotas de modificação da argila. O processo de organofilização que envolve a troca iônica dos íons livres dos argilominerais por cátions surfactantes, principalmente íons alquilamônio quaternários, é o processo mais utilizado. Esses íons diminuem a energia superficial das partículas da argila, melhorando a sua característica de molhabilidade pela matriz polimérica. As cadeias dos cátions surfactantes se intercalam entre as camadas da argila e dependendo da densidade do empacotamento e tamanho de suas cadeias o espaçamento basal (d_{001}) das camadas da argila aumenta. Quando há uma forte interação matriz-carga, o espaçamento basal pode aumentar o suficiente para provocar a esfoliação das camadas da argila, obtendo-se nanopartículas com alta razão de aspecto e bem dispersas. Este fato faz com que os nanocompósitos polímero/argila modificada exibam uma notável melhoria nas propriedades mecânicas com baixos teores de carga (até 5% em peso) quando comparados aos compósitos convencionais.

A preferência por argilas bentoníticas na preparação de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions (CTC) e a capacidade de inchamento em água desses argilominerais. Isso faz com que a intercalação de compostos orgânicos seja rápida e 100% completa. Atualmente, a aplicação de destaque das argilas organofílicas está na área de nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70% do volume utilizado é de argilas organofílicas.

As argilas organofílicas utilizadas na preparação de nanocompósitos são importadas e devido a isso têm um custo elevado em relação ao mercado nacional. A produção industrial de argila organofílica no Brasil é pequena, contando com a atuação de poucas empresas, que atualmente fornecem argilas organofílicas para os mercados de tintas, graxas e resinas de poliéster. Não há relatos de empresas nacionais que produzem argilas organofílicas para utilização em nanocompósitos poliméricos.

5 | NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nas últimas décadas, nanocompósitos poliméricos têm recebido muita atenção no setor acadêmico e industrial devido a uma melhoria notável nas propriedades desses materiais quando comparados às propriedades do polímero puro ou de compósitos

convencionais. Os melhoramentos incluem obtenção de propriedades mecânicas e térmicas superiores e a diminuição da permeabilidade a gases, entre outros.

Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais formados pela adição de uma pequena quantidade em peso de cargas inorgânicas (<5%), tais como argila e outros minerais, que são finamente dispersos em uma matriz polimérica em escala nanométrica. Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais por possuírem a fase de reforço com pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Além disso, a utilização de teores de carga inferiores a 5% em peso faz com que esses materiais possuam menor densidade e que mantenham a sua boa processabilidade, quando comparados aos compósitos convencionais.

Dependendo da natureza dos componentes usados (argila e matriz polimérica), do método de preparação dos compósitos, e da interação interfacial entre a matriz polimérica e as partículas da argila, três tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando uma argila é adicionada a uma matriz polimérica: um microcompósito ou compósito convencional; um nanocompósito de estrutura intercalada; e um nanocompósito de estrutura esfoliada. Os três tipos de estruturas estão ilustrados na Figura 2.

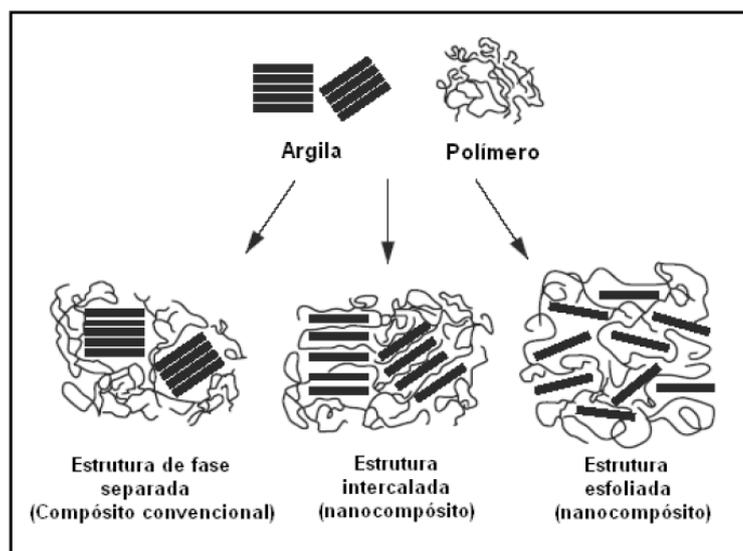


Figura 2: Estruturas obtidas com a incorporação de argila em uma matriz polimérica

Os compósitos poliméricos convencionais se caracterizam por uma estrutura de fase separada, onde as cadeias do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila. Com isso, forma-se uma estrutura semelhante à de um microcompósito, onde a argila nesse material terá um comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouco ou nenhuma melhora nas propriedades. No nanocompósito intercalado ocorre à inserção das cadeias da matriz polimérica entre as camadas do argilomineral, ocasionando um aumento da distância interplanar basal, mas sem destruir os empilhamentos naturais da argila (tactóides), que são mantidos por forças de van der Waals. No nanocompósito esfoliado, a quantidade de cadeias

intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância interplanar basal a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Dessa forma, as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica.

A obtenção de nanocompósitos por meio da adição de argilas organofílicas a matrizes poliméricas tem como principal objetivo a redução de peso do material final, além da melhoria das propriedades mecânicas, físicas e químicas do polímero, quando comparados aos compósitos convencionais. As cargas nanométricas, principalmente argilominerais, substituem cargas convencionais como talco ou fibras de vidro a uma proporção de 3:1. Por exemplo, 5% de uma argila organofílica pode substituir 15-50% de uma carga como carbonato de cálcio, melhorando as propriedades de impacto do material final e, conseqüentemente, reduzindo os custos.

Os nanocompósitos polímero/argila organofílica podem ser produzidos por diferentes métodos, cujos principais são: polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão. O método de intercalação por fusão tem sido um dos mais utilizados nos últimos anos para a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Isso se deve a não utilização de solventes e a possibilidade de utilização dos mesmos equipamentos convencionais utilizados no processamento de polímeros, o que reduz os riscos ambientais e o custo do processo. Nesse processo, a mistura da nanocarga com a matriz polimérica ocorre por cisalhamento em uma temperatura acima da temperatura de amolecimento do polímero. O método mais utilizado para obtenção de nanocompósitos via intercalação por fusão é o processo de extrusão.

6 | MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Materiais

O polipropileno (PP H501HC), com índice de fluidez (230°C/2,16kg) de 3,5 g/10 min foi fornecido pela BRASKEM. O polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), Polybond 3200, com índice de fluidez de 109 g/10 min (190°C/2,16 kg) foi fornecido pela Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda. A argila utilizada no presente estudo foi uma argila bentonítica proveniente da região de Pedra Lavada, localizada no município de Cubati, PB. A argila foi modificada com sal quaternário de amônio, cloreto de cetiltrimetilamônio, em trabalho anterior realizado pelo nosso grupo.

6.2 Preparação dos nanocompósitos

Antes da preparação das misturas, amostras de polipropileno e da argila modificada organicamente foram secas em estufa a 60°C durante um período de 12 horas. Após secagem, os materiais foram misturados manualmente em concentrações pré-determinadas (Tabela 1).

Experimento	Proporção dos componentes (%)		
	PP	PP-g-MA	Argila
PP	100	-	-
PP/Argila 97/3	97	-	3
PP/PP-g-MA/Argila	92	5	3
PP/PP-g-MA	95	-	5

Tabela 1: Composição das amostras

Foram obtidos compósitos PP/argila sem e com a adição de 5% em peso do compatibilizante. O teor de argila presente nos compósitos foi de 3% (m/m). Também foi obtida uma mistura de polipropileno com o compatibilizante sem a presença da argila. O PP puro e os compósitos foram processados em extrusora dupla rosca co-rotacional TECK TRIL, modelo DCT-20 com perfil de temperatura de 90/120/160/180/180/190/190/200/200/210°C. A velocidade de rotação das roscas durante o processamento foi mantida em 500 rpm.

6.3 Difração de raios X a médio ângulo (WAXD)

A análise estrutural dos compósitos foi realizada por difração de raios X a médio ângulo (WAXD) utilizando difratômetro Ultima IV com varredura 2θ na faixa de 0,9 a 10°, com radiação CuK α 1,54 Å, potência no tubo de 40 kV e corrente de 20 mA. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, com velocidade de varredura de 1°(2 θ)/min. Os valores de espaçamentos basais apresentados para os diferentes materiais foram calculados a partir da equação de Bragg.

6.4 Avaliação das propriedades mecânicas

Ensaio de tração das diferentes amostras foram realizados em Máquina Universal de Ensaio Shimadzu AG-X Plus, equipada com garras para tração com distância de 50 mm e célula de carga de 5 kN. A velocidade de afastamento das garras foi de 20 mm/min. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D638, com corpos de prova do tipo I. Os corpos de prova foram obtidos por injeção.

Ensaio de resistência ao impacto Izod foram realizados de acordo com a norma ASTM D256 em máquina tipo pêndulo CEAST 9050. Os corpos de prova foram obtidos por injeção, entalhados e submetidos ao teste de impacto do tipo Izod, empregando-se martelo com energia máxima de 0,5 J. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (23°C).

7 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Difração de raios X a médio ângulo (WAXD)

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X de nanocompósitos PP/PP-g-MA/Argila obtidos por extrusão. O difratograma da argila bentonítica organofílica é mostrada como referência.

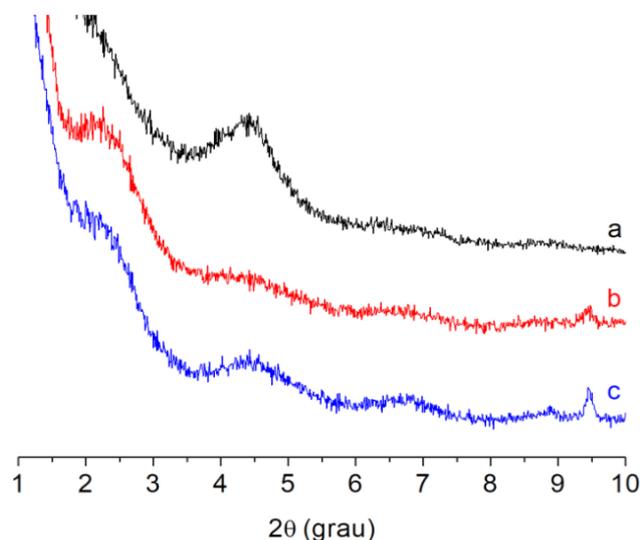


Figura 3: Difratogramas de raios X da argila organofílica (a), do compósito PP/Argila (b) e do compósito PP/PP-g-MA/Argila

Os valores dos ângulos de difração e seus respectivos espaçamentos basais da argila modificada organicamente e dos nanocompósitos são mostrados na Tabela 2.

Amostra	2θ (°)	Distância interplanar (Å)
Argila organofílica	4,42	20,00
	PP/Argila	2,24
PP/PP-g-MA/Argila	4,50	19,61
	6,77	13,04
	2,49	35,44
	4,44	19,88
	6,65	13,28

Tabela 2: Valores dos ângulos de difração e seus respectivos espaçamentos basais da argila organofílica e dos nanocompósitos obtidos

A argila bentonítica organofílica apresenta um pico de difração característico em 4,42° (2θ), que corresponde a uma distância interplanar basal de 20,00 Å do plano difratográfico 001. A distância interplanar basal observada para a amostra PP/Argila é de 39,40 Å. Esse aumento no espaçamento d_{001} pode ser atribuído a uma parcial intercalação das cadeias do polipropileno entre as camadas da argila modificada

organicamente. Um segundo pico de difração foi observado em torno de $4,50^\circ$ (2θ) e corresponde a uma distância interplanar basal de $19,61 \text{ \AA}$. Esse valor de distância interplanar é muito próximo do valor observado para a argila organofílica (Tabela 2), o que pode indicar que algumas camadas da argila não foram intercaladas pelas cadeias do PP. O difratograma dessa amostra ainda apresenta um terceiro pico de difração correspondente a uma distância interplanar basal de $13,04 \text{ \AA}$ ($2\theta = 6,77^\circ$), que pode ser devido a uma incompleta troca catiônica e alguma montmorilonita residual. Resultados semelhantes foram observados por Araújo e colaboradores na caracterização por difração de raios X de nanocompósitos de polietileno de alta densidade e argila bentonítica modificada organicamente.

O difratograma de raios X do nanocompósito de PP com 3% (m/m) da organoargila e 5% (m/m) do compatibilizante (PP-g-MA) mostra um pico de difração em $2,49^\circ$, correspondente a uma distância interplanar basal de $35,44 \text{ \AA}$. Esse aumento do espaçamento d_{001} pode ser atribuído a intercalação das cadeias do polímero entre as camadas da argila. Um segundo pico de difração é observado em $4,44^\circ$ (2θ), cuja respectiva distância interplanar basal é de $19,88 \text{ \AA}$. O difratograma dessa amostra também apresenta um terceiro pico de difração que mostra uma distância interplanar basal de $13,28 \text{ \AA}$. Os resultados obtidos com a caracterização por difração de raios X sugerem que os nanocompósitos obtidos são parcialmente intercalados.

7.2 Avaliação das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas em tração do polipropileno e dos nanocompósitos PP/Argila e PP/PP-g-MA/Argila são apresentadas na Tabela 3.

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PP	1384 ± 20	$35,26 \pm 0,35$	13 ± 4
PP/Argila	1370 ± 10	$35,46 \pm 0,18$	37 ± 2
PP/PPMA/Argila	1377 ± 13	$36,37 \pm 0,21$	102 ± 12
PP/PPMA	1354 ± 17	$35,35 \pm 0,34$	252 ± 43

Tabela 3: Propriedades mecânicas de resistência à tração do PP, dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/Argila e da mistura PP/PP-g-MA

O módulo de Young está associado à rigidez do material. Observa-se que o módulo de elasticidade de todos os sistemas apresentou-se próximo ao do PP puro, levando em consideração os erros experimentais. Logo, a rigidez do polipropileno não foi alterada com a adição da argila e nem com a adição do agente compatibilizante. Resultados semelhantes foram obtidos por Rodrigues e colaboradores na avaliação das propriedades mecânicas de nanocompósitos de Polipropileno/Argila bentonítica brasileira. García-López e colaboradores também verificaram comportamento similar ao apresentado nesta pesquisa.

A resistência à tração da amostra PP/PP-g-MA/Argila apresentou um ligeiro aumento dessa propriedade quando comparado ao polipropileno puro. Esse aumento pode ser devido à melhor dispersão da argila pela matriz de PP com a adição do compatibilizante. As outras amostras obtidas não mostraram uma alteração da resistência à tração em comparação à resistência à tração do polipropileno. A observação desse comportamento é importante uma vez que a resistência à tração da matriz polimérica não foi deteriorada. Alguns trabalhos desenvolvidos em nanocompósitos PP/argila organofílica mostraram valores de resistência à tração semelhantes aos obtidos neste trabalho.

A Tabela 3 mostra que ambas as amostras de nanocompósitos obtidos apresentam um aumento significativo da deformação na ruptura quando comparados ao PP puro. Esse aumento foi ainda mais significativo com a adição do agente compatibilizante ao nanocompósito PP/Argila. Resultados semelhantes foram obtidos por Rodrigues e colaboradores. Esses pesquisadores verificaram que a adição da argila ao polipropileno em todos os sistemas estudados proporcionou um aumento no alongamento na ruptura. Segundo os autores, os tactóides formados pela intercalação de moléculas do polímero entre as camadas da argila são delaminados durante o processo de deformação sob tração após o limite de escoamento. Esse mecanismo provavelmente colabora para o aumento da ductilidade do material. O aumento da deformação na ruptura obtido no presente trabalho também pode ser devido a um provável efeito plastificante do agente compatibilizante nas cadeias do polipropileno. A mistura PP/PP-g-MA obtida com a adição de 5% (m/m) do agente compatibilizante apresentou um valor de deformação na ruptura de 252% (Tabela 3).

O comportamento mecânico dos nanocompósitos também foi avaliado através de ensaios de resistência ao impacto Izod. A resistência ao impacto dos diferentes materiais obtidos é apresentada na Figura 4.

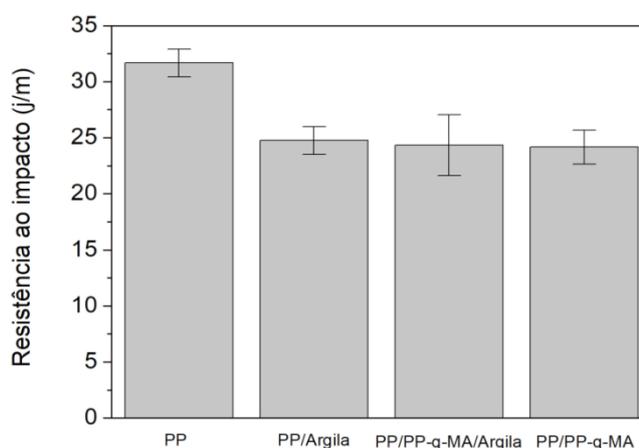


Figura 4: Resistência ao impacto Izod do PP, dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/Argila e da mistura PP/PP-g-MA

A resistência ao impacto do polipropileno obtida foi de 31,7 J/m. Os nanocompósitos

e a mistura PP/PP-g-MA apresentaram valores de resistência ao impacto um pouco inferiores a resistência ao impacto do polipropileno. A resistência ao impacto de termoplásticos geralmente é diminuída com a incorporação de cargas inorgânicas.

Cavalcanti e colaboradores avaliaram a resistência ao impacto de nanocompósitos de polipropileno e argila bentonítica organofílica processadas em extrusora dupla rosca com a adição do copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) como agente compatibilizante. Os autores observaram valores de resistência ao impacto dos compósitos semelhantes à resistência ao impacto do polipropileno virgem. Em outro trabalho da literatura, os autores também não observaram melhorias na resistência ao impacto com a incorporação de uma argila montmorilonita organofílica comercial no polipropileno. Alguns compósitos foram processados com a adição do polipropileno graftizado com anidrido maleico como agente compatibilizante e também não mostraram um aumento nessa propriedade mecânica. A resistência ao impacto da poliolefina pode aumentar com a adição de um agente compatibilizante e de uma argila organofílica, possivelmente devido à modificação da morfologia da matriz. Porém isto não é sempre observado.

8 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciaram que há uma parcial intercalação das cadeias do polipropileno nas camadas da argila. O módulo de Young e a resistência à tração não foram afetadas significativamente com a adição da argila e do agente compatibilizante. Entretanto, há um significativo aumento da deformação na ruptura e da ductilidade do polipropileno quando esses componentes foram adicionados à matriz. A resistência ao impacto Izod diminuiu com a adição da argila e do compatibilizante. Esses resultados mostram que a argila bentonítica brasileira pode ser utilizada como carga para preparação de nanocompósitos de polipropileno.

9 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, da CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, e da FAPERJ, Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. Materials Science and Engineering, v. 28, p. 1-63, 2000.

- ARAÚJO, E. M. et al. **Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites**. Materials Science and Engineering A, v. 445-446, p. 141-147, 2007.
- ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. **Nanocompósitos poliméricos – Pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas**. 1.ed. Campina Grande : EDUEFCG, 2012.
- BARBOSA, R. et al. **Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants**. Materials Letters, v. 61, p. 2575-2578, 2007.
- BARBOSA, R.; et al. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional**. Cerâmica, v.52, p.264-268, 2006.
- CAMPOS, L. F. A. **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo**. 2007. 145p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- CASTEL, C. D. **Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita**. 2008. 95p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- CAVALCANTI, W. S. et al. **Purificação e organofilização em escala piloto de argilas bentoníticas com tensoativo não iônico e aplicação em nanocompósitos poliméricos**. Polímeros, v. 24, nº 4, p. 491-500, 2014.
- DAS, K. et al. **Crystalline morphology of PLA/clay nanocomposite films and its correlation with other properties**. Journal of Applied Polymer Science, v. 118, p. 143-151, 2010.
- FILHO, F. G. R. et al. **Nanocompósitos PP/Bentonita Verde Lodo. I – Influência da Modificação e Teor de Argila nas Propriedades Mecânicas**. Revista Matéria, v. 10, n. 1, pp. 24 – 30, Março de 2005.
- GARCÍA-LÓPES, D. et al. **Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion**. European Polymer Journal, v. 39, p. 945-950, 2003.
- GOMES, E. V. D.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. **Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio**. Cerâmica, v. 56, p. 44-48, 2010.
- HONG, C. et al. **Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 14, p. 236-242, 2008.
- MARTINS, A. B. et al. **Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático**. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007.
- MENEZES, R. R. et al. **Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização físico-mineralógica**. Cerâmica, v.55, p.163-169, 2009.
- MORELLI, F. C.; FILHO, A. R. **Nanocompósitos de polipropileno e argila orgnofílica: difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água**. Polímeros, v. 20, nº 2, p. 121-125, 2010.
- NÓBREGA, K. C. et al. **Preparação e caracterização de argilas bentoníticas organofílicas para a utilização em nanocompósitos poliméricos**. 2010. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Federal de Campina Grande.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**. Cerâmica, v.54, p.213-226, 2008.

PAUL, D.R., ROBESON, L.M. **Polymer nanotechnology: nanocomposites**. Polymer, v. 49, p. 3187-3204, 2008.

PAZ, S. P. A. et al. **Ocorrência de uma nova bentonita brasileira nos basaltos intemperizados da formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão**. Cerâmica, v.57, p. 444-452, 2011.

RAY, S.S., OKAMOTO, M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Progress in Polymer Science, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

RODRIGUES, A. W. B. **Organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno**. 2009. 143p. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

RODRIGUES, A. W. et al. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, nº 3, p. 219-227, 2007.

SANTOS, K. S. et al. **The influence of screw configurations and feed mode on the dispersion of organoclay on PP**. Polímeros, v. 23, nº 2, p. 175-181, 2013.

SHARMA, S. K.; NAYAK, S. K. **Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties**. Polymer Degradation and Stability, v. 94, p. 132-138, 2009.

SILVA, M. V. C. **Caracterização reológica da argila bentonítica derivada do intemperismo de basaltos – Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, sul do Maranhão**. 2011. 20p. Relatório Técnico-Científico – Universidade Federal do Pará.

TEIXEIRA NETO, E.; TEIXEIRA NETO, A. A. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. Química Nova, v.32, n.3, p.809-817, 2009.

COMPATIBILIZAÇÃO E EFEITO DA DEGRADAÇÃO TERMO-HIDROLÍTICA EM BLENDS PS/PCL

Danilo Diniz Siqueira

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Dayanne Diniz de Souza Morais

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Edcleide Maria Araújo

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Danielly Campos França

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Elieber Barros Barbosa

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Amanda Dantas Oliveira

Universidade Federal de Pelotas
Pelotas – Rio Grande do Sul

de PCL. Neste trabalho, avaliou-se o efeito da degradação termo-hidrolítica das misturas PS e PS/PCL/SEBS-g-MA por meio de um teste que foi conduzido em um banho de imersão a uma temperatura de aproximadamente 50°C por 15 dias. Antes e após o teste, as amostras foram caracterizadas por: propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto, Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). De acordo com os ensaios mecânicos de tração, observou-se uma evidente melhoria nas propriedades da mistura compatibilizada e um aumento significativo da resistência ao impacto. A morfologia da blenda compatibilizada apresentou uma superfície mais homogênea e rugosa com aspectos de fratura dúctil. A microestrutura obtida por análise de MET da mistura compatibilizada ilustrou que a fase dispersa do PCL apresentou domínios da ordem de 1 μm e com maior dispersão. Com relação à análise das propriedades, após o teste de degradação termo-hidrolítica, foi possível concluir que, apesar do curto tempo de imersão, as propriedades mecânicas e térmicas das misturas PS puro e PS/PCL/SEBS-g-MA foram alteradas.

PALAVRAS-CHAVE: blendas, poliestireno, poli(ϵ -caprolactona), compatibilização, degradação termo-hidrolítica.

RESUMO: Blendas de poliestireno (PS)/poli(ϵ -caprolactona) (PCL) foram compatibilizadas com o copolímero SEBS-g-MA por processamento convencional, extrusão e injeção. A adição do compatibilizante teve como objetivo melhorar as propriedades mecânicas, uma vez que o compatibilizante melhora a interação entre a matriz PS e a fase dispersa

ABSTRACT: Polystyrene (PS)/poly (ϵ -caprolactone) (PCL) blends were compatibilized with the SEBS-g-MA copolymer by conventional processing, extrusion and injection. The addition of the compatibilizer had as objective to improve the mechanical properties, once the compatibilizer improves the interaction between the PS matrix and PCL dispersed phase. In this work, the effect of the thermal and hydrolytic degradation of the PS and the PS/PCL/ SEBS-g-MA blends was evaluated through a test that was conducted in a thermal immersion bath at a temperature of approximately 50°C for 15 days. Before and after test, the samples were characterized by: mechanical properties and impact strength, Thermogravimetry (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (MET). According to the mechanical properties, became evident improvement in the properties of the compatibilized blend and a significant increase in the impact strength. The morphology of compatibilized blend presented a more homogeneous and rough surface with aspects of a ductile fracture. The MET morphology of the compatibilized blend showed that the PCL dispersed phase presented domains on the order of 1 μ m and higher dispersion. In relation to analysis of the properties after the degradation test it was possible to conclude that despite the short immersion time, the mechanical and thermal properties of the PS matrix and PS/PCL/SEBS-g-MA blends were altered.

KEYWORDS: blends, polystyrene, poly (ϵ -caprolactone), compatibility, water absorption.

1 | INTRODUÇÃO

A substituição total ou em partes dos polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis vêm sendo um grande atrativo a indústria nas últimas décadas, visto que há uma grande preocupação com as condições ambientais em que vivemos, uma vez que um dos maiores problemas ambientais na utilização de materiais poliméricos convencionais, tais como o poliestireno, polipropileno, polietileno e o poli(cloreto de vinila) está no elevado tempo de degradação no meio ambiente e ainda na produção destes por fontes não renováveis. Sendo assim, a utilização de artigos plásticos a partir de polímeros biodegradáveis constitui uma alternativa viável, já que estes materiais são consumidos em semanas ou meses, sob condições favoráveis, pela ação de microrganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas, gerando como subprodutos da biodegradação o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), componentes celulares e outros produtos (Volgelsanger *et al.*, 2003). Entre os polímeros biodegradáveis mais conhecidos, destacam-se o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(β -hidroxibutirato) (PHB), e a poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (Chui *et al.*, 2002; Rudnick, 2008, Bezerra *et al.*, 2017).

As blendas poliméricas são importantes materiais que se destacam por terem uma ampla faixa de razão custo/benefício, levando em conta o ponto de vista tecnológico, visto que as suas propriedades podem ser alteradas para que se tenha uma gama

de aplicações e assim proporcionar ao material a aplicação desejável. Sendo assim o estudo e desenvolvimento de blendas poliméricas é uma ótima alternativa para a indústria (Utracki, 2002).

Blendas poliméricas são materiais formados pela mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros e que podem ser preparadas a partir da solução dos polímeros constituintes em um solvente; comum, seguida da evaporação do solvente, ou, a partir da mistura mecânica dos constituintes, seguida da fusão e posterior resfriamento. Ou ainda a partir de reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN). Normalmente, as propriedades resultantes da mistura são associações entre as propriedades dos polímeros puros, e por isso, normalmente o preparo de uma blenda pode atender a diferentes propósitos, tais como: associar as propriedades apresentadas por diferentes polímeros ou reduzir custo de um material sem alterar de forma crítica as propriedades de interesse para uma determinada aplicação (La Mantia, 1999).

A poli (ϵ -caprolactona) (PCL) é um poliéster sintético bastante aplicado em materiais ortopédicos e em embalagens. É um polímero biodegradável esemicristalino que apresenta um baixo ponto de fusão ($<60^{\circ}\text{C}$), elevada deformação e resistência ao impacto, uma baixa viscosidade e uma facilidade de formar blendas compatíveis com vários polímeros, interagindo também facilmente com enzimas microbianas, nas quais facilita a sua degradação (Volgelsanger *et al.*, 2003; Roa *et al.*, 2013).

O poliestireno (PS) é um termoplástico que possui características como: alta temperatura de transição vítrea, transparência, facilidade de processamento, estabilidade térmica, elevado módulo de elasticidade e um baixo custo. A baixa resistência ao impacto faz com que o PS necessite comumente de melhorias na sua tenacificação, principalmente quando se requer determinadas aplicações de engenharia (Corazza Filho, 1995). Sendo assim, a PCL seria um candidato potencial a tenacificação do PS, podendo contribuir para o aumento da tenacidade deste e ainda acelerar os processos de degradação do material (Freitas Junior, 2004; Casarin *et al.*, 2013).

Diante do exposto, este trabalho propôs a compatibilização da blenda PS/PCL com o copolímero SEBS-g-MA, visando a melhoria das propriedades mecânicas do PS e estabilização da morfologia da mistura, avaliando também a influência da absorção de águas nas propriedades mecânicas e térmicas desta blenda.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O Poliestireno cristal PS U249 de I.F= 19 g/10 min ($200^{\circ}\text{C}/5\text{ Kg}$), densidade=1,04 g/cm³ fabricado pela Unigel S.A, foi utilizado como matriz polimérica. A Poli(ϵ -caprolactona), nome comercial CAPA 6500[®], I.F= 7 g/10 min ($160^{\circ}\text{C}/2,16\text{ Kg}$), fabricada

pela Perstorp Winning Fórmulas foi utilizada como fase dispersa. O copolímero tribloco estireno-etileno-co-butileno-estireno funcionalizado com anidrido maléico (SEBS-g-MA), Kraton® FG1901 G, fornecido pela Kraton Polymers Group of Companies, foi utilizado como agente compatibilizante do sistema.

2.2 Métodos

A blenda PS/PCL e PS/PCL/SEBS-g-MA foram preparadas nas seguintes proporções (massa/massa)%, conforme apresentado na Tabela 1.

Composições	PS (%)	PCL (%)	Copolímero (%)
PS	100	0	0
PS/PCL	75	25	0
PS/PCL/SEBS-g-MA	70	25	5
PCL	0	100	0

Tabela 1 - Composições das blendas.

As composições foram processadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional, Coperion ZSK 18. Antes da mistura por extrusão, os materiais foram misturados a frio manualmente para promover uma maior homogeneização. O perfil de temperatura utilizado na extrusora foi de 180°C – 200°C, com velocidade da rosca a 250 rpm e taxa de alimentação de 4kg/h. Após a extrusão, o material foi granulado e seco a 40°C, em estufa a vácuo durante 24h. As blendas obtidas por extrusão foram moldadas por injeção a 160°C em uma injetora Fluidmec, Modelo H3040, para obtenção de corpos de prova segundo a norma ASTM D 638.

Na Figura 1 está ilustrado um esquema simplificado do processamento das blendas seguindo o mesmo para o PS.

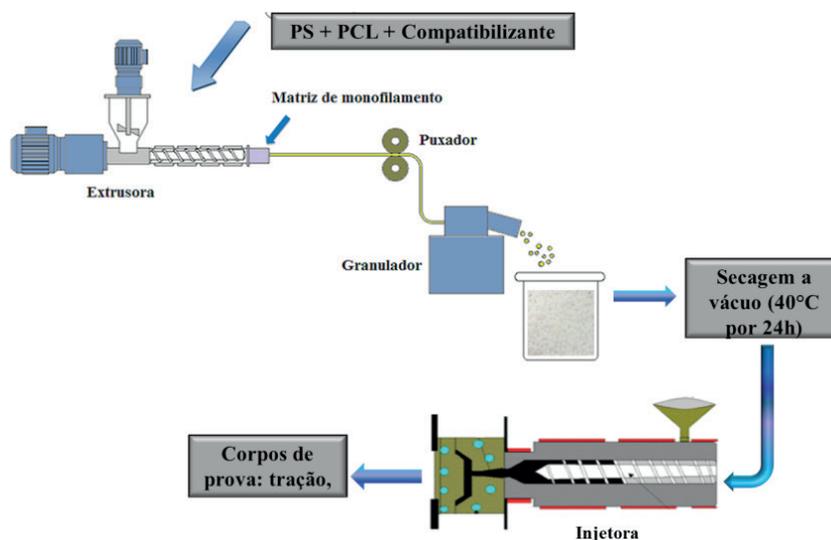


Figura 1 - Representação esquemática do processamento do poliestireno puro, da poli(ϵ -caprolactona) pura e das blendas.

2.3 Caracterização da blenda

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado nos corpos de prova entalhados a temperatura ambiente, em um entalhador Notschvis da Ceast, utilizando-se um equipamento do tipo Resil 5,5 da Ceast e pêndulo de 2,75 J. O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 256. O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000, com velocidade de 5,0 mm/min, com carga de 20Kgf, de acordo com a norma ASTM D-638. Os ensaios mecânicos foram conduzidos em temperatura ambiente e obteve-se a média dos valores a partir do ensaio com 8 corpos de prova, mesmo média utilizada para as amostras submetidas ao ensaio de degradação.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais – UFCG, operando em 15kV. As superfícies de fratura das amostras foram revestidas com ouro, com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada utilizando o microscópio eletrônico de transmissão da marca Philips CM120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 Kv, pertencente ao DEMA/UFSCar. Foi realizado um tingimento com Ácido Fosfotúngstico (PTA) para uma melhor visualização das fases. As amostras foram preparadas partindo-se dos corpos de prova de impacto. Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrótomo da marca RMC modelo MT-7000, usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45°, em condições criogênicas (-50°C), com velocidade de corte de 0,1mm/s e espessura entre 25 a 50 nm.

Os ensaios de degradação termo-hidrolítica foram realizados apenas no PS e na blenda PS/PCL-SEBS-g-MAafim de avaliar o comportamento mecânico e térmico comparativo desses materiais após o experimento, conforme adequação de metodologia reportados em outro estudo do nosso grupo de pesquisa (França *et al.*, 2016), utilizando um banho estático FISATOM 577E587, no qual os corpos de prova foram mantidos por 15 dias imersos em água destilada a uma temperatura de 50°C ± 5, sem agitação. As amostras foram pesadas antes e após a imersão. Após os 15 dias, as amostras foram secas por 24h em estufa a vácuo sob temperatura de 60°C para as caracterizações (resistência a impacto e tração).

Os valores obtidos para a perda de massa foram medidos, antes e após o experimento de degradação, foram pesados em uma balança analítica Bel Engineering – M 503 Classe II com precisão de 0,001. Os cálculos foram feitos pela norma ASTM D 570:

$$WL\% = 100(W_0 - W_f) / W_0$$

W_0 e W_f = massa das amostras antes e após o experimento de degradação

A análise termogravimétrica (TG) após o experimento de degradação foi conduzida em aparelho TGA 51H, empregando cerca de 3 mg de amostra, taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão do gás de 50 mL/min, da temperatura ambiente até 500°C, sob atmosfera de nitrogênio.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um equipamento DSC-Q20 da TA Instruments. O ensaio foi realizado partindo da temperatura ambiente (25 °C) a 250 °C e resfriando até 10 °C, com um segundo aquecimento até 250 °C, visando com isso apagar o histórico térmico. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, vazão do gás de 50 mL/min e atmosfera de nitrogênio. As análises térmicas foram realizadas antes e após a imersão para efeito comparativo de resultados.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio mecânico de tração

Os resultados mecânicos obtidos no ensaio de tração estão reportados na Tabela 2.

É possível observar uma diminuição dos valores do módulo de elasticidade e tensão máxima até a ruptura da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA quando comparadas ao PS, o que se deve possivelmente as características elastoméricas da PCL e do copolímero (baixo módulo e elevado alongamento). Todavia, nota-se que o alongamento até a ruptura com adição do copolímero SEBS-g-MA teve seu valor duplicado em relação ao PS puro e à blenda PS/PCL, o que pode ser atribuído à aditividade entre os componentes, uma vez que pode ter ocorrido a interação do anidrido maléico com os grupos terminais hidroxila da PCL, e aumento da miscibilidade da mistura promovida por meio da afinidade química entre os grupos estireno do SEBS e do PS. Desta forma, o copolímero pode atuar na interface entre os dois polímeros, melhorando assim a interação entre estes.

Composições	Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão Máx.(MPa)	Alongamento até a Ruptura (%)
PS	0,95 ± 0,05	34,7 ± 1,06	5,32 ± 0,7
PS/PCL	0,51 ± 0,05	18,5 ± 1,10	4,92 ± 0,55
PS/PCL/SEBS-g-MA	0,55 ± 0,03	25,47 ± 0,9	10,4 ± 1,6
PCL	0,23 ± 0,02	18,79 ± 1,72	>418,0*

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de tração para os polímeros puros e blendas.

*Corpos de prova não romperam durante o ensaio.

3.2 Ensaio de Resistência ao Impacto

Os resultados para a resistência ao impacto dos polímeros puros como também das blendas produzidas estão apresentados na Tabela 3.

É possível verificar para a PCL altos valores de RI, o que se deve ao seu comportamento dúctil. A blenda compatibilizada com o SEBS-g-MA apresentou um aumento na RI em torno de 30% quando comparada a blenda PS/PCL. Isto pode ser atribuído a maior adesão entre as fases PS/PCL, promovida pela reação entre os grupos anidrido maléico e os grupos hidroxilas da PCL, bem como, a miscibilidade do SEBS com o PS, o que faz com que a tensão seja transferida de forma eficiente de uma fase para a outra.

Composições	Resistência ao impacto (J/m)
PS	18,03 ± 0,82
PS/PCL	18,93 ± 0,76
PS/PCL/SEBS-g-MA	24,52 ± 1,07
PCL	239,0 ± 9,9

Tabela 3 - Resultados das propriedades de resistência ao impacto dos polímeros puros e das blendas.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as blendas produzidas, com o intuito de observar a microestrutura e assim correlacionar com os resultados mecânicos.

Na Figura 2, é possível observar a morfologia da blenda PS/PCL e uma má interação entre a matriz (PS) com a fase dispersa (PCL), com a presença de vazios. Estes provavelmente se devem às partículas de PCL que foram arrancadas da matriz, assim como também heterogeneidade no tamanho da fase PCL e baixa dispersão desta. A morfologia da superfície de fratura desta blenda reflete os resultados mecânicos vistos anteriormente para esse material, indicando que a baixa interação entre as fases PS e PCL promoveu uma diminuição das propriedades mecânicas, resultando assim na fratura frágil do material estrutura frágil.

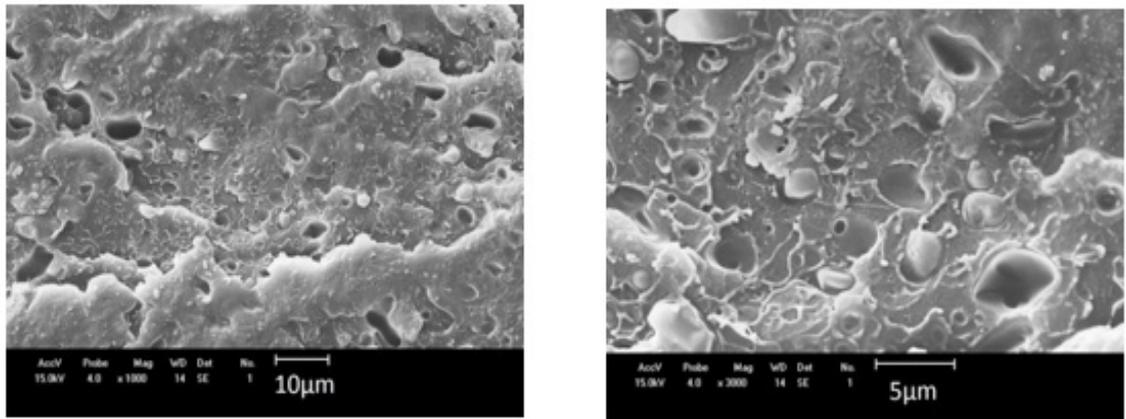


Figura 2 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da blenda PS/PCL.

É possível verificar para a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA, Figura 3, que a adição do copolímero funcionalizado modificou a morfologia da blenda quando comparada a blenda PS/PCL, com uma característica de fratura dúctil. Uma superfície rugosa foi apresentada sem a clara distinção entre as fases, assim como também uma diminuição no tamanho de partícula da fase dispersa PCL e aumento na homogeneidade do sistema. Essa mudança morfológica pode ser devido à estabilidade na dispersão da fase PCL na mistura, uma vez que possivelmente podem-se ter ligações covalentes entre os grupos anidrido maleico e os grupos terminais carboxílicos da PCL, assim como interações entre os estirenos do SEBS com a fase poliestireno, fazendo com que o copolímero esteja possivelmente localizado na interface da mistura, corroborando assim com a melhoria dos resultados mecânicos obtidos para a blenda.

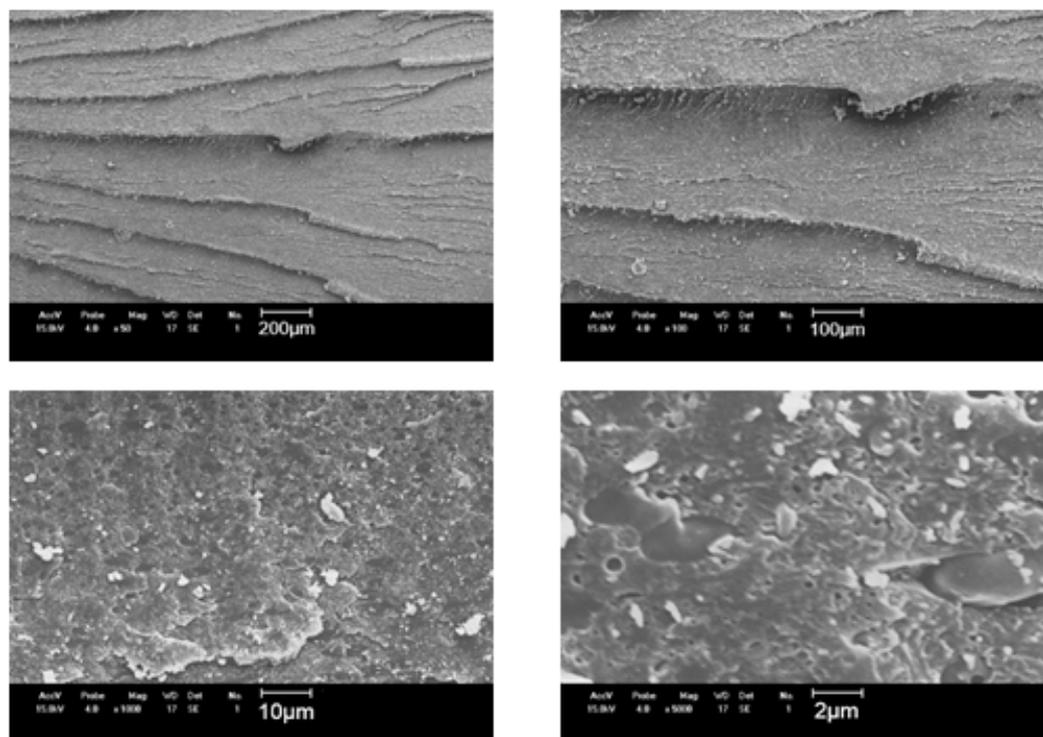


Figura 3 - Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As Figuras 4 e 5 apresentam as fotomicrografias de MET para as blendas PS/PCL e PS/PCL/SEBS-g-MA, respectivamente.

É possível observar a presença de domínios mal distribuídos e mal dispersos da fase PCL na matriz de PS, Figura 4. Esses domínios, alguns alongados, apresentam dois tipos de população: aglomerados e dispersos. É interessante observar que as baixas propriedades mecânicas apresentadas por esta blenda podem estar correlacionadas com o tipo de morfologia obtida e observadas tanto por MEV quanto por MET. Este tipo de comportamento é característico de blendas sem compatibilizantes que na maioria das vezes, apresenta morfologia instável e, em certas situações de processamento, esse nível de dispersão torna-se inadequado quando se quer boas propriedades. E ainda, a introdução de compatibilizantes pode estabilizar a morfologia da blenda contra a coalescência, quando esta for exposta a condições de fusão em baixos cisalhamentos, por períodos de tempos prolongados, uma vez que o agente compatibilizante terá a finalidade de diminuir a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz (Araújo, Hage Jr & Carvalho, 2004).

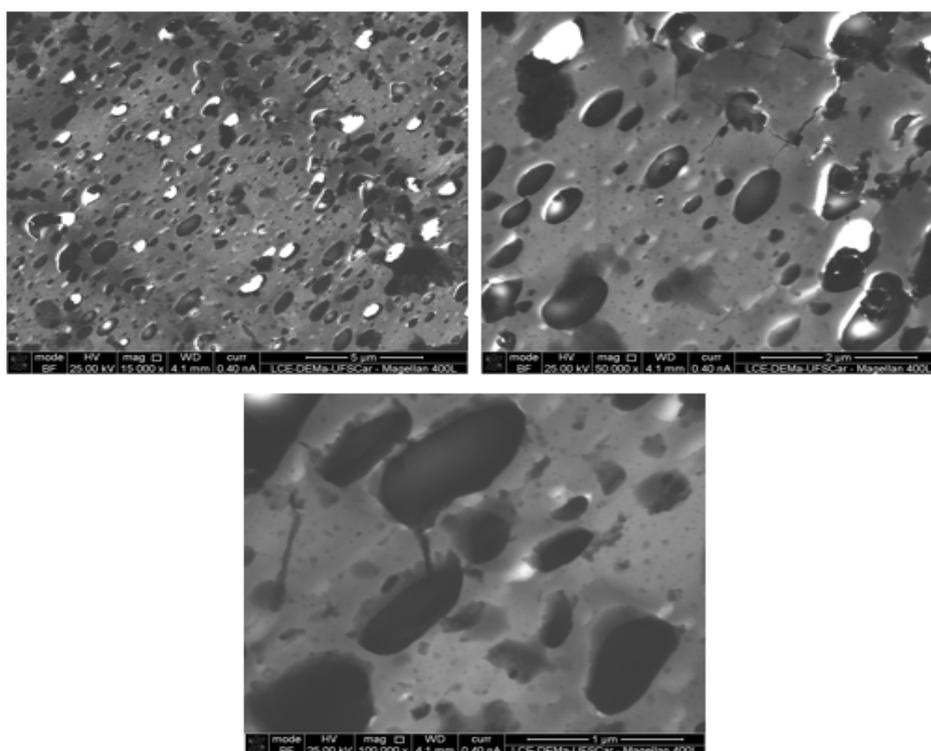


Figura 4 - Fotomicrografias de MET da blenda PS/PCL. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro.

O efeito do agente de compatibilização na melhoria da interação entre as fases da blenda foi mostrado na Figura 5. Observa-se que a fase dispersa PCL apresenta em geral tamanho dos domínios menores que $1 \mu\text{m}$, com algumas partículas ainda alguns

aglomerados (como indicado por setas), mas pode-se inferir que esta morfologia é resultado da ação conjunta das interações entre os grupos anidrido maléico com as hidroxilas da PCL e da miscibilidade entre os grupos estirenos da matriz e do copolímero contribuíram para uma maior compatibilidade desta mistura, favorecendo uma melhor dispersão, diminuição do tamanho de partícula da fase dispersa PCL no PS.

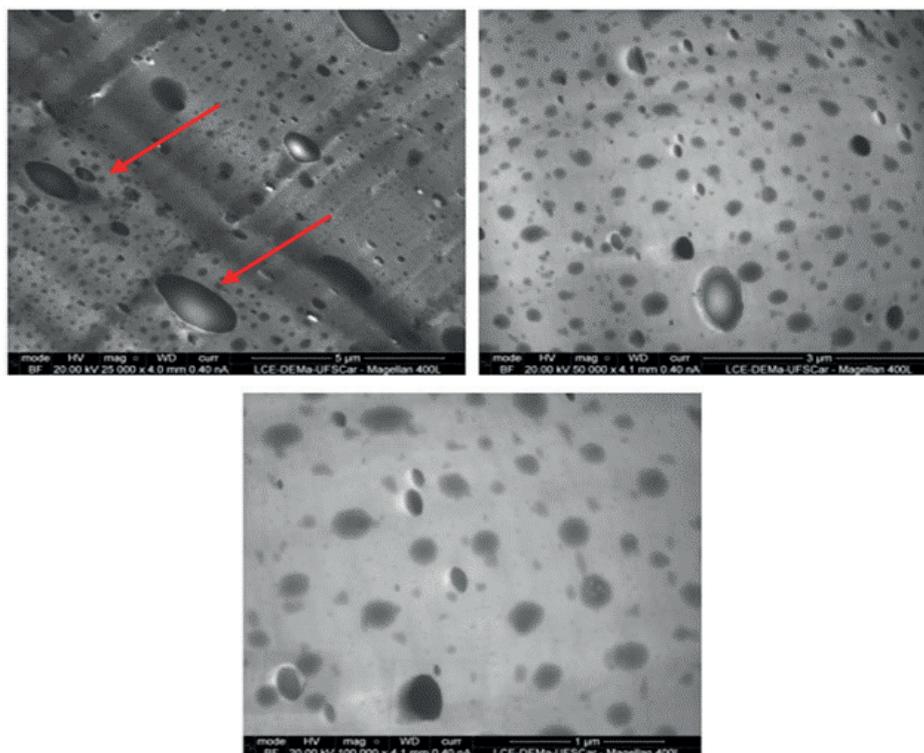


Figura 5 - Fotomicrografias de MET da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA. PCL: estrutura em preto e PS: estrutura em cinza claro

3.3 Caracterização após o ensaio de degradação termo-hidrolítica

Para realização do ensaio de degradação foram escolhidos a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA que obteve melhores resultados mecânicos e o PS como matriz da blenda.

3.3.1 Propriedades mecânicas

A Tabela 4 ilustra os valores das propriedades mecânicas sob tração e impacto do PS e da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA após o ensaio de degradação termo-hidrolítica.

Após o experimento de degradação, verifica-se para o PS uma diminuição pouco significativa nas propriedades mecânicas sob tração do mesmo, o que demonstra a estabilidade térmica e mecânica desse material. Já para a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA, observa-se que após os 15 dias de imersão em água houve um aumento do módulo de elasticidade (11%), com conseqüente diminuição da tensão máxima e alongamento até a ruptura (diminuição de 9% e 63% respectivamente), tornando-o um material mais rígido, ver Tabela 2. Esse acontecimento ocorre provavelmente por conta da degradação hidrolítica, podendo ser atribuído a absorção de água na região amorfa, resultando em cisão das cadeias ou interações entre as moléculas de água e

os polímeros, formando ligações rápidas (a exemplo de ligações secundárias). Com a formação dessas ligações pode ocorrer o espaçamento das ligações já existentes, enfraquecendo a energia de ligação e chegando a rompê-las, ocorrendo uma maior concentração de região cristalina e degradação da região amorfa. Em seguida, a formação de ligações e espaçamento das que já existem até quebrá-las pela cisão de algumas cadeias da fase amorfa da PCL, que é um material semicristalino. Como a fase amorfa é inicialmente degradada, o módulo de elasticidade aumenta. Esses resultados corroboram com o estudo de degradação de sistemas de PCL/argila do nosso grupo de pesquisa (França *et al.*, 2016).

Uma diminuição na resistência ao impacto foi observada em torno de $\approx 11\%$ para a blenda com 15 dias comparada a mesma para 0 dia de degradação, o que pode ter sido provocado possivelmente pela cisão das cadeias amorfas da fase PCL e aumento na região cristalina, deixando com isso o material mais rígido. Entretanto, para o PS ocorreu um aumento de $\approx 12\%$ no valor da resistência ao impacto, isso se deve provavelmente a entrada de água entre as cadeias do PS, afastando-as e tornando com isso o polímero um pouco mais flexível, ver item 3.2.

Composição	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Max. (MPa)	Alongamento até a ruptura(%)	Resistência ao Impacto (J/m)
PS (15 dias)	863 \pm 23,4	33,4 \pm 1,6	5,5 \pm 0,3	20,6 \pm 1,3
PS/PCL/SEBS-g-MA (15 dias)	619,5 \pm 25	23,2 \pm 0,4	6,6 \pm 0,7	21,7 \pm 1,6

Tabela 4: Influência do ensaio de degradação nas propriedades mecânicas sob tração do PS e da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA após 15 dias.

3.3.2 Ensaio de degradação termo-hidrolítica

Os valores obtidos para a perda de massa foram medidos, antes e após o ensaio de degradação e constam na Tabela 5.

.Composições	Tração	Impacto
PS (15 dias)	0,105%	0,1105%
PS/PCL/SEBS-g-MA (15 dias)	0,302%	0,3405%

Tabela 5: Valores da absorção de água dos corpos de prova de tração e impacto para o PS e a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA, após o ensaio de degradação (15 dias).

Quando os polímeros são expostos a líquidos, as principais formas de degradação são o inchamento e a dissolução. Com o inchamento, o líquido ou o soluto se difunde e é absorvido no interior do polímero; as pequenas moléculas de soluto se ajustam no interior e ocupam posições entre as moléculas do polímero. Assim, as macromoléculas são separadas, o que faz com que a amostra expanda, ou inche. Além disso, o aumento

na separação das cadeias resulta em uma redução das forças de ligação secundárias intermoleculares; como consequência, o material se torna menos resistente e mais dúctil (Callister, 2008).

A partir dos valores expostos, observa-se um ganho de massa com 15 dias para ambos os corpos de prova (impacto e tração), sendo este evento o resultado da absorção de água no interior do corpo de prova, acontecimento reportado anteriormente por Sinha Ray *et al.* (2005). Esta absorção aumenta a massa e resulta em alterações nas propriedades do PS (melhoria da resistência ao impacto) e da blenda (piores resultados de impacto e aumento da rigidez, devido à degradação da fase amorfa da PCL).

3.3.3 Calorimetria exploratoria diferencial (DSC)

As curvas obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para o PS e para a blenda antes e após o ensaio de degradação estão apresentadas nas Figuras 6 e 7, respectivamente. As discussões se referem ao segundo aquecimento.

Verifica-se que após os 15 dias, ocorre uma pequena variação no valor da T_g do PS, provavelmente devido ao afastamento das cadeias do estireno causado pela água, corroborando com o que foi explicado nos resultados de tração e impacto.

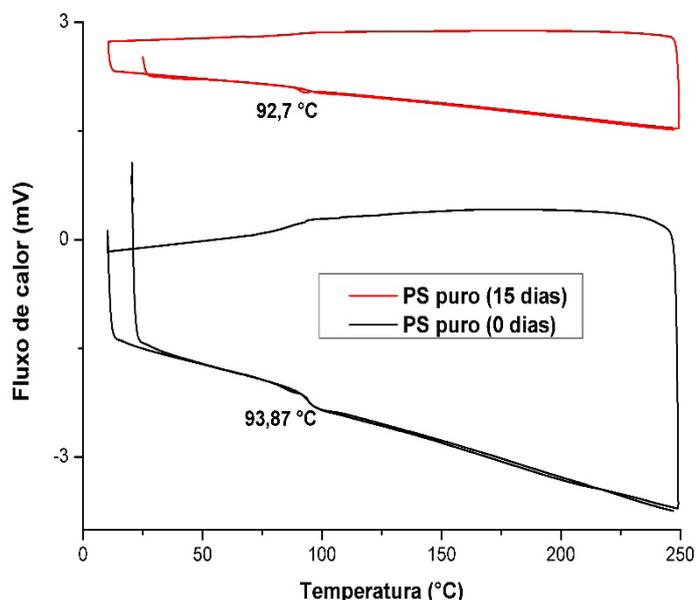


Figura 6: Curvas DSC para o PS(0 dia) e (15 dias) de degradação termo-hidrolítica.

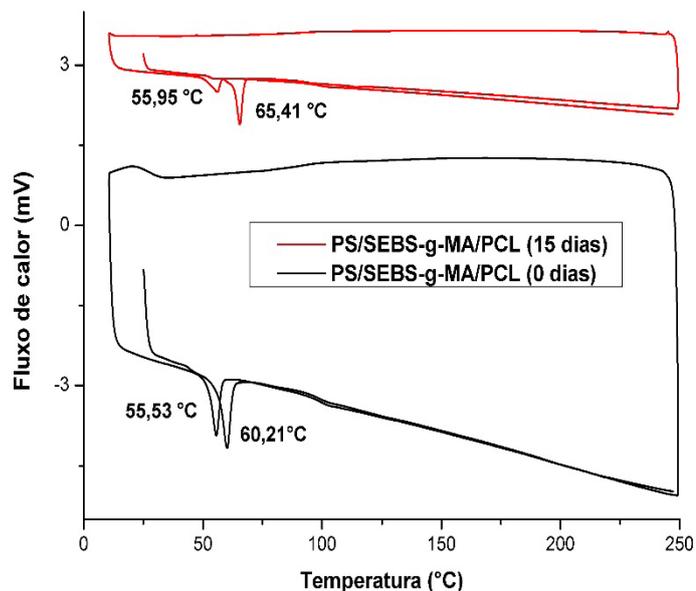


Figura 7: Curvas DSC para a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA (0 dia) e (15 dias) de degradação termo-hidrolítica.

É possível observar para a blenda antes e após o experimento de degradação termo-hidrolítica, a temperatura de transição vítrea (T_g) referente à fase PS, temperatura de fusão cristalina (T_m) e um pico de cristalização característicos da PCL nas curvas DSC da Figura 7. Observa-se que não houveram alterações significativas nos valores da T_m da blenda com 0 dia (55,6 °C) e com 15 dias (56,0 °C) de imersão. Entretanto, nota-se que a intensidade dos picos diminuiu provavelmente devido à quebra das ligações das cadeias da fase cristalina na PCL a medida que a água penetrou na blenda, causando uma diminuição da cristalinidade, o que também foi verificado pelo desaparecimento de um ombro de cristalização no intervalo entre 10 e 33 °C presente na blenda com 0 dia de imersão.

3.3.4 Termogravimetria (TG)

A Figura 8 ilustra as curvas TG do PS e da blenda PS/PCL/SEBS-g-MA antes e após o ensaio de degradação.

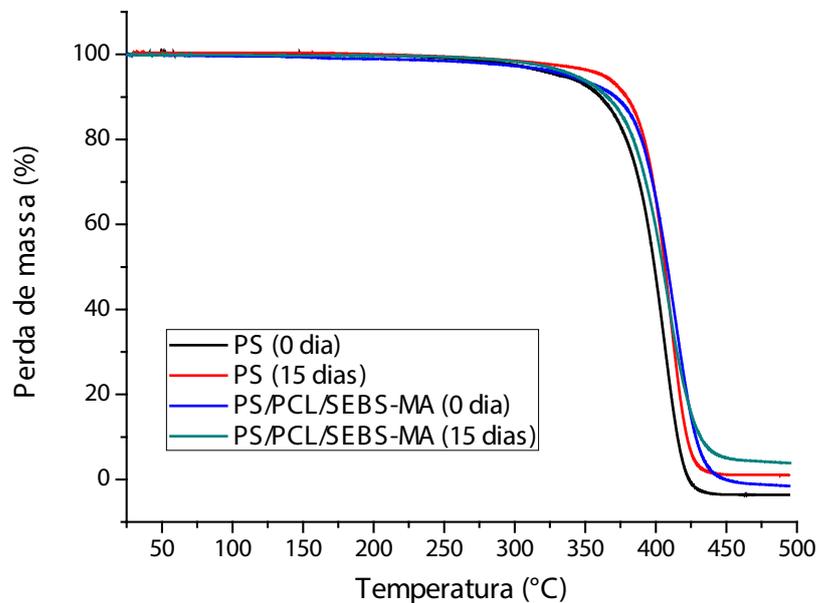


Figura 8: Curvas TG para o PS e SEBS-g-MA 0 dia) e (15 dias) de degradação termo-hidrolítica.

Pode-se notar que para o PS com 0 dia de imersão, ocorre uma perda de 100% de sua massa inicial na faixa de 318,5 a 423,37 °C. Após o experimento de degradação, o PS apresentou uma perda de massa na faixa de temperatura de 323 a 465°C.

Verifica-se que para a blenda com 0 dia ocorre 100% de perda de sua massa inicial na faixa de temperatura entre $\approx 345^{\circ}\text{C}$ a 470°C . Após 15 dias do ensaio de degradação a blenda apresentou uma perda 92,82% em relação a sua massa inicial, que ocorre na faixa entre 285 e 465°C . Isto pode ser devido a uma diminuição na estabilidade térmica da mesma, embora com menor percentual de perda de massa em relação à blenda com 0 dia de degradação.

4 | CONCLUSÕES

As blendas de PS/PCL e PS/PCL/SEBS-g-MA foram produzidas com sucesso. Para os resultados de propriedade mecânica a introdução do copolímero SEBS-g-MA, o alongamento e a resistência ao impacto da blenda aumentaram em relação ao PS puro e à blenda binária, mostrando que o copolímero promoveu uma maior interação entre a matriz e a fase dispersa. A morfologia das blendas compatibilizadas PS/PCL/SEBS-g-MA mostrou que houve uma mudança na superfície do polímero, com aspecto de fratura rugosa e também uma maior homogeneidade, evidenciando o comportamento dúctil da amostra, resultando assim em melhores propriedades mecânicas em relação ao PS. Por MET, ficou evidente que a blenda com o SEBS-g-MA apresentou uma maior uniformidade na sua morfologia, com a presença de ligações entre os domínios da PCL, corroborando com os resultados de MEV e propriedades mecânicas. Após o ensaio de degradação, foi possível verificar através das propriedades as modificações sofridas tanto para o PS como para a blenda PS/PCL/SEBS-g-MA, após 15 dias de

imersão em banho térmico. O estudo ilustrou a viabilidade da adição do copolímero SEBS-g-MA na compatibilização da blenda PS/PCL, principalmente quando se requer uma maior resistência ao impacto do PS, bem como quando se deseja aumentar a rigidez da PCL.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Kraton Polymers pela doação do SEBS-g-MA e ao Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, PPG-CEMat/UFCG, MCTI/CNPq e CAPES/PNPD pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, E. M., HAGE JR, E., & CARVALHO, A. J. Compatibilization of Polyamide 6/ABS blends using MMA-GMA and MMA-MA reactive acrylic copolymers. Part 2. Thermal-mechanical and morphological behavior of blends. **Polímeros**, v.14, n.1, p.22-30, 2004.

BEZERRA, E. B.; FRANÇA, D. C.; MORAIS, D. D. S.; ROSA, M. F.; MORAIS, J. P. S.; ARAÚJO, E. M.; WELLEN, R. M. R. Processing and Properties of PCL/Cotton Linter Compounds. **Materials Research**, v.20, n.2, p.317-325, 2017.

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

CASARIN, S.A.; AGNELLI, J.A.M.; MALMONGE, S.M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copolíesteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos, v.23, n.1, p.115-122, 2013.

CHUI, Q.S.H.; ROSA, D.S.; FILHO, R.P.; AGNELLI, J.A.M. Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e CORAZZA FILHO, E.C. **Termoplásticos: os materiais e suas transformações**. 4. ed. São Paulo, s.n., 1995.

CORAZZA FILHO, E. C. **Termoplásticos: os materiais e suas transformações**. 4ª. ed. São Paulo: Plásticos em Revista, 1995.

França, D. C., Bezerra, E. B., Morais, D. D. S., Araújo, E. M., & Wellen, R. M. R. Hydrolytic and thermal degradation of PCL and PCL/bentonite compounds. **Materials Research**, v. 19, n. 3, p. 618-627, 2016.

FREITAS JUNIOR, N.F. **Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) com amido de milho natural e modificado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2004.

LA MANTIA, F.P. Handbook of polymer degradation. In: POSPISIL, J. Degradation and aging of polymers blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v.65, p.405-14, 1999.

ROA, J.P.B.; FAUSTINO, P.B.; MANO, V.; FELIX, E.B.; SILVA, M.E.S.R.; FILHO, J.S.F. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli (3 Hidroxibutirato-co- ϵ -Caprolactona) a Partir de Poli (3-Hidroxibutirato) e Poli (ϵ -Caprolactona). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 20, nº 3, p. 221-226, 2010.

RUDNICK, E. **Compostable Polymer Materials**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2008. 208p.

SINHA RAY, S. & OKAMOTO, M. Polymer/Layered silicate nanocompósitos: a Review from Preparation to Processing. **Progress in Polymer Science**, 28, 1539-1641, 2005.

VOLGELSANGER, N.; FORMOLO, M.C.; PEZZIN, A.P.T.; SCHNEIDER, A.L. S.; FURLAN, S.A.; BERNADO, H.P.; PEZZIN, S.H.; PIRES, A.T.N.; DUEK, E.A. R. Blendas Biodegradáveis de Poli(3-Hidroxiobutirato)/Poli(ϵ -Caprolactona): Obtenção e Estudo da Miscibilidade. **MaterialsResearch**, v. 6, nº 3, 359-365, 2003.

UTRACKI, L. A. **PolymerBlendsHandbook**, v.1. London: Academic Publisher, 2002.

MEMBRANAS DE FIBRA OCA DE CARBETO DE SILÍCIO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Sandriely Sonaly Lima Oliveira

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Bruna Aline Araújo

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Keila Machado de Medeiros

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Hélio de Lucena Lira

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Edcleide Maria Araújo

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

RESUMO: Carbetos de silício é um material promissor para produção de membranas devido à sua elevada temperatura de fusão, resistência ao choque térmico, excelente estabilidade química e mecânica. De modo que, este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar membranas de carbetos de silício com a finalidade de aplicá-las na separação de água-óleo. Foi preparada uma dispersão (SiC + PES + 1-Metil-2-Pirrolidona) e através da técnica

de extrusão com precipitação por imersão foram obtidas membranas com geometria de fibra oca e em seguida, sinterizadas a 1500°C. Para a caracterização foram feitas as análises de DRX, FTIR e MEV para avaliar a morfologia e a composição das membranas obtidas antes e após a sinterização.

PALAVRAS-CHAVE: Membranas cerâmicas, carbetos de silício, fibra oca.

ABSTRACT: Silicon carbide is a promising material for the production of membranes due to its high melting temperature, thermal shock resistance, excellent mechanical and chemical stability. So, this study aims to characterize silicon carbide membranes in order to apply them in the separation of oil-water. A solution (SiC + PES + 1-Methyl-2-Pyrrolidone) and through the extrusion technique by immersion precipitation membranes were obtained with hollow fiber geometry was prepared. And then sintered at 1500 °C. For the characterization analyzes were made XRD, FTIR and SEM to evaluate the morphology and composition of the membranes obtained before and after sintering.

KEYWORDS: Membranes ceramics, silicon carbide, hollow fiber.

1 | INTRODUÇÃO

Membranas são classicamente definidas como barreiras semipermeáveis, que sob determinada força motriz, permitem a passagem preferencial de uma ou mais espécies ou componentes presentes numa solução (Bhave, 2012).

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser considerados processos de separação relativamente recentes, pois, ainda na década de 70, estes não eram considerados processos de relevância técnica. São definidos como operações que utilizam membranas no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes (Habert *et al.*, 2006; Barredo-Damas *et al.*, 2010).

As membranas cerâmicas podem ser facilmente aplicadas na separação de líquido e gás a altas temperaturas, até 600°C, o que as fazem suportar condições mais severas de operação, ou seja, maiores pressões. Além disso, oferecem tolerâncias de temperatura e química superior, levando a uma extensa gama de aplicações industriais (Salehi *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2005).

Vários materiais cerâmicos podem ser utilizados para a fabricação de membranas, que incluem a alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), óxido de titânio (TiO_2), vidro (SiO_2) e carbeto de silício (SiC). A excelente estabilidade mecânica e química do carbeto de silício resultou na sua utilização em várias aplicações em que o material precisa resistir a condições severas, tais como: filtros de partículas diesel, suportes catalisadores, sensores que utilizados em pHs extremos, e atualmente vem se destacando como matéria prima para as membranas (Guerra *et al.*, 2012 ; Thomé *et al.*, 2012 ; Díaz *et al.*, 2014; Rosso *et al.*, 2008).

Contudo, a principal desvantagem do uso de membranas cerâmicas para tratamento de água é o seu elevado custo; portanto, em grande escala de aplicações de membrana, como por exemplo, na purificação de água, estes processos ainda são dominados por membranas poliméricas. Entretanto, pesquisas com membranas cerâmicas são cada vez mais frequentes e inovadoras a fim de modificar este quadro (Van Der Bruggen *et al.*, 2003).

Desse modo, este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar membranas de carbeto de silício em termos de morfologia e composição, com a finalidade de aplicá-las na separação de água-óleo.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

- Carbeto de silício (SiC) fornecido pela Treibacher Schleifmittel;
- Alumina (Al_2O_3) fornecida pela Imerys Fused Minerals;

- Polietersulfona (PES) adquirida pela Solvay;
- 1-Metil-2-Pirrolidona (NMP), 99,92%, fornecido pela Neon Comercial;
- Polivinilpirrolidona (PVP) que atuará como viscosificante.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação da solução

O Polietersulfona e o solvente 1-metil-2-pirrolidona foram agitados em agitador mecânico por 1 hora com velocidade de 1000 RPM, em seguida, foi adicionado o SiC, a Al_2O_3 e o PVP, e após a adição a solução permaneceu por mais 30 minutos a 1000 RPM. A Tabela 1 apresenta a quantidade de cada material para a preparação das membranas.

Composição da Solução:	
SiC	45%
PES	10%
1-metil-2-pirrolidona	38%
Al_2O_3	5%
PVP	2%

Tabela 1 - Formulação para o preparo da solução.

2.2.2 Preparação das membranas

Após 24 horas a solução foi colocada na extrusora e por meio da técnica de precipitação por imersão em água deionizada foram formadas as membranas, com as seguintes condições de processamento (Tabela 2).

Condição:	Valor:
Líquido interno	H_2O
Banho para precipitação	H_2O
Pressão	5 bar
Gap	5 cm
Vazão do líquido interno	150 mL/h
Relação dos diâmetros	DE/ DI= 2,35/1,17mm

Tabela 2 - Condições de processamento para a preparação das membranas.

DE: Diâmetro externo

DI: Diâmetro interno

2.2.3 Sinterização das membranas

As membranas foram sinterizadas em forno com temperatura máxima de queima de 1500 °C. A Tabela 3 mostra as faixas de temperatura e taxa de queima que foram utilizadas.

Faixa de Temperatura (°C)	Taxa de queima (°C/min)
0-500 °C	2°C/min
500 - 1500°C	5°C/min

Tabela 3– Faixas de temperatura e suas respectivas taxas de queima utilizada no forno.

2.2.4 Caracterizações das membranas

A análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro Perkin-elmer Spectrum 400, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} .

As membranas cerâmicas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA. As membranas foram submetidas à varredura no intervalo de 5-80°, utilizando a lei de Bragg para obter o cálculo da distância interplanar basal.

Já as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu. Com esta técnica, foram avaliadas a superfície interna e externa, e a seção transversal das membranas obtidas.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Infravermelho com transformada de Fourier

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho das membranas de SiC antes e após queima podem ser vistos nas Figuras 1 e 2.

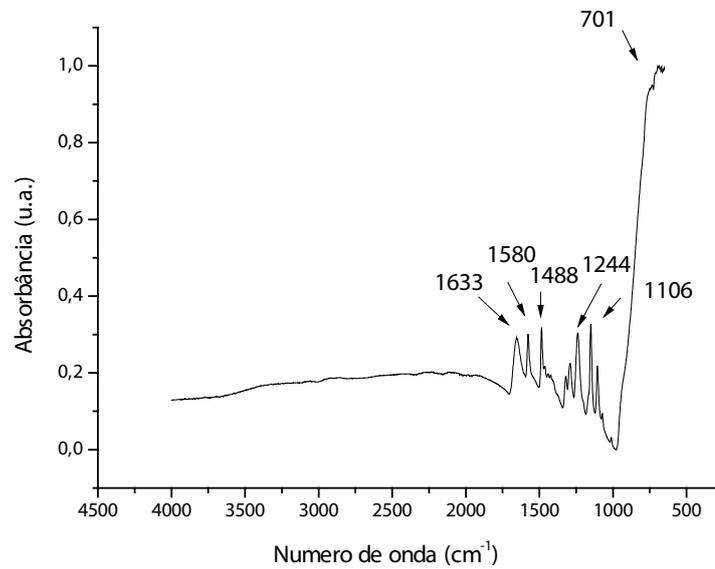


Figura 1 – FTIR da membrana de SiC antes da queima.

A Figura 1 mostra os espectros da membrana de SiC antes da sinterização. A absorção das bandas correspondentes à estrutura do PES são observadas em 1580 cm^{-1} (alongamento do anel de benzeno), 1488 cm^{-1} (alongamento da ligação C-C), 1244 cm^{-1} (alongamento do éter aromático) e 1106 cm^{-1} (alongamento da ligação C-O), respectivamente. Pode ser visto a banda de absorção referente ao material cerâmico em 701 cm^{-1} (ligação Si-C) e em 1633 cm^{-1} deve pertencer ao alongamento e flexão do grupo hidroxil (Zhang *et al.*, 2013; Nóbrega *et al.*, 2016; Dias *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2013).

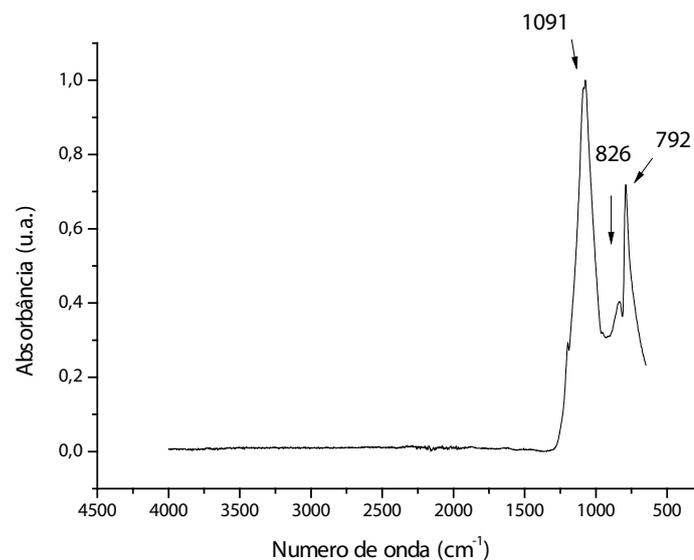


Figura 2 – FTIR da membrana de SiC após queima.

O resultado da análise de FTIR da membrana sinterizada pode ser visto na Figura 2, que ilustra as bandas típicas características do carbeto de silício, observadas

no infravermelho que são as seguintes: cerca de 792 cm^{-1} e 826 cm^{-1} referente à ligação de Si-C, e por volta de 1091 cm^{-1} a ligação C-C. Comparando as Figuras 1 e 2, nota-se que o perfil dos espectros de infravermelho da membrana após a queima sofreu grandes alterações devido à elevada temperatura de sinterização, que fez com que os materiais orgânicos presentes na solução fossem eliminados para a formação da estrutura da membrana (Dias *et al.*, 2011).

3.2 Difração de raios-X

As Figuras 3 e 4 ilustram os resultados de difração de raios-X das membranas antes e após a sinterização.

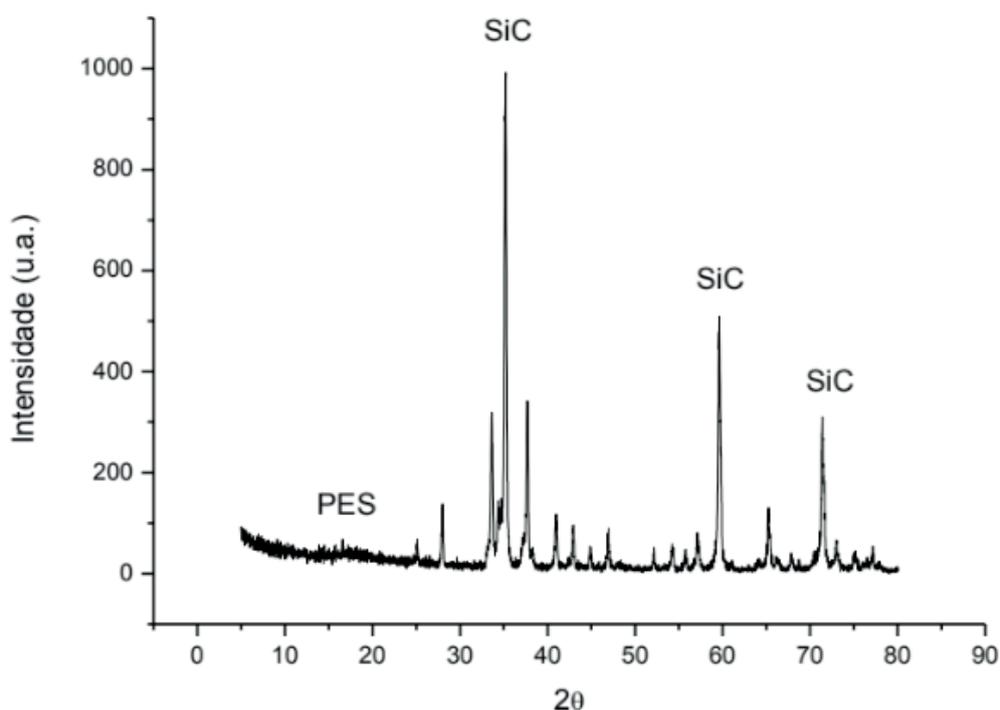


Figura 3 – DRX da membrana de SiC antes da queima.

De acordo com o difratograma ilustrado na Figura 3, pode-se perceber a presença de uma banda entre os ângulos 10° e 20° que é característico do PES, e ainda três picos intensos, cujos valores são de aproximadamente 35°, 60° e 72° referente ao carbeto de silício (Nóbrega *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2012; Rambo, 1997).

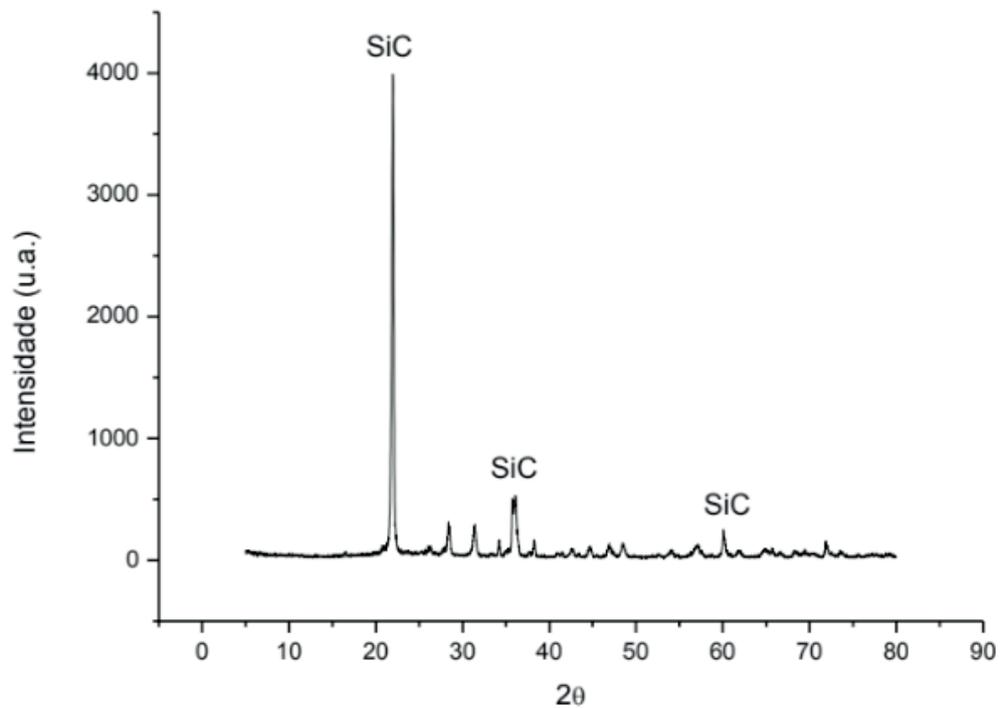


Figura 4 – DRX da membrana de SiC após queima.

Após a queima (Figura 4), em conformidade com o FTIR, o PES foi eliminado devido à alta temperatura de sinterização, restando uma estrutura cristalina formada basicamente pelo carbeto de silício, e com os seguintes ângulos de difração: 22°C, 36° e 60°C (Liang *et al.*, 2012).

3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Para as membranas do tipo fibra oca, foram realizadas fotomicrografias da superfície externa, superfície interna, do detalhe da seção transversal próximo à superfície interna, e da seção transversal.

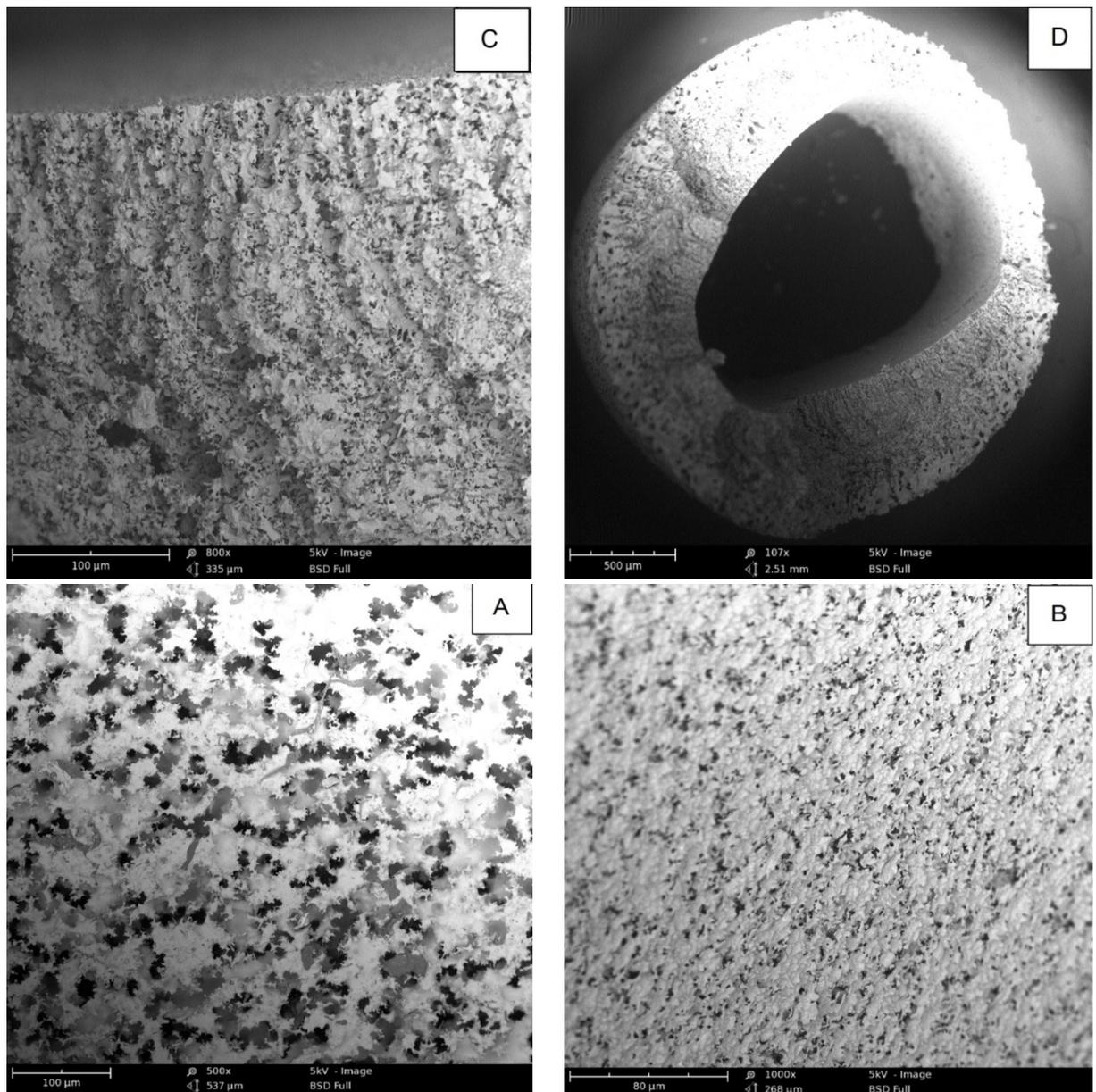


Figura 5 – Fotomicrografias de MEV da membrana de SiC: (A) a superfície externa, (B) superfície interna, (C) o detalhe da seção transversal próximo à superfície interna, (D) e da seção transversal.

As membranas de carbetto de silício (Figura 5) são porosas assimétricas com uma camada seletiva na parte interna e uma camada porosa na parte externa. Na seção transversal, ainda é visto uma variação no tamanho dos poros, com formatos esféricos e colunares distribuídos de maneira não uniforme. Dessa diferença de morfologia na seção transversal é que surge a seletividade da membrana (Nikkola *et al.*, 2014).

A superfície externa (Figura 5A) da membrana apresenta partículas e poros com diferentes tamanhos, e indica que os grãos estão presumivelmente agregados e interconectados, já a Figura 5B mostra a presença de pequenos poros esféricos dispersos ao longo da parte interna da fibra.

A figura 5C ilustra que perto das paredes interiores da fibra, estruturas longas semelhantes a *fingers* (dedos), estão presentes e que nas paredes externas

apresentam estruturas semelhantes a esponjas. A aparênciadas estruturas de fibras pode ser atribuída a rápida precipitação que ocorreu nas paredes interiores de fibra, o que resulta em longos dedos e precipitação lenta nas paredes exteriores formando a estrutura esponjosa. Tal morfologia é típica para fibras inorgânicas (Tan *et al.*, 2001; Kingsbury, 2009; Medeiros, 2014).

Para todas as regiões da seção transversal (Figura 5D) analisada observou-se a formação de macrovazios com o formato de *fingers*. Porém, esses poros permaneceram internamente interconectados, podendo ser atribuídos à presença de um maior volume de gases aprisionados na solução, e a saída do polímero após a queima (Leite *et al.*, 2009).

4 | CONCLUSÕES

Neste trabalho, membranas de fibra oca de carbeto de silício foram obtidas com sucesso por processo de precipitação por imersão. Com as caracterizações de FTIR e DRX foi possível observar a mudança na composição das membranas antes e após serem sinterizadas, e com o MEV observou-se que estas apresentam estruturas porosas, com grandes poros na forma de fingers e pequenos poros internos, com estruturas semelhantes à esponja. Embora, ainda não se tenha uma precisão quanto aos tamanhos de poros, estas membranas apresentam potencial para ser utilizada para a separação de água-óleo.

5 | AGRADECIMENTOS

A UFCG, A CAPES, pelo apoio financeiro, ao Laboratório de Membranas do Centro de Ciências e Tecnologia da UFCG, pelo uso de suas instalações e apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

BARREDO-DAMAS, S.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; BES-PIÁ, A.; BORRACLAR, M.I.; IBORRA-CLAR, A.; MENDOZA-ROCA, J.A. **Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration**. *Desalination*. v. 250, n. 2, p. 623-628, 2010.

BHAVE, Ramesh. **Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications: Synthesis, characteristics, and applications**. Springer Science & Business Media, 2012.

DIAS, Y. P.; MALTEZ, R. L.; MOREIRA, E. C. **Caracterização estrutural de SiC obtido por implantação iônica de carbono em SIMOX**. *Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão*, v. 3, n. 2, 2011.

DÍAZ, J. A.; CALVO-SERRANO, M.; DE LA OSA, A.R.; GARCÍA-MINGUILLÁN, A.M.; ROMERO, A.; GIROIR-FENDLER, A.; VALVERDE, J.L. **β -silicon carbide as a catalyst support in the Fischer-**

Tropsch synthesis: Influence of the modification of the support by a pore agent and acidic treatment. Applied Catalysis A: General, v. 475, p. 82-89, 2014.

GUERRA, K.; PELLEGRINO, J.; DREWES, J. E. **Impact of operating conditions on permeate flux and process economics for cross flow ceramic membrane ultrafiltration of surface water.** Separation and purification technology, v. 87, p. 47-53, 2012.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas.** E-papers, 2006. ISBN 85-7650-085-x.

KIM, Y. W.; KIM, S. H.; SONG, I. H.; KIM, H. D.; PARK, C. B. **Fabrication of Open-Cell, Microcellular Silicon Carbide Ceramics by Carbothermal Reduction.** Journal of the American Ceramic Society, v. 88, n. 10, p. 2949-2951, 2005.

KINGSBURY, B.; LI, K. **A morphological study of ceramic hollow fibre membranes,** Journal of Membrane Science, v. 328, n. 1-2, p. 134-140, 2009.

LEITE, A. M. D.; MAIA, L. F.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Thermal properties from membrane of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites obtained by immersion precipitation method.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 97, n. 2, p. 577, 2009.

LIANG, C.Y.; UCHYTI, P.; PETRYCHKOVYCH, R.; LAI, Y.C.; FRIESS, K.; SIPEK, M.; REDDY, M. M.; SUEN, S. Y. **A comparison on gas separation between PES (polyethersulfone)/MMT (Na-montmorillonite) and PES/TiO₂ mixed matrix membranes.** Separation and Purification Technology, v. 92, p. 57-63, 2012.

MEDEIROS, K. M. **Membranas microporosas híbridas de poliamida aplicadas no tratamento de emulsões oleosas da indústria petrolífera.** 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, 185p.

NIKKOLA, J.; SIEVÄNEN, J.; RAULIO, M.; WEI, J.; VUORINEN, J.; TANG, C. Y. **Surface modification of thin film composite polyamide membrane using atomic layer deposition method.** Journal of Membrane Science, v. 450, p. 174-180, 2014.

NÓBREGA, V. M.; CARVALHO, T. C.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO E. M.; PAZ R. A.; LIRA H. L. **Influence of Content and Treatment of Clay in the Morphology of PES Membranes.** Materials Science Forum, v. 869, p. 824-829, 2016.

RAMBO, C. R. **Obtenção de sílica e carbeto de silício a partir da exposição da palha de arroz a microondas e a campos eletromagnéticos na faixa de RF.** 1997. Dissertação (Mestrado em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear). Universidade de São Paulo, 89p.

ROSSO, M.; ARAFAT, A.; SCHROËN, K.; GIESBERS, M.; ROPER, C.S.; MABOUDIAN, R.; ZUILHOF, H. **Covalent attachment of organic monolayers to silicon carbide surfaces.** Langmuir, v. 24, n. 8, p. 4007-4012, 2008.

SALEHI, E.; MADAENI, S. S.; SHAMSABADI, A. A.; LAKI, S. **Applicability of ceramic membrane filters in pretreatment of coke-contaminated petrochemical wastewater: Economic feasibility study.** Ceramics International, v. 40, n. 3, p. 4805-4810, 2014.

TAN, X.; LIU, S.; LI, K. **Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes.** Journal of Membrane Science, v. 188, n. 1, p. 87-95, 2001.

THOMÉ, T.; CAPELLE, M.; THOMÉ, L.; PRENANT, T.; NÉRET, M. **Thermal oxidation of sintered silicon carbide used for diesel particulate filter walls.** Journal of Ceramic Science and Technology, v. 3, p. 89-94, 2012.

VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C.; VAN GESTEL, T.; DOYEN, W.; LEYSEN, R. **A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production.** Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 22, n. 1, p. 46-56, 2003.

YU, J. A.; BAI, H. B.; WANG, J.; ZHANSHUANG, A.C.; JIAO C.; LIU, B. Q.; ZHANG, A. M.; LIUC, L. **Synthesis of alumina nanosheets via supercritical fluid technology with high uranyl adsorptive capacity.** New Journal of Chemistry, v. 37, n. 2, p. 366-372, 2013

ZHANG, G.; LU, S.; ZHANG, L.; MENG, Q.; SHEN C.; ZHANG, J. **Novel polysulfone hybrid ultrafiltration membrane prepared with TiO₂-g-HEMA and its antifouling characteristics.** Journal of membrane science, v. 436, p. 163-173, 2013.

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE SÍLICA PELO MÉTODO SBS E INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DE SUA APLICAÇÃO COMO CARGA EM MATRIZ POLIMÉRICA

Edvânia Trajano Teófilo

Universidade Federal do Cariri
Juazeiro do Norte – Ceará

Gabriel Lucena de Oliveira

Universidade Federal do Cariri
Juazeiro do Norte - Ceará

Radamés da Silva Teixeira

Universidade Federal do Cariri
Juazeiro do Norte - Ceará

Francisco Diassis Cavalcante da Silva

Universidade Federal do Cariri
Juazeiro do Norte – Ceará

Rosiane Maria da Costa Farias

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

Romualdo Rodrigues Menezes

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande – Paraíba

RESUMO: A sílica é amplamente utilizada como carga em polímeros, podendo conferir características retardantes de chama e melhoria das propriedades mecânicas e de barreira, seu uso geralmente se dá na forma de nanopartículas esféricas ou fibras curtas de tamanho micrométrico. A utilização dessa carga na forma de nanofibras tanto é inovador como promissor. O presente estudo propõe obter nanofibras de sílica pelo método de fiação por sopro em solução (“Solution Blow Spinning”

– SBS) e incorporar em matriz polimérica. Para tanto, uma solução precursora de PVC/THF/TEOS foi fiada via SBS e seguidamente calcinada para obter as nanofibras de sílica, as quais foram incorporadas em solução filmogênica de Poliamida 6. Os dados de DR-X e MEV indicaram a obtenção de sílica amorfa em escala nanométrica. Os filmes híbridos apresentaram considerável porosidade, o que pode ter contribuído para a menor resistência mecânica dos mesmos, porém tal porosidade pode ser útil para aplicações em membranas de filtração. O teor de nanofibra não afetou significativamente na concentração de tensão, porém influenciou no tamanho dos esferulitos formados.

PALAVRAS-CHAVE: Nanofibras, sílica, fiação por sopro em solução, polímero

ABSTRACT: Silica is widely used as a enhancer in polymers, which can confer flame retardant characteristics and improve mechanical and barrier properties. Its use is generally in the form of spherical nanoparticles or short fibers of micrometric size. The use of this charge in the form of nanofibers is both innovative and promising. The present study proposes to obtain silicon nanofibers by the solution blow-spinning method (SBS) and to incorporate in polymer matrix. For this purpose, a precursor solution of PVC / THF / TEOS was spun via SBS and then

calcined to obtain the silica nanofibers, which were incorporated in polyamide 6 film-forming solution. Data from DR-X and MEV indicated silica amorphous at nanometer scale. Hybrid films presented considerable porosity, which may have contributed to the lower mechanical resistance of the films, however such porosity may be useful for applications in filtration membranes. The nanofiber content did not affect significantly the tension concentration, but influenced the size of the spherulites formed.

KEYWORDS: Nanofibers, Silica, Solution Blow Spinning, Polymer.

1 | INTRODUÇÃO

O advento da nanotecnologia trouxe à tona a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais com potenciais aplicabilidades, a exemplo das nanofibras poliméricas e cerâmicas. As potencialidades de nanofibras têm sido investigadas para diferentes materiais, com resultados promissores em diferentes aplicações tais como, sensores, biosensores, filtros capazes de reter microorganismos e partículas sólidas extremamente finas de líquidos ou gases, encapsulação e liberação controlada de fármacos, substratos para crescimento de órgãos e tecidos biológicos e como reforços estruturais (HUANG et al., 2003; AUSSAWASATHIENA et al., 2005; MA et al., 2005; PHAN et al., 2006; VELEIRINHO et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2011; COSTA et al., 2012).

As nanofibras são de grande interesse tecnológico devido não apenas à sua alta razão de aspecto, como também extrema flexibilidade e característica anisotrópica. Portanto, as nanofibras de um determinado material apresentam melhor comportamento e atividade sobre as demais nanoestruturas do mesmo material. Um exemplo clássico está relacionado com os nanocompósitos, pois a elevada anisotropia associada com a alta razão de aspecto das nanofibras pode evitar a agregação das partículas nestes materiais (a principal limitação do uso de nanopartículas é sua forte tendência a se aglomerar e formar partículas maiores) (ANDRADY, 2008; SONG et al, 2012).

A sílica é um tipo de carga muito utilizada na preparação de nanocompósitos de matriz polimérica, podendo conferir características retardantes de chama, melhoria das propriedades mecânicas e de barreira e resistência a agentes químicos (ESTEVES et al, 2004; YANG et al, 2007; CHAE et al, 2007). Nesse contexto, o presente estudo se propôs a investigar a utilização dessa carga na forma de nanofibras, uma vez que sua utilização em nanocompósitos tem se limitado a nanopartículas esféricas e fibras curtas de tamanho micrométrico.

Uma metodologia de produção de fibras envolve o uso de precursores inorgânicos e orgânicos, os quais são fiados diretamente, com auxílio de soluções poliméricas adicionadas ao precursor, formando as chamadas fibras “verdes” que adquirem estrutura de características cerâmica após sua queima. As fibras cerâmicas obtidas por fiação assistida pela adição/uso de polímeros podem ser produzidas pelas técnicas de

fiação de fundido (“meltspinning”), fiação por sopro (“solution spinning”), e eletrofiação (“electrospinning”). Dentre estas, a eletrofiação é a única que possibilita a produção de fibras cerâmicas em tamanhonanométrico. Porém, estudos recentes (FARIAS et al, 2015) reportam a obtenção de nanofibras cerâmicas por um novo método, a fiação por sopro em solução (“solution blow spinning” – SBS).

A fiação por sopro em solução utiliza princípios da eletrofiação e de outras técnicas de fiação de materiais poliméricos, tais como fiação de fundido (“melt spinning”) e fiação por sopro de fundido (“melt blowing”), sendo a eletrofiação a abordagem que mais se assemelha, tanto na configuração da técnica quanto na manta do produto final. Diferenciando-se pelo fato de que na eletrofiação utilizam-se forças eletrostáticas enquanto que na “SBS” utilizam-se forças aerodinâmicas. Assim, supera uma das grandes desvantagens da eletrofiação, que é a manipulação perigosa do operador pela presença de um campo elétrico. Além disso, a produtividade das nanofibras pela técnica SBS supera em muito a quantidade de nanofibras eletrofiadas, em um mesmo intervalo de tempo (MEDEIROS et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2011), além de produzir fibras menos emaranhadas e com diâmetros muito pequenos, por volta de 131 ± 12 nm até 678 ± 56 nm (WOJASI et al, 2011).

A técnica “SBS” utiliza-se de uma solução polimérica (que pode conter precursores cerâmicos), uma matriz de fiação composta por canais concêntricos com geometria especial (que permite a produção de nanofibras análogo à eletrofiação), um sistema de gás pressurizado (que substitui a alta tensão utilizada na eletrofiação), um regulador de pressão para controlar a saída do ar pressurizado, uma bomba de seringa para monitorar a taxa de injeção da solução polimérica e um coletor (Figura 1). A solução polimérica é colocada em uma seringa e bombeada, a uma taxa de injeção pré-determinada e constante, até chegar à ponta do cilindro interno da matriz de fiação. Simultaneamente, o fluxo de gás pressurizado atravessa o bocal externo, pressionando e arrastando a solução, de modo a formar na ponta do bico algo similar ao cone de Taylor, denominado jato de formação das fibras (“jato polimérico”). Em seguida, o gás pressurizado faz o solvente evaporar, formando as fibras que estão sendo direcionadas ao coletor (OLIVEIRA et al., 2011; FARIAS, 2013). Controlando-se a taxa de injeção do polímero em solução, sua concentração, pressão do gás e geometria da matriz de fiação é possível obter fibras micrométricas e nanométricas.

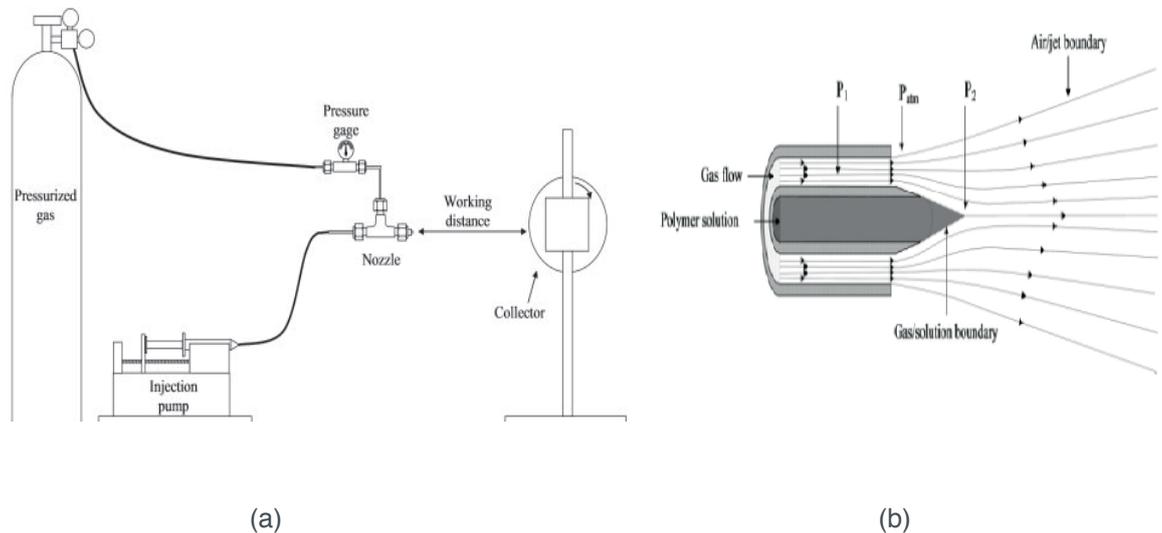


Figura 1- Representação do método SBS (a) e da matriz de fiação (b). Fonte: MEDEIROS et al, 2009

Para a aplicação de nanofibras cerâmicas como carga em matriz polimérica, a incorporação em solução filmogênica é uma boa alternativa para preservar a estrutura das nanofibras após a formação do filme híbrido.

A importância de filmes poliméricos se dá pela sua aplicabilidade. As funções que esses filmes desempenham são variadas. Sendo possível aplicá-los na construção de dispositivos eletrônicos, como os diodos e até mesmo a organismos com a produção de biosensores e fabricação de embalagens antimicrobianas para alimentos (ALMEIDA, 2009; FARIA, 2011; MORAES et al, 2011).

O presente estudo utilizou o método de *casting* para produzir os filmes, tal método se baseia em aplicar uma solução polimérica sobre um substrato, podendo ser esse substrato uma placa de vidro, e, em seguida, é feita a evaporação dos solventes utilizados. Para isso, é possível aquecer a solução a fim de acelerar o processo de retirada dos solventes.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A matriz polimérica utilizada no presente estudo foi a Poliamida 6 (PA-6), a qual foi solubilizada em ácido fórmico. Como cargas foram utilizadas nanofibras de sílica, sintetizadas a partir de uma solução precursora contendo poli(cloreto de vinila) (PVC), tetrahidrofurano (THF), ácido clorídrico (HCl) e tetraetilortosilicato (TEOS).

Para preparar as nanofibras, primeiramente foi feita uma solução de PVC em THF numa concentração de 10% m/v, que seguidamente foi misturada a outra solução contendo THF, HCl, TEOS e água destilada, sendo agitadas magneticamente até completa solubilização. Tal solução precursora foi submetida ao processo de fiação por sopro em solução, utilizando os seguintes parâmetros: taxa de injeção de $\mu\text{l}/\text{min}$, pressão do ar de 50 psi, distância de trabalho de 15 cm e de poltrusão de 2 cm (FARIAS, 2013; TEÓFILO et. al, 2014). As fibras “verdes” obtidas foram calcinadas na

temperatura de 700°C, a fim de promover a decomposição e remoção dos materiais orgânicos e outros voláteis.

Para a preparação dos filmes puros, a poliamida 6 foi dissolvida em ácido fórmico, 13% m/v, e depositada em placas de *petri* para evaporação do solvente em estufa a 50°C. Para a produção dos filmes híbridos, foi utilizado o mesmo procedimento, sendo que com a adição de nanofibras de sílica à solução filmogênica, em quantidade que resultasse em híbridos com teores nominais de 1, 3, 5 e 10% em massa de nanofibra.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-x (DR-X), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios mecânicos. As análises de (DR-X) foram conduzidas nas fibras calcinadas em um equipamento Shimadzu XDR-6000 (40kV; 30mA; $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$; $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; 1°/min). As superfícies morfológicas das nanofibras de sílica foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (superscan SHIMADZU SSX-550). Os testes mecânicos foram conduzidos nos filmes poliméricos, sob tração, em uma máquina universal de ensaio DL (Digital Line) da EMIC com célula de carga de 200kgf e taxa de deslocamento do travessão de 5 mm/min. A superfície dos filmes foi analisada em um MEV VEGA 3 Tescan.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para obtenção das nanofibras de sílica pelo método SBS, baseou-se nos estudos de Teófilo e colaboradores (2014) que propiciaram a obtenção de nanofibras vinílicas com sucesso pelo referido método, sendo possível adicionar os precursores de sílica à solução polimérica e assim obter uma fibra “verde” que, após queima propicia a destruição do polímero e a obtenção da fase cerâmica adequada. As fibras cerâmicas obtidas por fiação assistida utilizando polímero puderam ser produzidas com sucesso pela técnica de SBS, conforme pode ser visualizado na Figura 2. Visualmente, notam-se diferenças entre as nanofibras antes e depois de passar pelo processo de calcinação, percebendo-se uma maior compactação das nanofibras calcinadas (Figura 2b) em relação às verdes (Figura 2a).

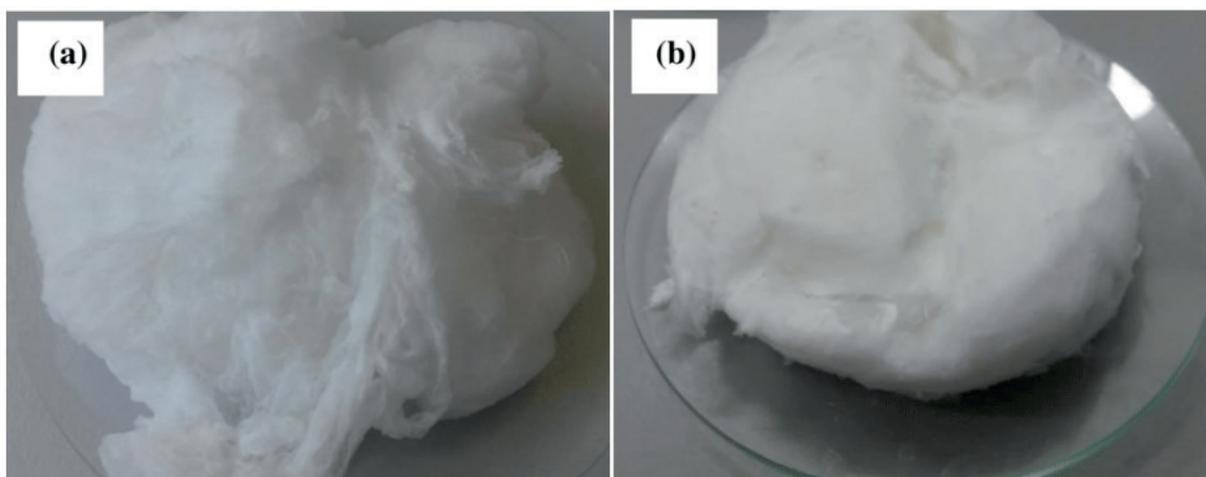


Figura 2- Aspectos visuais das nanofibras verdes (a) e calcinadas (b).

Aspectos macroscópicos não são suficientes para uma caracterização efetiva das nanofibras, foram utilizadas duas técnicas de caracterização a fim de se verificar a estrutura das nanofibras calcinadas: MEV e DR-X. Pelas imagens de MEV é possível avaliar a morfologia das fibras como também calcular o tamanho médio das mesmas. Pelas imagens de MEV apresentadas na Figura 3 fica evidente a obtenção de nanofibra cerâmica pelo método SBS. Com o auxílio do programa computacional ImageJ foi possível calcular o tamanho médio das fibras, constatando-se o valor de 527 nm com um desvio padrão de 235nm, tamanho este que está na faixa característica de nanofibras, conforme valores de diâmetros publicados na literatura (YU et. al, 2011; NAGAMINE et. al, 2014).

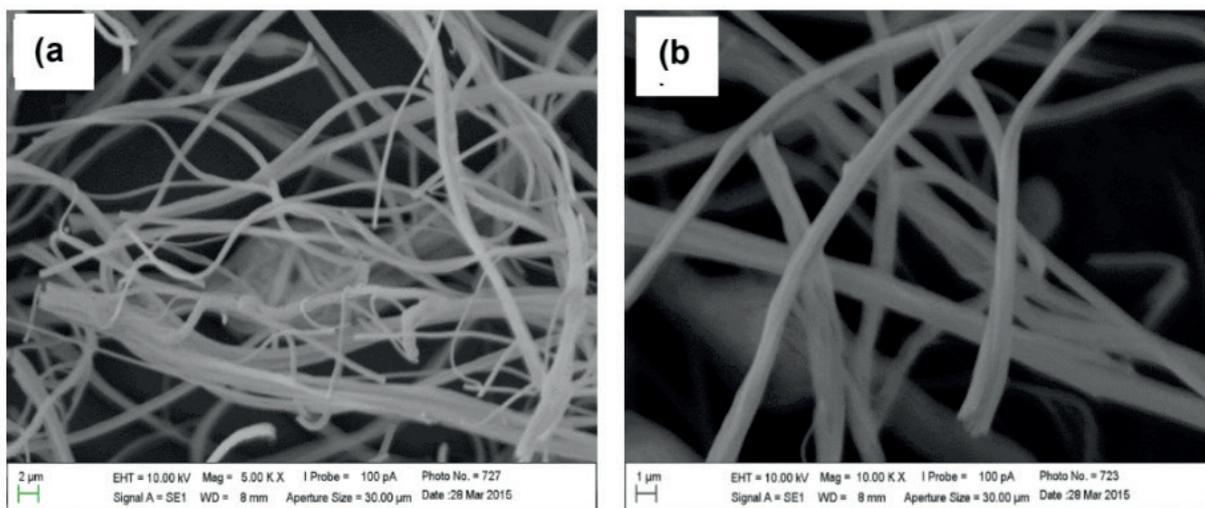


Figura 3 - MEV da nanofibra aumentada 5000 vezes (a) e 10000 vezes (b)

Ao se constatar que fibras estavam em tamanho nanométrico, realizou-se um teste de difração de raios-x (DRX) a fim de verificar a estrutura cristalina das mesmas, a Figura 4 apresenta o resultado deste teste. O difratograma mostra apenas uma banda larga, com 2θ variando entre 15 e 35°, característica de sílica amorfa proveniente de sua obtenção em temperatura relativamente baixa (700°C) (KRISANASAERANEE, 2008).

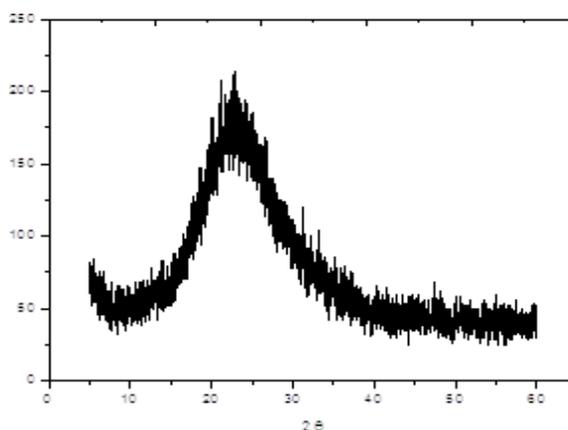


Figura 4 - DRX das nanofibras.

Após as caracterizações que comprovaram a obtenção de nanofibras de sílica, fez-se a sua incorporação em matriz filmogênica. De início foram feitas várias tentativas para obtenção de filmes uniformes. Foram testadas diferentes concentrações de polímero (de 8 a 15%)m/v, solubilizado e ácido fórmico, e diferentes formas de evaporação do solvente (ao ar, em ambiente climatizado e em presença de temperatura). Os melhores resultados foram obtidos com a concentração de 13% e evaporação sob temperatura controlada de 50° C.

Após a obtenção de filmes de PA-6 puros uniformes, realizou-se a mesma metodologia de fabricação com adição de nanofibras de sílica nas concentrações de 1, 3, 5 e 10% para obtenção dos filmes híbridos. Desses filmes foram retirados corpos de prova para realização de ensaios mecânicos de tração. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 1. Observa-se que a adição de nanofibras embora tenha diminuído a ductilidade do material, conforme pode ser observado nos dados de alongamento percentual, não trouxe grandes influências ao módulo elástico, com exceção da concentração de 10% (que conferiu maior rigidez às amostras), as demais concentrações não provocaram aumento nos valores de módulo. Indicando que as nanofibras não provocaram efeitos de resistência à deformação da matriz, e isso pode ser um indicativo de falta de interação carga/matriz. Embora se tenha observado diminuição da ductilidade do material, não se observou aumento de resistência mecânica com a adição de nanofibra, reforçando a idéia de que as nanofibras podem estar atuando como concentradores de tensão, porém essa suposta concentração de tensão não parece ser significativa com o aumento do teor de nanofibra, pela Tabela 1, analisando através dos desvios.

Corpos de Prova	Tensão Máxima (Mpa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (Mpa)
PA-6 puro	53,3 ± 4,0	126,9 ± 55	306,9 ± 147
PA-6 / 1% de sílica	34,9 ± 4,6	37,5 ± 9,5	204,7 ± 92,6
PA-6 / 3% de sílica	26,9 ± 4,2	23,7 ± 3,4	284,7 ± 173
PA-6 / 5% de sílica	24,5 ± 5,8	22,8 ± 3,6	233,1 ± 138
PA-6 / 10% de sílica	29,0 ± 5,3	20,18 ± 3,0	434,4 ± 340

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos filmes poliméricos

As alterações na morfologia dos filmes foram investigadas com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura. Observou-se que a adição de nanofibra provoca o aparecimento de porosidade superficial como também modificações na “granulometria” polimérica. Algumas imagens estão exemplificadas na Figura 5, onde se pode observar que o filme puro apresenta uma superfície mais homogênea, ao passo que os filmes adicionados de sílica apresentam-se mais poroso e com aspecto

granulométrico mais evidente. Nos filmes com 5 e 10% de sílica é possível observar que a superfície é formada pela união de várias “esferas”, cujos tamanhos variam com o teor de carga, evidenciando a atuação das nanofibras como agentes nucleantes. Na amostra com maior percentual de carga (Figura 5e,f), formaram-se grãos menores, o que está de acordo com o esperado, pois se tem maior quantidade de núcleos formados, favorecendo esferulitos de menores tamanhos. Esferulitos maiores são evidentes na amostra com menor teor de carga (Figura 5c,d). Também observam-se nas imagens falhas na união dos esferulitos, ocasionando porosidade nos filmes híbridos, no interior dos poros é possível observar as nanofibras (Figura 5d e 5f), aparentemente em boa interação com a matriz, logo a menor resistência mecânica apresentada pelos filmes híbridos deve estar relacionada com a porosidade, uma vez que vazios funcionam como concentradores de tensão. Na literatura também se encontram estudos que reportam esses “grãos” visíveis no MEV como esferulitos (KESTENBACH et. al, 1997; COSTA et. al, 2009), os quais também foram formados em filmes com elevada porosidade. Os autores relacionaram a porosidade com a taxa de evaporação do solvente.

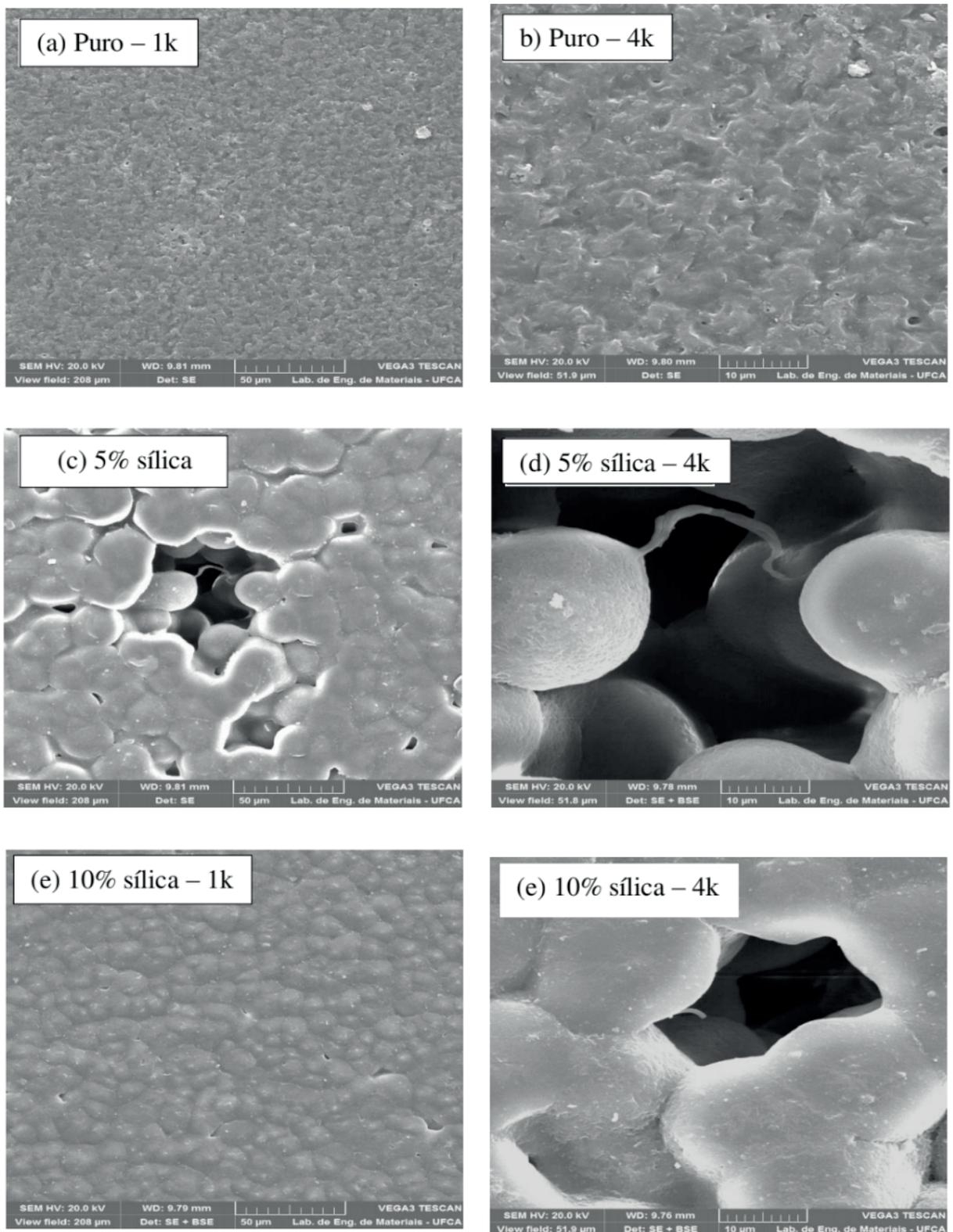


Figura 5 – Micrografia superficial de filmes de PA-6 formados na ausência e presença de nanofibras de sílica, com ampliação de 1000 e 4000 vezes.

4 | CONCLUSÕES

A produção da nanofibra de sílica pelo método SBS foi realizada com sucesso. A partir da caracterização do material cerâmico foi possível perceber a eficácia de se utilizar o método de fiação por sopro em solução. As fibras produzidas estiveram dentro

dos padrões necessários para que fossem caracterizadas como “nano”. Os resultados dos ensaios de tração demonstraram que não houve melhoria nas propriedades mecânicas do material, possivelmente devido à porosidade que surgiu nos filmes com a adição de nanofibras. Porém, o aumento do teor de carga não afetou significativamente na concentração de tensão. A análise de MEV dos híbridos possibilita inferir que houve uma interação entre a carga e matriz, como também que a sílica atua como agente nucleante, promovendo um rearranjo estrutural na matriz, resultando no surgimento de esferulitos numa estrutura de considerável porosidade.

REFERÊNCIAS

- AUSSAWASATHIENA, D.; DONG, J.-H; DAI, L. **Electrospun polymer nanofiber sensors**. Synthetic Metals , v.154, p. 37–40, 2005.
- CHAE, D. W.; KIM, B. C. **Effects of introducing silica particles on the rheological properties and crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)**. J MaterSci, v. 42, p.1238–1244,2007.
- COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G.F.; PICCIANI, P. H. S.;MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H.C. **Eletrofição de Polímeros em Solução Parte I: Fundamentação Teórica**. Polímeros, v. 22, p. 170-177, 2012.
- ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. **NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS**. Química Nova, v. 27, n. 5, p. 798–806,2004.
- FARIAS, R. M. C.; MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S. **Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS)**, Materials Letters , v. 149, p. 47-49, 2015.
- Hans-Jürgen Kestenbach, Nádia C. P. S. Nocite, RinaldoGregório F°, Joachim Loos e Jürgen Petermann. **Resolução Lamelar num Novo Microscópio Eletrônico de Varredura**.Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1997.
- HUANG, Z-M; ZHANG, Y. Z.;KOTAKIC, M.; RAMAKRISHNA, S. **A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites**. Composites Science and Technology, v. 63, p. 2223–2253, 2003.
- KRISSANASAERANEE, M.; VONGSETSKUL, T.; RANGKUPAN, R.; SUPAPHOL, P. & WONGKASEMJIT, S. **Preparation of ultrafine sílica fibersusing electrospun poly(vinylalcohol)/ silatranecompositefibers as precursor**, J. Am. Ceram. Soc., 91, 2830-2835. 2008.
- Lígia M. M. Costa, Rosário E. S. Bretas, Rinaldo Gregorio Filho. **Caracterização de Filmes de PVDF-β Obtidos por Diferentes Técnicas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 3, p. 183-189, 2009
- MA, Z.; KOTAKI, M.; INAI, R.; RAMAKRISHNA, S. **Potential of Nanofiber Matrix as Tissue-Engineering Scaffolds**. Tissue Engineering , v.11, p. 101-109, 2005.
- MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C., **Solution Blow Spinning, US Patent** , 0062.08, 2010.
- MEDEIROS, E., S., GLENN, G. M., KLAMCZYNSKI, A. P., ORTS, W. J., MATTOSO, L. H. C., **Solution**

blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. Journal of Applied Polymer Science, v.113, p. 2322–2330,2009.

MORAES, A. R, VIDIGA, M. C. T. R, SOARES, N. F. F, MOARES, L. P de, MELO, N. R de, GONÇALVES, M. P. J. **Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano aromatizado para aplicação em massa de pastel.** Ciência Rural.Março, 2011. Vol. 41, nº3.

NAGAMINE, S.; KOSAKA, K.; TOHYAMA, S.; OHSHIMA, M. **Silica nanofiber with hierarchical pore structure templated by a polymer blend nanofiber and surfactant micelle.** Materials Research Bulletin, v. 50, p. 108-112, 2014.

O OLIVEIRA, J. E. Nanofibras **Poliméricas Aplicadas em Sensores e Biossensores**, doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, 2011.

OLIVEIRA, J. E., MORAES, E. A., COSTA, R. G. F., AF ONSO, A., MATTOSO, L. H. C., ORTS, W. J., MEDEIROS, E. S., **Nano and submicrometric fibers of poly(D,L-Lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables**, Journal of Applied Polymer Science , v. 122, p. 3396-3405, 2011.

PHAN, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G. **Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review.** Tissue Engineering , v.12, p. 1197-1211, 2006.

RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; ZHENG, Y. X.; ZENG, H. M.; FRIEDRICH, K. **Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism.** Polymer, v. 42, p. 3301-3304,2001.

TEÓFILO, E. T.; FARIAS, R. M. C.; COSTA, D. L.; NEVES, G. A.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. **Obtenção de Nanofibras Vinílicas pelo Método de Fiação por Sopro em Solução**, in: Anais do XIV Latin American Symposium on Polymers – XII Ibero American Congress on Polymers, Porto de Galinhas, Out(2014).

VELEIRINHO, B.; LOPES-DA-SILVA J. A. **Application of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification.** Process Biochemistry , v. 44, p. 353– 356, 2009.

WOJASI, M.; PILAREK, M.; CIACH, T. **Comparative studies of electrospinning and solution blow spinning processes for the production of nanofibrous poly (L- lactic acid) materials for biomedical engineering.** , v. 16, n. 2,2011

YANG, M.; GAO, Y.; HE, J. P.; LI, H. M. **Preparation of polyamide 6/silica nanocomposites from silica surface initiated ring-opening anionic polymerization.** Express Polymer Letters, v.1, p. 433–442,2007.

YU, H.; GUO, J.; ZHU, S.; LI, Y.; ZHANG, Q.; ZHU, M. **Preparation of continuous alumina nanofibers via electrospinning of PAN/DMF solution.** Materials Letters, v. 74, p. 247-249, 2012

SINERGISMO ENTRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS E FOTOCATALÍTICAS DE FIBRAS DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO E TUNGSTÊNIO

Luana Góes Soares da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Departamento de Engenharia de Materiais Porto
Alegre – RS

Annelise Kopp Alves

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Departamento de Engenharia de Materiais Porto
Alegre – RS

RESUMO: Dentre os nanomateriais, as fibras são as nanoestruturas unidimensionais que mais têm chamado atenção, devido a sua: flexibilidade, propriedades ópticas e sua grande interação com outras áreas da ciência. A principal técnica empregada na síntese das fibras é o *electrospinning*, pois produz fibras/nanofibras com excelentes propriedades, como: elevada área superficial e porosidade. Posto isto, este trabalho pretende sintetizar fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 por *electrospinning*. Através da preparação de soluções precursoras contendo: ácido acético glacial, propóxido de titânio, polivinilpirrolidona 10% e ácido túngstico. As fibras obtidas foram tratadas termicamente entre 650 °C e 800 °C, com patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de 1,4 °C/min. A fotoatividade e o fotocromismo das amostras foi observado mediante ensaios de degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila e por colorimetria, respectivamente.

Segundo os resultados obtidos, a amostra de TiO_2/WO_3 800 °C foi mais eficiente na degradação do corante alaranjado de metila e na reflexão das cores. Percebe-se a ocorrência de uma sincronização entre as características químicas e físicas destes óxidos, além da formação de um maior número de vacâncias, sendo esta última um fator determinante para a existência da cor.

Palavras Chave: Dióxido de Titânio (TiO_2), Trióxido de Tungstênio (WO_3), *Electrospinning*.

ABSTRACT: Among the nanomaterials, fibers are the one - dimensional nanostructures that have attracted the most attention due to its flexibility, optical properties and its great interaction with other areas of science. The main technique used in fiber synthesis is *electrospinning*, as it produces fibers/nanofibers with excellent properties, such as: high surface area and porosity. Therefore, this work intends to synthesize TiO_2 and TiO_2/WO_3 fibers by *electrospinning*. Through the preparation of precursor solutions containing: glacial acetic acid, titanium propoxide, 10% polyvinylpyrrolidone and tungstic acid. The obtained fibers were heat treated between 650 °C and 800 °C, with a 1 hour threshold and a heating rate of 1.4 °C/min. Photoactivity and photochromism of the samples were observed by degradation assays of 125 mL of a 20 ppm solution of the methyl

orange dye and by colorimetry, respectively. According to the results obtained, the TiO_2/WO_3 800 °C sample was more efficient in the degradation of the methyl orange dye and color reflection. The occurrence of a synchronization between the chemical and physical characteristics of these oxides, besides the formation of a greater number of vacancies, the latter being a determining factor for the existence of the color.

KEYWORDS: Titanium Dioxide (TiO_2), Tungsten Trioxide (WO_3), Electrospinning.

1 | INTRODUÇÃO

O fotocromismo é um fenômeno reversível de mudança de cor, que ocorre em certos materiais quando recebem algum tipo de radiação eletromagnética, que pode ser: radiação ultravioleta, visível ou infravermelho (GONÇALVES, 2013; QUINTANILHA et al., 2014)

Os primeiros relatos envolvendo alterações de cor em materiais foi descrita na década de 1950, quando observou-se que o WO_3 na presença de H_2SO_4 (0,1 molar) exibia a cor azul. Entretanto somente em 1969 essa informação chamou a atenção de estudiosos, desde então, vários produtos têm sido investigados, tanto materiais orgânicos como inorgânicos: óxidos metálicos, complexos metálicos de valência variável, moléculas, polímeros conjugados, híbridos orgânicos e inorgânicos, entre outros (XING et al., 2014). Estes materiais fotocromáticos apresentam interessantes possibilidades de aplicações tecnológicas, pois alteram de forma reversível e visível sua cor, alterando suas propriedades ópticas, como consequência dos fenômenos de oxidação ou redução.

As propriedades ópticas compreendem a resposta de um material quando submetido a radiação eletromagnética e, em particular, a luz visível (CALLISTER, 2002).

O comportamento óptico de um material sólido é o resultado de suas interações com a radiação eletromagnética com comprimentos de onda dentro da região visível do espectro (CALLISTER, 2002). Quando a luz atinge a superfície de um objeto, um ou mais fenômenos correspondentes à cor podem ocorrer, que são: transmissão, absorção e reflexão (ZOLLINGER, 2001). Diversos mecanismos têm sido recomendados para descrever o efeito fotocromico, sendo os mais reconhecidos: dupla inserção de íons e elétrons, *small polaron* e formação de centros de cor via vacâncias de O_2 . Como este trabalho analisou o fotocromismo do ponto de vista da formação de centros de cores, através da geração de vacâncias de O_2 , relatamos abaixo uma pequena definição explicando como o fotocromismo é analisado através deste mecanismo.

- Formação de centros de cor através de vacâncias O_2 - Neste processo, o fotocromismo se manifesta através da geração de centros de absorção óptica. Esses centros são formados pela dissociação de moléculas de H_2O , ou de moléculas orgânicas contendo O_2 e H_2 adsorvidos em sua superfície. Estas moléculas são adicionadas ao material durante a sua preparação e são fornecedores de elétrons e prótons, os quais

irão originar os centros de absorção óptica no óxido (SOBRINHO, 2015; GALVÃO et al., 2003).

As vacâncias ou sítios vazios na rede é o mais simples dos defeitos pontuais, onde um átomo é retirado do local normalmente preenchido. As vacâncias podem surgir durante a solidificação, por excitação térmica em elevadas temperaturas, pela adição de solutos e impurezas, por processos de oxidação ou redução que causam uma alteração na estequiometria metal/ânion do composto, ou devido a vibrações atômicas que causam as mudanças de posições dos átomos de seus locais normais na rede (CHIANG et al., 1997).

Dentro do que foi abordado, a realização desta pesquisa se justifica pela necessidade do desenvolvimento de processos que visem a sustentabilidade. Pois, ainda que se tenha obtido melhorias nos processos de descontaminação de efluentes industriais através da fotocatalise heterogênea, vários trabalhos ainda vêm sendo desenvolvidos tratando deste assunto. Este contexto nos levou a investigar as propriedades fotocromicas de fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 através de testes colorimétricos correlacionando estes resultados com a sua atividade fotocatalítica. Notou-se a existência de certo sinergismo entre *óxidos de titânio e tungstênio quando ativados opticamente*.

2 | METODOLOGIA

2.1 Materiais

O protocolo e os parâmetros utilizado na produção das fibras de TiO_2 foram baseados no trabalho de (ALVES, 2008). A metodologia para a síntese do TiO_2/WO_3 foi adaptada a partir dos trabalhos de (ALVES, 2008; SOBRINHO, 2015; OLIVEIRA, 2012).

A Tabela 1 apresenta a massa molar dos principais reagentes utilizados na síntese das fibras por *electrospinning*.

Composto	Massa molar
Propóxido de titânio (IV) [98%]	284,22 g/mol
Ácido acético glacial	60,05 g/mol
Polivinilpirrolidona (PVP)	1.300 g/mol
Álcool etílico	58,08 g/mol
Ácido túngstico (H_2WO_4)	249,85 g/mol

Tabela 1. Massa molar dos principais reagentes utilizados na síntese das fibras.

As principais etapas para a produção das fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 compreenderam:

i) Preparação das soluções precursoras (sem aquecimento):

Solução de TiO_2 – Foram misturados 2,5 mL de propóxido de titânio (TiP); 2 mL de ácido acético glacial e 5 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em peso de polivinilpirrolidona (PVP). Esta solução foi obtida através da mistura de 10 g do polímero (PVP) em um béquer contendo 100 mL de álcool etílico, sem aquecimento e, sob constante agitação magnética, até que todo o polímero estivesse completamente dissolvido.

Solução de TiO_2/WO_3 – À solução contendo titânio preparada previamente foram adicionados 1 mL de peróxido de hidrogênio e 0,10 g de H_2WO_4 , que foram mantidos sob agitação magnética por 15 minutos.

ii) *Electrospinning*

Para a obtenção de fibras pelo processo de *electrospinning*, uma seringa plástica de 5 mL foi conectada a uma agulha hipodérmica de aço inox de 1 mm de diâmetro interno e preenchida com a solução precursora de TiO_2 ou de TiO_2/WO_3 . A agulha foi conectada à fonte de alta tensão. A distância entre a ponta da agulha e o coletor cilíndrico rotativo revestido por uma folha de papel alumínio foi de 12 cm. Aplicou-se uma tensão de 13,5 kV entre a agulha e o coletor. Uma bomba de infusão (KD Scientific) controlou o fluxo da solução precursora (1,8 mL/h). As fibras foram coletadas a cada 30 minutos, durante o período de 4 horas para cada formulação (ALVES, 2008).

O equipamento utilizado para a síntese das fibras por *electrospinning* está demonstrado na Figura 1.

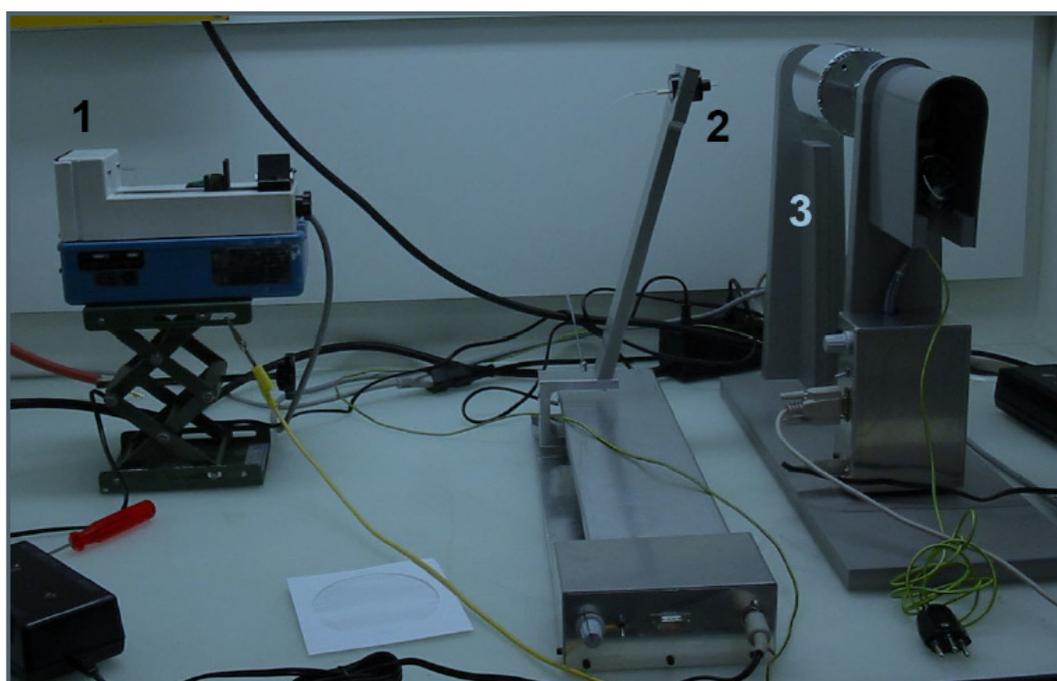


Figura 1. Equipamento para a síntese das fibras por *electrospinning*. (1) Bomba de infusão, (2) Conjunto seringa e agulha e (3) Coletor cilíndrico (ALVES, 2008).

iii) Tratamento térmico das fibras obtidas por *electrospinning*

O processo de sinterização das fibras ocorreu em um forno elétrico tipo mufla, marca SANCHIS, à temperatura de 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. Os parâmetros processuais adotados foram; patamar de 60 minutos e a taxa de aquecimento de 1,4 °C/min.

2.2 Métodos de caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, avaliação da atividade fotocatalítica, através de ensaios de degradação de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila, sob iluminação UV.

Para a identificação das fases presentes foi utilizado um difratômetro da marca PHILIPS, modelo X'PERT, com radiação CuK α , operando com uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade de 0,05°/min e, com um passo de 1 segundo em uma faixa de 5 a 75 °.

A microestrutura foi identificada através de um MEV JSM 6060 que opera numa tensão de 0,1 a 30kV, podendo ser destinado às observações convencionais de imagem em elétrons secundários (SEI).

A atividade fotocatalítica das fibras de TiO₂ e de TiO₂/WO₃ foi avaliada mediante o acompanhamento na alteração da concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV. O processo foi realizado em um reator fotocatalítico cuja radiação foi fornecida por 12 lâmpadas UV-A de 8 W (modelo Flúor BLB T5 e da marca *Sadokin*). Os outros componentes do reator fotocatalítico compreenderam; um agitador magnético, um sistema de aeração de ar comprimido e um banho termostático. Antes do início de cada ensaio foi coletada uma alíquota de 4 mL da solução, definida como amostra inicial de referência (absorbância indicativa de concentração igual a 100% alaranjado de metila; tempo de reação de zero minutos). Esta primeira alíquota foi retirada antes da aplicação do sistema de luz, da circulação de água e do borbulhamento de ar.

Para a execução dos ensaios fotocatalíticos, as fibras de TiO₂ ou de TiO₂/WO₃ foram adicionadas a 125 mL de uma solução contendo 20 ppm do corante alaranjado de metila. A mistura foi colocada em um ultrassom (Cole-Parmer CP-750), por 15 minutos. A solução foi então transportada para o reator fotocatalítico, sob constante agitação, e a temperatura (30 °C). Fez-se borbulhar ar no período de exposição à luz UV. Após o início do ensaio, com sistema de luz UV ligado, foram retiradas com uma seringa de plástico, alíquotas de 4 mL da solução, em intervalos de 15 minutos, filtradas em filtros de 0,2 μ m e, colocadas em cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA) para em seguida serem analisadas por um espectrofotômetro (Cary 5000, Agilent, com acessório UMA).

O fotocromismo foi determinado através de testes colorimétricos. O equipamento utilizado foi um colorímetro (Colorium 2) com geometria óptica de 45°/0°, uma esfera

integradora $d/8^\circ$ e área de medição de 13 mm. A medição da cor refletida pela amostra simula um observador a 10° . Realiza-se a calibração do aparelho antes de dar início à análise, tendo dois pontos como referência, o zero e o branco padrão. Os dados são registrados pelo *software i7* que acompanha o equipamento.

O *software i7* registra várias informações para cada análise. As mais úteis para definir o índice de cor são as do sistema CIE- $L^*a^*b^*$. Neste sistema, a cor é determinada conforme os valores positivos ou negativos das coordenadas a^* (vermelho e verde) e b^* (amarelo e azul). O L^* define a luminescência variando entre 0 a 100%. Os valores negativos de a^* indicam a influência do verde, valores positivos de a^* indicam a influência do vermelho. Os valores negativos de b^* indicam a influência do azul e os valores positivos de b^* indicam a influência do amarelo. No eixo L^* , 0% representa preto (ausência total de luz refletida) e 100% representa branco (reflexão total).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Fases Presentes

As Figuras 2 e 3 mostram os resultados dos ensaios de difração de raios X das fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , sem tratamento térmico (STT) e após o tratamento térmico a $650^\circ C$, $700^\circ C$, $750^\circ C$ e $800^\circ C$. Tanto as fibras de TiO_2 , quanto as fibras de TiO_2/WO_3 STT apresentaram-se amorfas. As fibras de TiO_2 tratadas até a temperatura de $700^\circ C$ tiveram somente a presença da fase anatase (JCPDS 01-078-2486), com o primeiro pico característico em $2\theta = 25,271^\circ$. As fibras de TiO_2 que receberam tratamento térmico a partir de $750^\circ C$, manifestaram além da presença da fase anatase a formação da fase rutilo (JCPDS 01-077-0442). O primeiro pico característico da fase rutilo aparece em aproximadamente $2\theta = 27,294^\circ$.

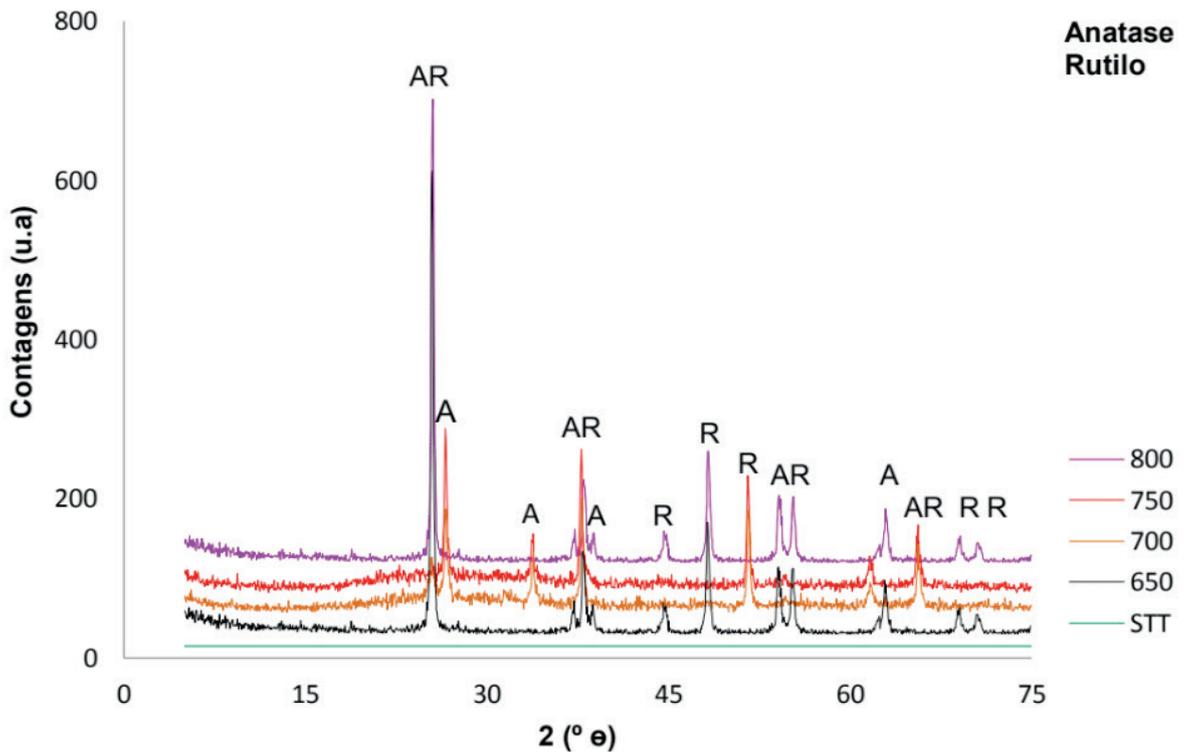


Figura 2: Resultados de difração de raios X das fibras de TiO₂ STT e as tratadas entre 650 °C até 800 °C.

Para as fibras tratadas até a temperatura de 650 °C foram identificadas as fases anatase (JCPDS 01-078-2486) e brookita (JCPDS 01-075-1582) para o TiO₂ com picos característicos em $2\theta = 25,271^\circ$ e $25,425^\circ$, respectivamente. Para o WO₃ foi detectada a fase monoclinica (JCPDS 00-032-1393), com primeiro pico característico em aproximadamente $2\theta = 23^\circ$, para as fibras tratadas a 800 °C. As fibras tratadas a partir de 700 °C apresentaram para o TiO₂ além das fases anatase e brookita também a fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), esta última com o primeiro pico característico em $2\theta = 27,294^\circ$.

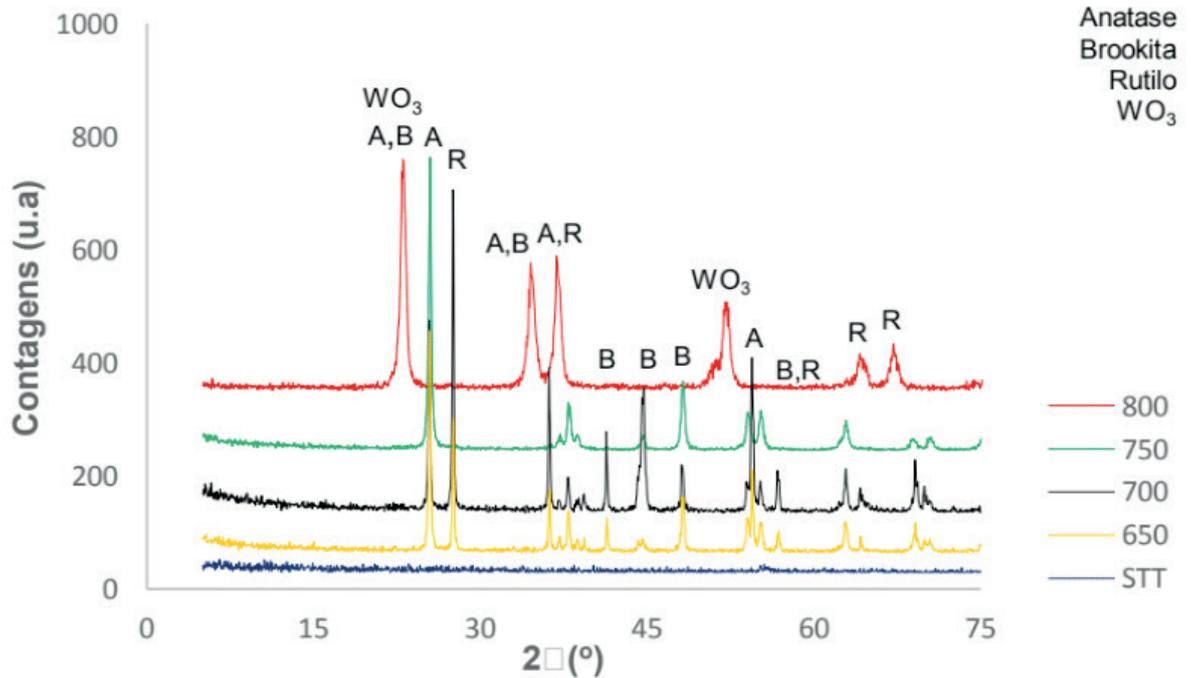


Figura 3: Resultados de difração de raios X das fibras de TiO_2/WO_3 STT e as tratadas entre 650 °C até 800 °C.

3.2 Análise Microestrutural

A Figura 4 a-c apresenta (a) fotografia das fibras tratadas termicamente a 700 °C, (b) MEV das fibras de TiO_2 tratadas a 700 °C e (c) MEV das fibras de TiO_2/WO_3 tratadas termicamente a 700 °C, com ampliação de 20 μm e de 5 μm , respectivamente. Através da análise destas imagens é possível observar que as fibras de TiO_2 , parecem ser compostas de um aglomerado de partículas primárias, extremamente dispersas e sem uma orientação preferencial. As fibras de TiO_2/WO_3 exibiram morfologia similar as fibras de TiO_2 , contudo a sua superfície parece menos porosa e pouco uniforme (SOARES et al., 2018). O EDS acoplado ao MEV identificou a presença de átomos de titânio e tungstênio em diferentes regiões das fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 , respectivamente.

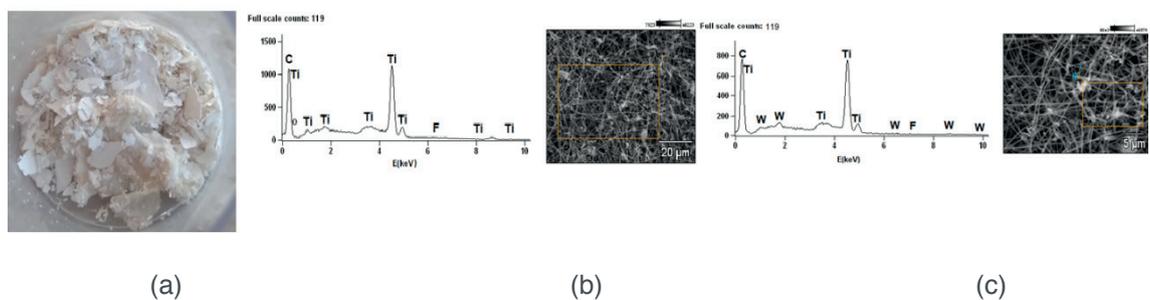


Figura 4. (a) Fotografia das fibras de TiO_2 tratadas a 700 °C, (b) MEV das fibras de TiO_2 tratadas termicamente a 700 °C e (c) MEV das fibras de TiO_2/WO_3 tratadas termicamente a 700 °C.

3.3 Desempenho Fotocatalítico do Padrão TiO₂ – P25 e das Fibras sintetizadas

A Figura 5 apresenta a atividade fotocatalítica das fibras de TiO₂ e do padrão TiO₂-P25, na degradação do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV-A. Analisando os gráficos, percebe-se que ambas fibras sintetizadas degradaram o corante alaranjado de metila. As fibras de TiO₂ mais fotoativas foram as tratadas a 650 °C. Elas degradaram aproximadamente 35% do corante em 135 minutos de irradiação UV. As fibras tratadas a 700 °C e 750 °C, respectivamente, tiveram um comportamento similar, degradando 33% do corante, em 135 minutos de irradiação UV. Mesmo as fibras tratadas a 800 °C, que apresentaram menor eficiência fotocatalítica, 27%, também superaram a eficiência fotocatalítica do padrão P25 (26%).

O decréscimo observado na fotoatividade das fibras, é possivelmente a formação da fase rutilo, que surge a partir de tratamentos acima de 700 °C. A forma rutilo é menos fotoativa do que a forma anatase e, por esta razão o seu aparecimento reduz a atividade fotocatalítica das fibras sintetizadas (ALVES, 2008).

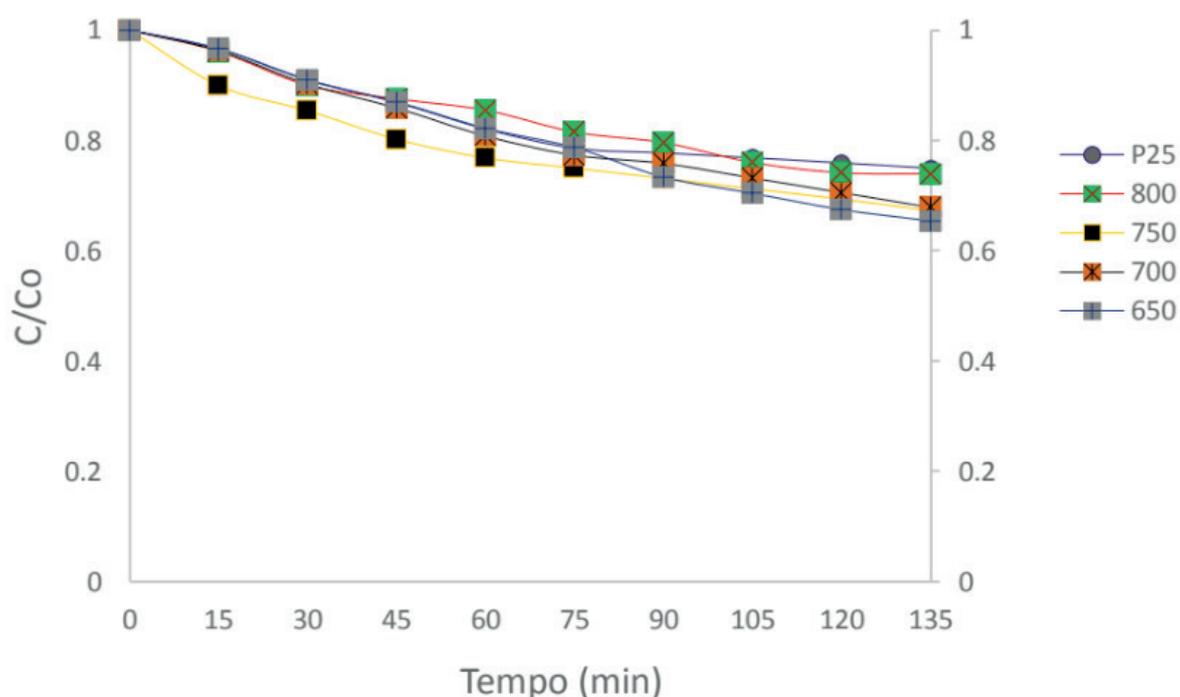


Figura 5. Concentração relativa do corante alaranjado de metila na presença do padrão TiO₂-P25 e das fibras de TiO₂.

A Figura 6 apresenta a atividade fotocatalítica das fibras de TiO₂/WO₃ e do padrão TiO₂ P25 na degradação do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV-A.

Observa-se que a presença de WO₃ nas fibras de TiO₂/WO₃ aumentou consideravelmente a eficiência fotocatalítica das fibras, pois as que foram tratadas a 800 °C foram capazes de degradar aproximadamente 100% do corante. Possivelmente, devido ao menor *band gap* do WO₃ (2,5-2,8 eV) (WATANABE et al., 2013) em relação

ao TiO_2 (3,0-3,2 eV FELTRIN et al., 2013), a posição da banda de valência e da banda condução do WO_3 em relação ao TiO_2 , que inibe a recombinação das cargas do par elétron/lacuna permitindo a transferência de cargas entre os dois semicondutores, aumentando a eficiência do processo, ao surgimento da fase brookita, que dentre as formas alotrópicas do TiO_2 é a que possui menor *gap* (2,96 eV FELTRIN et al., 2013) (OLIVEIRA, 2012; JIANYU et al., 2013) e principalmente a formação de vacâncias de O_2 . O aumento na temperatura de tratamento térmico aumentou o número de defeitos (vacâncias de O_2) na rede cristalina do TiO_2 . A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O_2 adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na sub-rede aniônica (MUCCILLO, 2008) conferindo ao TiO_2 estabilidade da fase estrutural, responsável pelo aumento da condutividade para o íon oxigênio.

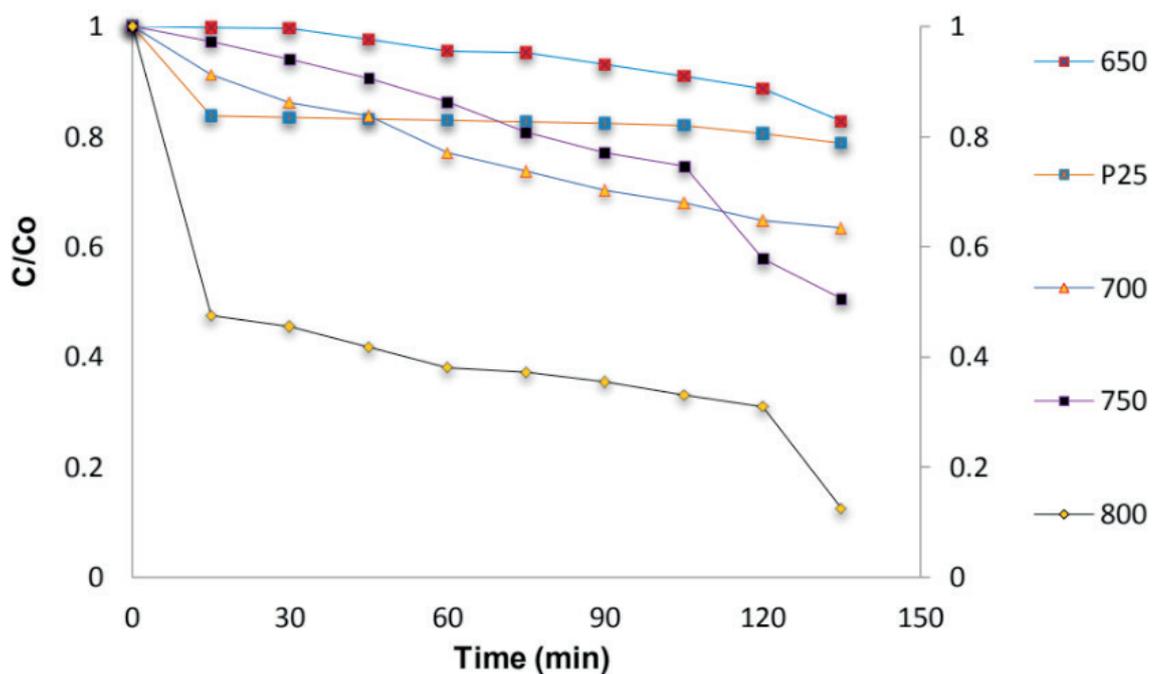


Figura 6. Concentração relativa do corante alaranjado de metila na presença das fibras de TiO_2/WO_3 .

3.4 Fotocromismo observado no padrão P25 e nas fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3

As coordenadas colorimétricas registradas para cada amostra foram obtidas com base no sistema CIE-L*a*b*, onde de acordo com os valores negativos ou positivos das coordenadas a*(variação entre verde e vermelho) e b*(variação entre amarelo e azul) foram expressas as cores dos materiais (SILVA et al., 2007; LI et al., 2016).

O fotocromismo de todas as amostras foi determinado por colorimetria e descrito com base na formação de centros de cor, por meio da geração de vacâncias de O_2 .

Todas as fibras apresentam-se brancas antes e depois do teste colorimétrico. Durante a colorimetria as fibras de TiO_2 e do padrão TiO_2 -P25 apresentaram a cor azul - escuro. Segundo Thomazini (2015), isto ocorre pelo fato do TiO_2 exibir até a

temperatura de 800 °C influência da coloração escura (preto, marrom - avermelhado, marrom - amarelado, azul - escuro, cinza), e também por estarem associadas a saturação e ao brilho. A saturação avalia a pureza da cor na amostra. Ex: Vermelho e rosa: o vermelho é a cor pura, e o rosa é a cor vermelho com uma porção de branco. O brilho é a tonalidade mais clara ou mais escura. Ex: azul - claro, verde - escuro, etc.

A Tabela 2 revela que durante a análise colorimétrica, todas as fibras de TiO_2 refletiram a cor azul escuro, resultado dos valores positivos de a^* (influência do vermelho) e negativos de b^* (influência do azul). Já as fibras de TiO_2/WO_3 refletiram a cor amarelo – esverdeado durante o teste colorimétrico, resultado dos valores negativos de a^* (influência do verde) e positivos de b^* (amarelo).

Todas as amostras sintetizadas foram aprovadas, pois o desvio de cor total (DE) entre o padrão e a amostra foi inferior a tolerância (1,5). Os valores positivos de ΔH (Tabela 2) indicam que o deslocamento das cores ocorre no sentido anti-horário das tonalidades (SOARES et al., 2018).

Amostras	Coordenadas colorimétricas						
	a^*	b^*	L^*	ΔE^*ab	ΔH	DE	Cor refletida
Fibras TiO_2 650 °C	1,47	-12,51	83,33	2,32	0,5	0,3	Azul-escuro
Fibras TiO_2 700 °C	3,29	-2,68	61,42	2,43	0,2	0,5	Azul-escuro
Fibras TiO_2 750 °C	1,56	-14,54	92,14	2,89	0,6	0,5	Azul-escuro
Fibras TiO_2 800 °C	4,14	-8,21	86,76	2,66	0,8	0,3	Azul-escuro
Fibras TiO_2/WO_3 650 °C	-3,13	1,45	59,73	3,79	0,1	0,1	Amarelo-esverdeado
Fibras TiO_2/WO_3 700 °C	-4,42	10,37	96,26	3,22	0,2	0,4	Amarelo-esverdeado
Fibras TiO_2/WO_3 750 °C	-3,48	11,46	84,69	3,51	0,4	0,2	Amarelo-esverdeado
Fibras TiO_2/WO_3 800 °C	-5,18	5,99	85,47	3,59	0,2	0,2	Amarelo-esverdeado
Padrão TiO_2 -P25	6,45	-2,23	83,13	0,98	0,6	0,2	Azul-escuro

Tabela 2. Coordenadas colorimétricas observada nas fibras tratadas entre as temperaturas de 650 °C e 800 °C.

A Figura 7 apresenta o gráfico em 3 dimensões das coordenadas colorimétricas do padrão TiO_2 -P25 e das fibras de TiO_2 baseado no sistema CIE- $L^*a^*b^*$. O gráfico é o resultado dos registros de valores positivos de a^* (influência do vermelho) e negativos de b^* (influência do azul). Sendo assim, o padrão TiO_2 -P25 e as fibras de TiO_2 refletiram a cor azul-escuro.

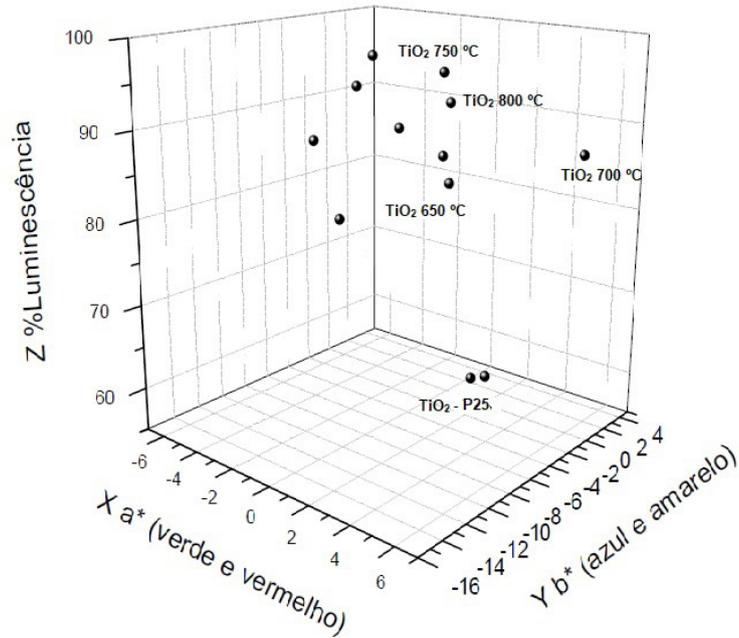


Figura 7. Gráfico em 3D das coordenadas colorimétricas do padrão TiO₂-P25 e das fibras de TiO₂.

A Figura 8 apresenta o gráfico em 3 dimensões das coordenadas colorimétricas do padrão TiO₂-P25 e das fibras de TiO₂/WO₃ com base no sistema CIE-L*a*b*. O gráfico é o resultado dos registros de valores negativos de a* (influência do verde) e positivos de b* (amarelo). Sendo assim, as fibras de TiO₂/WO₃ refletiram a cor amarelo-esverdeado.

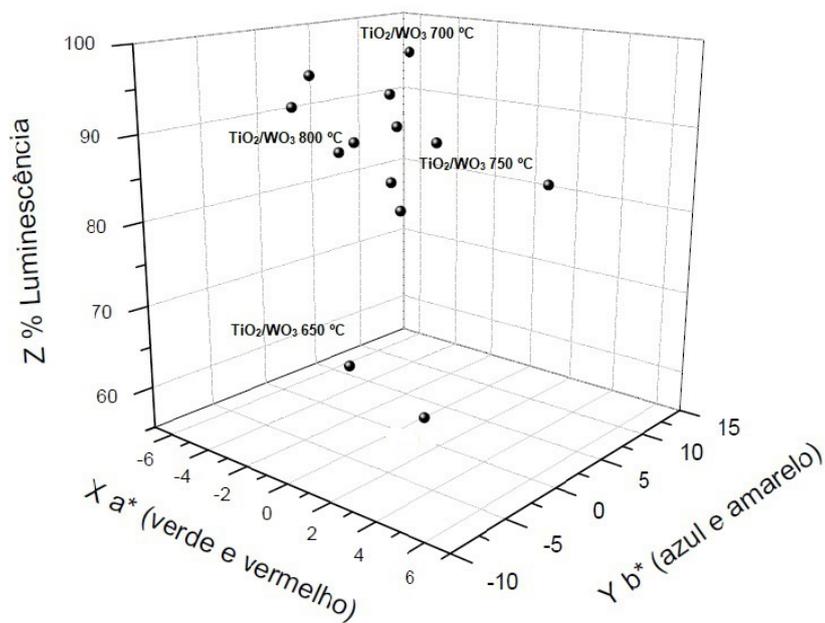


Figura 8. Gráfico em 3D das coordenadas colorimétricas das fibras de TiO₂/WO₃.

A Figura 9 apresenta as curvas de reflectância do padrão TiO₂-P25 e das fibras

sintetizadas por *electrospinning*. Como o padrão TiO_2 P25 e as fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 manifestaram predominantemente as cores azul, azul, amarelo, respectivamente. Para fins de explanação foram escolhidas, uma amostra de cada fibra sintetizada e tratada a 700°C . O padrão TiO_2 -P25 as fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 exibiram uma diferença de cor crescente entre 400 e 700 nm. Inicialmente, a 400 nm refletiram: 31,84%, 71,93%, 39,26% respectivamente. E a 700 nm alcançaram máxima reflexão em: 82,73%, 89,90% e 92,30%, respectivamente.

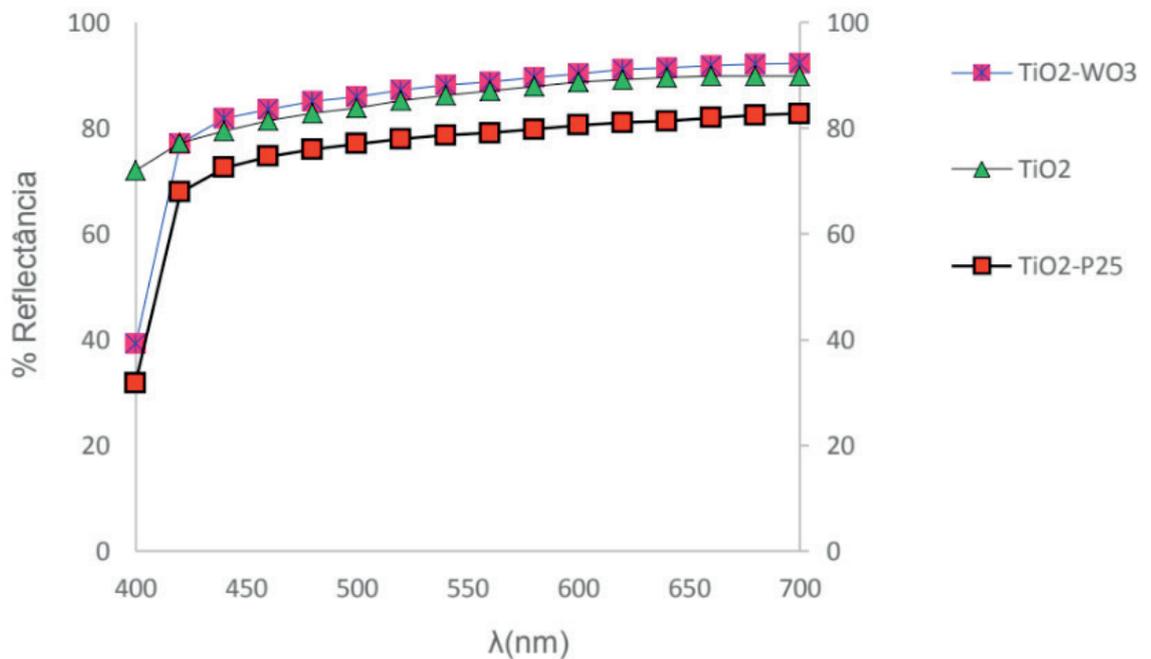


Figura 9. Curvas de reflectância do padrão TiO_2 P25 e das fibras de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 .

Os resultados observados nas amostras comprovam que o fotocromismo e a fotocatalise são fenômenos que estão correlacionados através da ocorrência de efeitos semelhantes, pois ao mesmo tempo que modifica a cor do material também degrada o corante alaranjado de metila. Esta sincronidade verificada ocorre em razão de alguns fatores, que são:

- a. A química e a física destes materiais (TiO_2 e WO_3) quando ativados opticamente são similares. Os gráficos de fotocatalise e de reflectância corroboram as afirmações supracitadas, pois as amostras mais eficazes em refletir a luz incidente foram aquelas obtidas através da mistura entre o TiO_2 e o W (TiO_2/WO_3).
- b. Ocorrência de fenômenos semelhantes, como a radiação eletromagnética, usualmente UV-A, imprescindível para ativar o material opticamente e fotocataliticamente. Esta radiação precisa ultrapassar o *band gap* do material em questão, resultando na formação de pares elétron/lacuna; a necessidade da existência de um comprimento de onda específico, que precisa ser igual ou menor a determinado pela equação de Planck, que fornecerá a energia que excitará o material em questão no caso da fotocatalise (FELTRIN et al., 2013)

e refletirá uma determinada cor no caso do fotocromismo; a migração dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando buracos (*electron hole*) positivos na banda de valência, quando irradiados com luz a um nível de energia superior ao *band gap* das amostras, que degradará o corante e refletirá/absorverá a luz, modificando a cor do material. Pois, no fotocromismo os elétrons da banda de valência, ocupada somente pelos orbitais $2p$ do O, são promovidos para a banda de condução, ocupada pelos orbitais $5d$ do W, formando pares elétron/lacuna (e^-/h^+). Os sítios de W^{6+} capturam os elétrons que são promovidos à banda de condução, ocasionando a redução dos íons. Já as lacunas, são capazes de dissociar moléculas de H_2O ou moléculas orgânicas doadoras de prótons, que se encontram adsorvidas na superfície das partículas. A reflexão/absorção da luz modifica a cor do material gerando lacunas de O_2 , carregadas positivamente, que capturam os elétrons fotoexcitados (SOBRINHO, 2015). E na fotocatalise quando a luz irradiada atinge um nível de energia superior ao *band gap*, os elétrons movem-se da banda de valência para a banda de condução e simultaneamente são gerados buracos (*electron hole*) positivos na banda de valência (FELTRIN et al., 2013).

- c. Geração de vacâncias de O_2 . Em quase todos os condutores de íons oxigênio a condução ocorre através de consecutivos saltos dos íons oxigênio em posições vacantes da estrutura cristalina. O que faz deste, um parâmetro muito importante para obter-se alta condutividade. A concentração das vacâncias de O_2 , que podem ser nativas (condutores intrínsecos) ou inseridas através de substituições parciais (condutores extrínsecos), determinam as posições atômicas de rede (MUCCILLO, 2008). Neste trabalho a geração de vacâncias de O_2 tiveram um papel determinante nos bons resultados obtidos em fotocatalise e em colorimetria. Pois a fotoatividade do TiO_2 na degradação do corante alaranjado de metila e na reflectância das diferentes cores não apresentou tanta eficiência quanto as amostras que continham H_2WO_4 . A presença do precursor de tungstênio (H_2WO_4), associado a elevação da temperatura e a redução do *band gap* das amostras aumentou o número de vacâncias de O_2 na estrutura cristalina do TiO_2 . A ação conjunta destes fatores conferiu ao TiO_2 estabilidade da fase estrutural, responsável pelo aumento da condutividade para o íon oxigênio. A elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O_2 adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na sub-rede aniônica (MUCCILLO, 2008).

4 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos foram possíveis devido a sincronicidade entre as propriedades químicas e físicas do TiO_2 com o W que expressam variações entre as diferentes cores. As propriedades fotocromicas e fotocatalíticas das amostras

sintetizadas estão correlacionadas pela ocorrência de fenômenos semelhantes, como: radiação eletromagnética, imprescindível para ativar o material opticamente e fotocataliticamente; presença de um comprimento de onda específico, que excitará o material em questão no caso da fotocatalise e refletirá uma determinada cor no caso do fotocromismo, as mudanças que ocorrem no intervalo de *band gap* dos semicondutores e a geração de vacâncias de O₂.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por *electrospinning*: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica**. 2008. 136p. Tese (Doutorado em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGE3M/RS, Porto Alegre.
- CALLISTER, W.D.JR. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 482-491. 2002.
- CHIANG, Y.M; BIRNIE III, D; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics. Principles for Ceramics Science and Engineering**. John Wiley & Sons, Inc. p. 101-105. 1997.
- FELTRIN, J.S, DE NONI, M.N; BERNARDIN, A.M; HOTZA, D; LABRINCHA, J. **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade**. Cerâmica. v.59. n°. 352, p. 620-632. 2013.
- GALVÃO, J.R; SCARMINIO, J. **Fotocromismo em filmes finos de óxidos de tungstênio de diferentes composições**. Química Nova. v.26, n°4, p. 488-492. 2003.
- GONÇALVES, A. M. F. **Desenvolvimento de Tintas Fotocrômicas para Aplicação em Embalagens Inteligentes**. 2013, 82p. Dissertação de Mestrado (Faculdade de Ciências e Tecnologia) - Universidade Nova de Lisboa.
- JIANYU, G; WENHOG, P; CHANGZHU, J.Z. **Novel one-step preparation of tungsten loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrocatalytic activity for pollutant degradation and hydrogen production**. Catalysis Communication. v.36, n°5, p.89-93. 2013.
- LI, H; WU, H; XIAO, J; SU, Y; ROBICHAUD, J; BRUNING, R; DJAOUED, Y. **A hierarchically porous anatase TiO₂ coated-WO₃ 2D IO bilayer film and its photochromic properties**. Chemical Communications. v.52, p. 892-895. 2016.
- MUCCILLO, E.N.S. **Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão**. Cerâmica. v.54, p. 129-144. 2008.
- OLIVEIRA, H.G. **Eletrodos Porosos Contendo TiO₂ e WO₃: Propriedades Eletroquímicas e Atividade Fotocatalítica Para Remoção do Corante Rodamina 6G e do Hormônio 17 α -Etinilestradiol em Solução Aquosa**. 2012. 188p. Doutorado. (Tese de doutorado em Ciências) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas SP/Campinas.
- QUINTANILHA, R.C; ROCHA, I; VICHESSE, R.B; LUCHT, E; NAIDEK, K; WINNISCHOFER, H; VIDOTTI, M. **Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho**. Química Nova. v.37, n°4, p. 677-688. 2014.
- SILVA, R; A; PETTER, C.O; SCHNEIDER, I.A.H. **Color loss evaluation of artificially stained agates**. REM: Revista Escola de Minas, Minas Gerais, v.60, p. 477-482. 2007.

SOARES, L.G; ALVES, A.K. **Analysis of colorimetry using the CIE-L*a*b* system and the photocatalytic activity of photochromic films.** Materials Research Bulletin. v.105, p.318–321. 2018.

SOBRINHO, J. A. **Fotocromismo e Luminescência de Compostos a Base de Tungstênio e Íons Terras Raras Trivalentes Via Síntese Hidrotérmica.** 2015, 148p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química) -Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

THOMAZINI, E.F. **Síntese e Caracterização de Óxidos Termocrômicos para Aplicação em Dispositivos Optoeletrônicos.** 2015. 45p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia de Materiais) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Londrina.

WATANABE, H; FUJIKATA, K; OAKI, Y; IMAI, H. **Band Gap expansion of tungsten oxide quantum dots synthesized in sub-nano porous silica.** Chemical Communications. v.49, nº76, p. 8477-8479. 2013.

XINGQI, F; CHUNYANG, J; SHANLIN, W; XIAOLONG, W; JIANLIANG, X; LONGJIANG, D. **Electrosynthesis and characterization of a novel electrochromic film based on poly (4,4_-di(N-carbazolyl)triphenylamine).** Synthetic Metals. v.188, p. 104– 110. 2014.

XINGGI, F; CHUNYANG, J; ZHONGQUAN, W; XIAOLONG, W; JIANLIANG, X; LONGJIANG, D. **Hybrid electrochromic film based on polyaniline and TiO₂ nanorods array.** Organic Electronics. v.15, p. 2702–2709. 2014.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry Synthesis, properties, and applications of organic dyes and pigments.** 3^a edition (Wiley-VCH,Weinheim, 2001).

ADSORÇÃO DO POLI (3-OCTILTIOFENO) EM ÓXIDO DE ZINCO PARA USO EM CÉLULAS SOLARES

Guilherme Arielo Rodrigues Maia

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava - Paraná

Guilherme José Turcatel Alves

Instituto Federal de Roraima, Departamento de
Química
Novo Paraíso - Roraima

Bianca Vanjura Dias

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava – Paraná

Gideã Taques Tractz

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava – Paraná

Leticia Fernanda Gonçalves Larsson

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava - Paraná

Everson do Prado Banczek

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava - Paraná

Sandra Regina Masetto Antunes

Universidade Estadual de Ponta Grossa,
Departamento de Química
Ponta Grossa - Paraná

Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava - Paraná

RESUMO: O *óxido de zinco* (ZnO) pode apresentar diferentes morfologias e assim a variação da área superficial e porosidade influenciam o processo de adsorção do poli(3-octiltiofeno) (P3OT). O objetivo do trabalho foi estudar o processo de adsorção do P3OT em filmes do óxido de zinco nas diferentes morfologias obtidas. As partículas de ZnO foram sintetizadas pelo método de precipitação. Foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para estudo das isotermas de adsorção no equilíbrio foram utilizados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem e da difusão intrapartícula de Weber e Morris (W-M) foram utilizados para o estudo cinético do processo. O sistema ZnOM/P3OT apresentou maior capacidade de adsorção. Os sistemas apresentaram cinética de pseudoprimeira ordem, sendo que o modelo cinético de difusão intrapartícula W-M indica que os sistemas apresentaram adsorção superficial e transferência intrapartícula.

PALAVRAS-CHAVE: Energia solar; sustentabilidade; cinética.

ABSTRACT: Zinc oxide (ZnO) can have different morphologies and thus the variation of the surface area and porosity of ZnO

influence the adsorption process of poly(3-octylthiophene) P3OT. The objective of the work was to study the adsorption process of P3OT in zinc oxide films in the different morphologies obtained. The ZnO particles were synthesized by the co-precipitation method. Scanning electron microscopy (SEM) images were performed. The isotherms of Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich and Dubinin-Radushkevich (D-R) were used to study equilibrium adsorption isotherms. The first-order, pseudo-second order and Weber and Morris (W-M) intraparticle diffusion models were used for the kinetic study of the process. The ZnOM/P3OT system presented higher adsorption capacity. The systems presented first-order kinetics, and the kinetic model of intraparticle diffusion W-M indicates that the systems presented surface adsorption and intraparticle transfer. **KEYWORDS:** Solar energy; sustainability; kinetics.

1 | INTRODUÇÃO

Células solares híbridas são dispositivos de conversão de energia solar em energia elétrica e apresentam alto potencial de aplicação, envolvendo a interface óxido semicondutor/polímero (HASSAN, 2014). O desempenho em relação a melhores propriedades de transporte eletrônico depende da otimização de propriedades de cada uma das interfaces envolvidas na célula. As células com as melhores propriedades podem ser obtidas melhorando as propriedades dos materiais que as compõem (NAKADE, 2002).

O óxido de zinco, ZnO, apresenta alta transparência óptica na faixa do visível e boa condutividade elétrica, além de apresentar estrutura cristalina na forma hexagonal do tipo wurtzita e diferentes morfologias, o que proporcionam ao óxido propriedades distintas em termos de adsorção dos polímeros e transporte eletrônico na interface das células solares (MAYRINCK, 2014; GIANNOULI, 2012).

O poli (3-octiltiofeno) (P3OT) é um polímero orgânico formado por estruturas conjugadas, que confere propriedades condutoras e de fotoluminescência. Tem sido utilizado como material doador de elétrons nas células solares híbridas. O P3OT tem mobilidade relativamente elevada carga e comprimento da conjugação longa em comparação com outras classes de polímero (BENTO, 2013).

Na produção das células solares, o ZnO é depositado em substrato vítreo condutor (fluor tin oxide - FTO) e após a deposição, o material é imerso em solução polimérica, onde o P3OT se adsorve diretamente no óxido. Vários fatores podem influenciar no processo de adsorção em ZnO, como: a variação da área superficial e porosidade dos filmes, de acordo com as diferentes morfologias do semicondutor (GIANNOULI, 2012; SEOW, 2009).

O processo de adsorção do polímero nos filmes de óxido de zinco em diferentes morfologias pode ser estudado usando os modelos de isoterma de adsorção, elas descrevem o equilíbrio requerido para que a molécula se adsorva em determinada

superfície, descrevem a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução em contato com o adsorvente. Os modelos mais frequentemente utilizados são os de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) (FIL, 2014).

Sendo assim, a principal finalidade deste trabalho foi estudar o processo de adsorção do P3OT em filmes nas diferentes morfologias obtidas na síntese do ZnO em células solares fotovoltaicas compostas pela interface ZnO/P3OT.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

As partículas de ZnO foram sintetizadas pelo método de co-precipitação, com a mistura de uma solução aquosa de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ nas concentrações de: 0,05; 0,10 e 0,15 mol L⁻¹ e solução de trietanolamina (TEA) 0,1 mol L⁻¹, na temperatura de 80 °C e tempo da reação de 16 h. O pó obtido foi centrifugado na velocidade de 4500 rpm e seco em estufa a 100 °C.

Foram preparadas para cada morfologia obtida, um pasta com 3 g de ZnO, 0,1 ml de Triton X-100 (VETEC), 0,1 ml acetilacetona (VECTEC) 99,5% e 4 ml H₂O bidestilada. A deposição foi realizada sobre vidro pelo método de *spincoating* com velocidade de 3000 rpm. Após a deposição o filme foi levado a temperatura de 450 °C.

O P3OT foi cedido pelo Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuários da PROPPG/UDEL, as soluções poliméricas foram preparadas nas concentrações de 25 a 100 mg L⁻¹, utilizando tolueno como solvente. As medidas das concentrações foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis, VIS -320G, Gehaka, em 420 nm, temperatura de 25 °C no laboratório GPEL[®]/UNICENTRO. O tempo de imersão dos filmes de ZnOE, ZnOM e ZnOH, foi de 24 horas.

Na Tabela 1 estão apresentadas as equações dos modelos de isotermas aplicados.

Modelo de Isoterma	Equação	Equação linear
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_l C_e}{1 + K_l C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_l} + \frac{C_e}{q_m}$
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$
D-R	$q_e = q_m \exp^{-k \epsilon^2}$	$\ln q_e = \ln q_m - k \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2$

Tabela 1. Equações dos modelos de isotermas aplicados.

K_l = constante de Langmuir (L mg⁻¹);

K_f = constante de Freundlich (mg^{1-1/n} L^{1/n} g⁻¹);

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

n = constante indicativa da intensidade da adsorção;

$$R = 8,314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1};$$

T = temperatura (K);

ε = potencial de Polianyi;

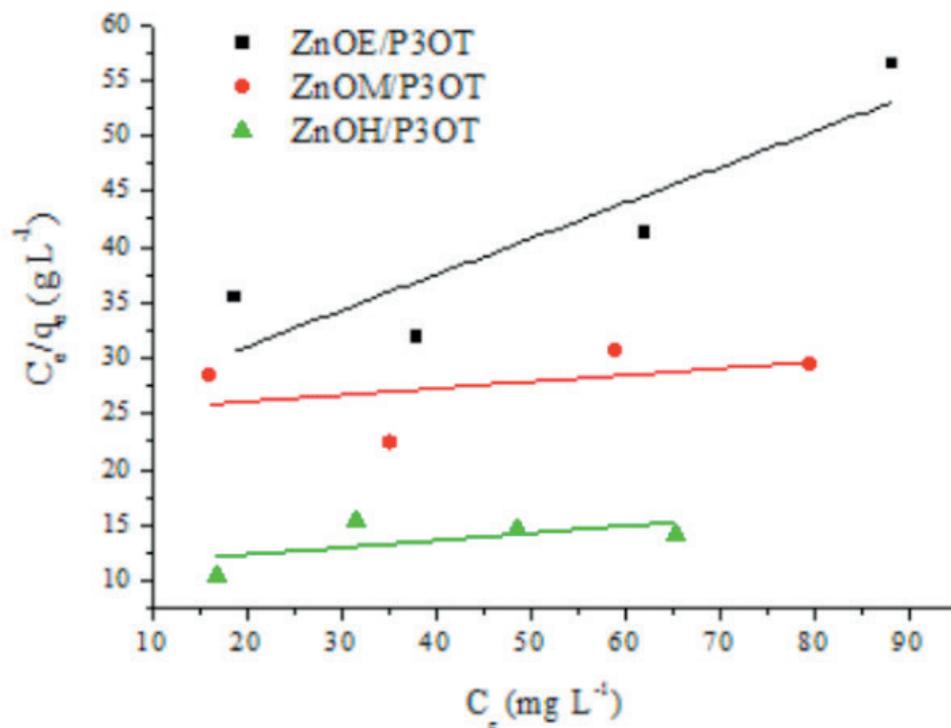
k = constante associada à energia média de adsorção E (kJ mol⁻¹).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

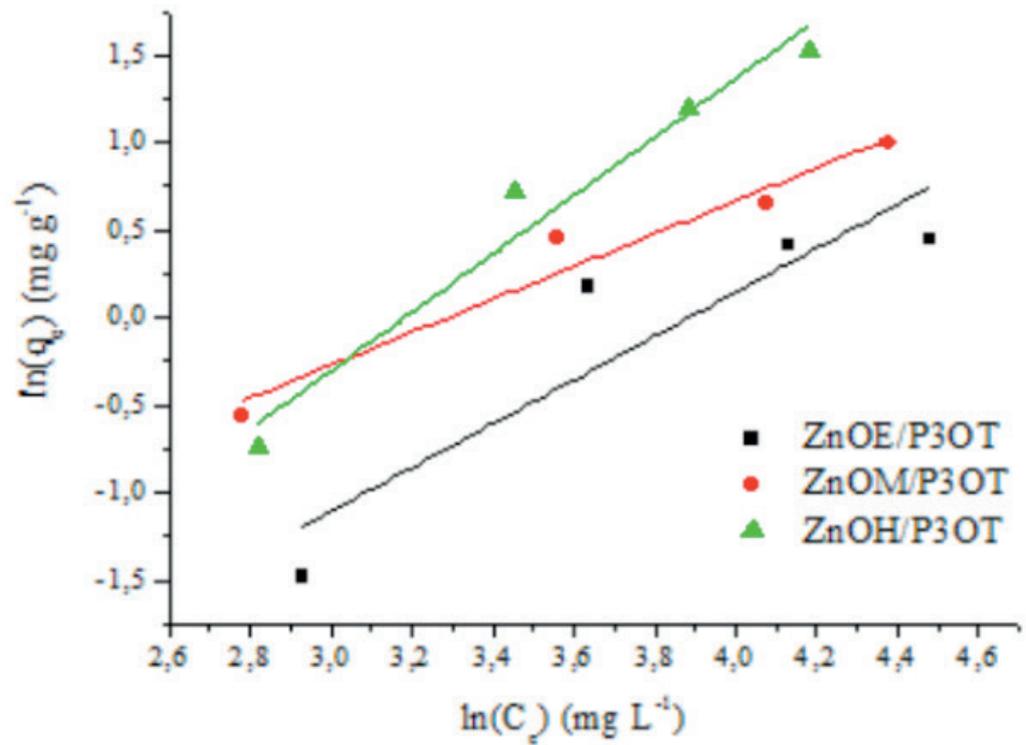
Para as três concentrações de Zn(NO₃)₂: 0,05, 0,10 e 0,15 mol L⁻¹, as morfologias obtidas na síntese foram em formato de esferas (ZnOE), sem morfologia definida (ZnOM) e de prisma-hexagonal (ZnOH) respectivamente. Essa variação das morfologias ocorre devido a concentração do precursor Zn(NO₃)₂ (AROGUZ, 2008; MINCEA, 2013). Após a deposição e temperatura de 450 °C, para eliminar os compostos orgânicos adicionados na pasta, os filmes mantiveram as morfologias de suas partículas.

Os resultados experimentais de adsorção podem ser expressos por uma isoterma de adsorção no equilíbrio podendo descrever o caráter desse processo. Para os sistemas estudados: ZnOE/P3OT, ZnOM/P3OT e ZnOH/P3OT, o melhor ajuste do modelo de isoterma no equilíbrio foi determinado pelo coeficiente de correlação linear (R²) (FIL, 2014).

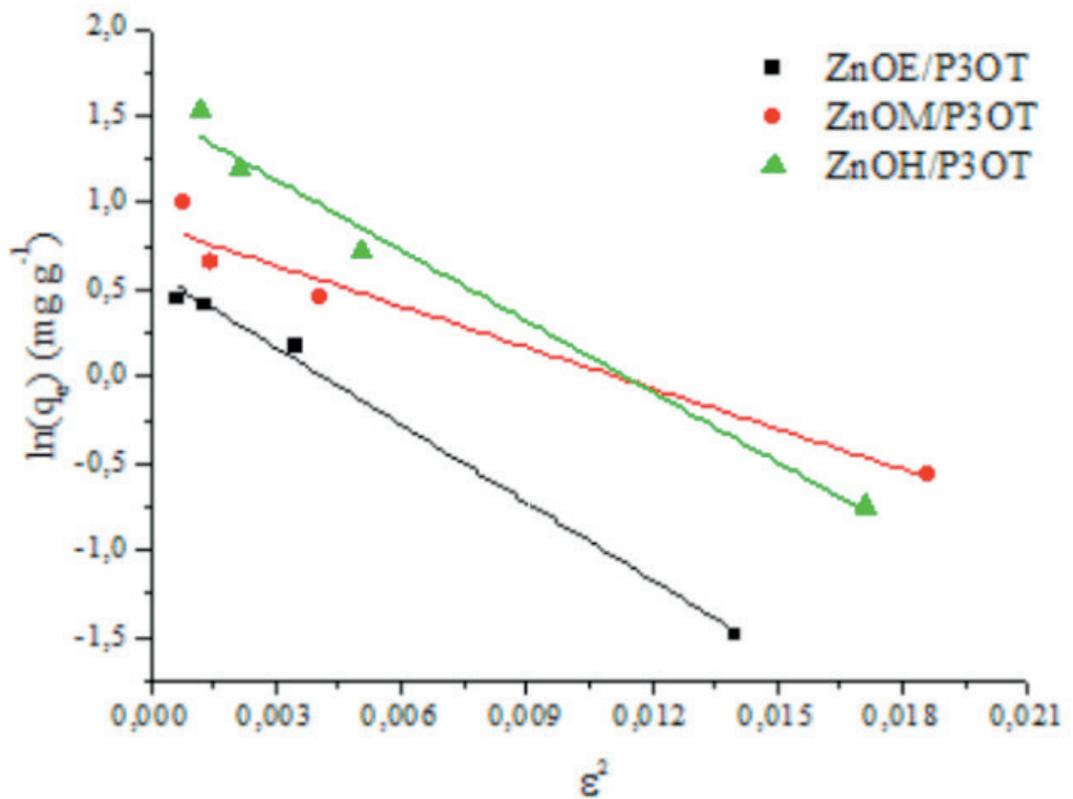
As curvas para os modelos de isoterma empregados nos sistemas: ZnOE/P3OT, ZnOM/P3OT e ZnOH/P3OT são apresentadas nas Figuras 1 A-C.



(A)



(B)



(C)

Figura 1. Ajuste dos modelos lineares de isoterma para (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Dubinin-Radushkevich, para os sistemas ZnOE/P3OT, ZnOM/P3OT e ZnOE/P3OT.

Na Tabela 2, são apresentados os valores dos coeficientes de correlação e os parâmetros das Equações dos modelos utilizados para os sistemas com o P3OT.

		ZnOE/P3OT	ZnOM/P3OT	ZnOH/P3OT
Langmuir	R ²	0,815	0,667	0,737
	K _l / 10 ⁻³ (L mg ⁻¹)	13,527	9,194	15,001
	q _m (mg g ⁻¹)	3,053	6,052	1,560
Freundlich	R ²	0,914	0,960	0,999
	K _f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	0,363	0,045	0,044
	n	3,001	1,070	0,902
D-R	R ²	0,995	0,958	0,969
	q _m (mg g ⁻¹)	1,834	2,392	2,578
	K _{dr} (kJ mol ⁻¹)	148,293	78,375	200,623

Tabela 2. Constantes dos modelos de isoterma para os sistemas ZnOE/P3OT, ZnOM/P3OT e ZnOH/P3OT.

Na Tabela 2, foi possível observar que os sistemas ZnOM/P3OT e ZnOH/P3OT apresentaram os maiores valores de R² para o modelo de isoterma de Freundlich, 0,960 e 0,999 respectivamente, indicando que os sistemas foram considerados não ideais, onde o ZnO apresentou superfície heterogênea e que a adsorção do P3OT foi em multicamada ocorrendo uma adsorção física favorável (MINCEA, 2013).

As K_f encontradas para o modelo nos sistemas foram K_f (ZnOM/P3OT) = 0,045 mg^{1-1/n} L^{1/n} g⁻¹ e K_f (ZnOH/P3OT) = 0,044 mg^{1-1/n} L^{1/n} g⁻¹ (Tabela 2), mostrando que ocorre uma pequena adsorção do P3OT para as duas morfologias de ZnO e os valores de n (1,070 e 0,902) indicam que o P3OT possui uma adsorção levemente favorável nos filmes de ZnOM e ZnOH (MINCEA, 2013).

O sistema ZnOE/P3OT apresentou valor de R² = 0,995 para o modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich. O modelo D-R é aplicado para distinguir se o processo de adsorção tem natureza física ou química. A isoterma é similar ao modelo de Langmuir, mas não assume superfície homogênea ou energia potencial constante. Na isoterma de Dubinin-Radushkevich, a constante K_{dr} está relacionada à energia média de sorção (E) através da Equação: (FÁVERE, 2010).

A energia média de sorção é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. O valor de E pode ser aplicado para determinar se a adsorção ocorre como um mecanismo de adsorção química ou física. Quando E situa-se entre 8 e 16 kJ mol⁻¹ a adsorção é um processo químico e quando E < 8 kJ mol⁻¹ esse processo é físico (MACIEL, 2013), portanto pode-se considerar que devido ao valor de E (ZnOE/P3OT) = 0,058 kJ mol⁻¹, o sistema apresentou mecanismo de adsorção física.

Os modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador dos processos de adsorção. Os empregados com maior frequência são os

de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. Quando o mecanismo do processo de adsorção definitivo não pode ser obtido por esses dois modelos, o modelo da difusão intrapartícula de Weber e Morris pode ser empregado (SAMADI, 2015).

A curva do modelo de difusão intrapartícula para o P3OT está apresentada na Figura 2.

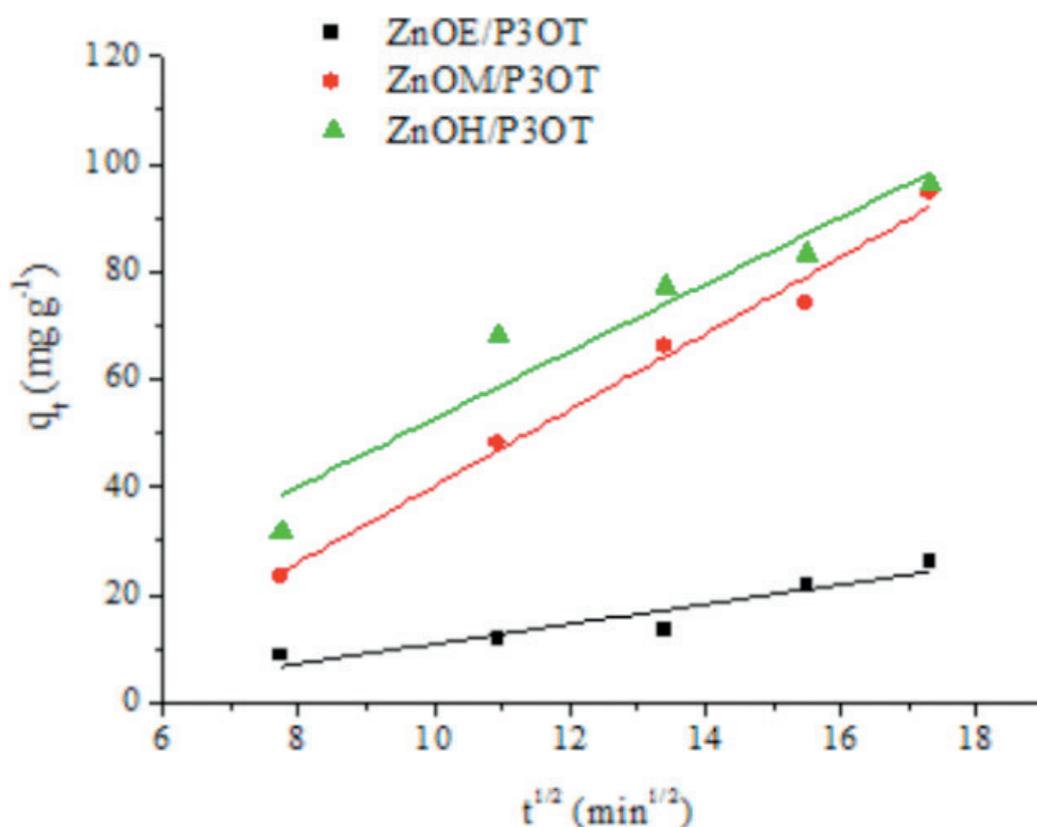


Figura 2. Modelo cinético de difusão intrapartícula da adsorção de P3OT nas morfologias: esférica (ZnOE), sem morfologia (ZnOM) e prisma-hexagonal (ZnOH).

O modelo cinético de difusão intrapartícula W-M apresentou a melhor correlação dos dados experimentais, com valores de $R^2 = 0,935$; $0,987$ e $0,930$ para os sistemas ZnOE/P3OT, ZnOM/P3OT e ZnOH/P3OT respectivamente, indicando que o P3OT foi conduzido da solução para o ZnO através do transporte intrapartícula (NASCIMENTO, 2014).

Na Tabela 2 estão apresentados os parâmetros cinéticos para o modelo W-M.

		ZnOE/P3OT	ZnOM/P3OT	ZnOH/P3OT
	R^2	0,935	0,987	0,930
Difusão intrapartícula W-M	k_d ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$)	1,830	7,090	6,250
	C (mg g^{-1})	7,410	30,81	9,938

Tabela 2. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de P3OT nas morfologias: esférica (ZnOE), sem morfologia (ZnOM) e prisma-hexagonal (ZnOH).

O modelo W-M apresentou valores de $k_d = 1,830; 7,090$ e $6,250 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ para os sistemas ZnOE/P3OT, ZnOM/P3OT e ZnOH/P3OT respectivamente, apresentando um maior valor para ZnOM/P3OT, mostrando um aumento na difusão nesse sistema comparado com os outros. Os valores de $C_{(ZnOE/P3OT)} = 7,410 \text{ mg g}^{-1}$; $C_{(ZnOM/P3OT)} = 30,81 \text{ mg g}^{-1}$ e $C_{(ZnOH/P3OT)} = 9,938 \text{ mg g}^{-1}$ foram diferentes de zero, mostrando que as retas q_t versus $t^{1/2}$ não passaram pela origem para os três sistemas em estudo (Figura 2). Assim foi possível observar que ocorreu um mecanismo complexo de adsorção superficial e transferência intrapartícula difusional e no processo de transferência de massa, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (NASCIMENTO, 2014).

4 | CONCLUSÕES

Para os 3 sistemas: ZnOE/P3OT, ZnOM/P3OT e ZnOE/P3OT foi possível verificar que a superfície do ZnO foi heterogênea, a adsorção do P3OT em multicamadas e o mecanismo de adsorção físico.

No estudo cinético da adsorção, os sistemas apresentaram cinética de difusão intrapartícula W-M, onde o P3OT foi conduzido da solução para o ZnO através da adsorção superficial e transferência intrapartícula difusional.

A capacidade de adsorção do P3OT no ZnO com morfologia não definida pode acarretar em uma melhora nas propriedades da interface da célula solar.

REFERÊNCIAS

- AROGUZ, J. GULEN, R. H. EVERS, **Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment**. *Bioresour. Technol.*, v. 99, p. 1503, 2008.
- BENTO; E. C. R. MAIA, P. R. P. RODRIGUES; G. J. MOORE; G. LOUARN; H. SANTANA, **Poly (3-Alkylthiophenes) and Polydiphenylamine Copolymers: A Comparative Study Using Electrochemical Impedance Spectroscopy**, *Journal of Materials Science: Materials In Electronics*, v. 12, p. 4732-4738, 2013.
- FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S., **Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa**, *Química Nova*, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, 2010.
- FIL; M. T. YILMAZ; S. BAYAR; M. T. ELKOCA, **Investigation of adsorption of the dyestuff astrazon red violet 3rn (basic violet 16) on montmorillonite clay**, *Brazilian Journal of chemical Engineering*, v. 31, p. 171-182, 2014.
- GIANNOULI; F. SPILIOPOULOU; **Effects of the morphology of nanostructured ZnO films on the efficiency of dye-sensitized solar cells**, *Renewable Energy*, v. 41, p. 115- 122, 2012.
- HASSAN; M. R. HASHIM; Y. AL-DOURI, **Morphology and optical investigations of ZnO pyramids and nanoflakes for optoelectronic applications**, *Optic – International Journal For Light And Electron Optics*, v. 125, n. 11, p. 2560-2564, 2014.

MACIEL, G. M.; SOUZA, C. G. M.; ARAUJO, C. A. V.; BONA, E.; HAMINIUK, C. W. I.; CASTOLDI, R.; BRACHT, A.; PERALTA, R. M. **Biosorption of herbicide picloram from aqueous solutions by live and heat-treated biomasses of *Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst and *Trametes* sp.** Chemical Engineering Journal, v. 215–216, p. 331–338, 2013.

MAYRINCK; E. RAPHAEL; J. L. FERRARI; M. A. SCHIAVON; **Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado**; Revista Virtual De Química, v. 6, p. 1185-1204, 2014.

MINCEA, V. PATRULEA, A. NEGRULESCU, R. SZABO, V. OSTAFE, **Adsorption of three commercial dyes onto chitosan beads using spectrophotometric determination and a multivariate calibration method**, Journal of Water Resource and Protection, v. 5, p. 446-457, 2013.

NAKADE, M. MATSUDA, S. KAMBE, Y. SAITO, T. KITAMURA, T. SAKATA, Y. WADA, H. MORI, S. YANAGIDA, **Dependence Of TiO_2 nanoparticle preparation methods and annealing temperature on the efficiency of dye-sensitized solar cells**, Journal of Physics Chemistry. B. v. 106, p. 10004–10010, 2002.

NASCIMENTO, A. C. A. LIMA, C. B. VIDAL, D. Q. MELO, G. S. C. RAULINO, **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**, Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, 256 p.

SAMADI, R. HASANZADEH; **Adsorption isotherms, kinetic and desorption on removal os toxic metal ions from aqueous solutions by polymeric adsorbent**, Journal of applied polymer science, v. 132, n. 11, p. 41642-41655, 2015.

SEOW, A. S. WONG, V. THAVASI, R. JOSE, S. RAMAKRISHNA, G. W. HO, **Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells**, Nanotechnology, v. 20, p. 45604, 2009.

SOBRE A ORGANIZADORA:

Marcia Regina Werner Schneider Abdala: Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Possui experiência na área de Educação a mais de 06 anos, atuando na área de gestão acadêmica como coordenadora de curso de Engenharia e Tecnologia. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se a atuação como professora de ensino superior atuando em várias áreas de graduações; professora de pós-graduação *lato sensu*; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Atuou como inspetora de Aviação Civil, nas áreas de infraestrutura aeroportuária e segurança operacional em uma instituição federal.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-85107-64-2

