

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO E
PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO REFORÇADOS
COM FIBRAS SILEXIL, EM COMPARAÇÃO COM
OUTRAS FIBRAS/CARGAS COMERCIALMENTE
UTILIZADAS

Autor: Manoel Robério Ferreira Fernandes
Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Co-orientador: Prof. Sérgio Luiz Cabral da Silva

Setembro/2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Manoel Robério Ferreira Fernandes

AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS
DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO REFORÇADOS COM FIBRAS
SILEXIL, EM COMPARAÇÃO COM OUTRAS FIBRAS/CARGAS
COMERCIALMENTE UTILIZADAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da
Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Co-orientador: Prof. Sérgio Luiz Cabral da Silva

Banca Examinadora:

Prof. Rodrigo Oréfice, Ph.D, – UFMG – Orientador

Prof. Sérgio Luiz Cabral da Silva , Dr. – UFMG – Examinador Interno

Luiz Rodolfo M.Bitencourt, Dr. – Centro Pesquisas Magnesita S/A - Examinador
Externo

Escola de Engenharia da UFMG

Belo Horizonte

2004

À minhas queridas Cássia, Bárbara, Amanda e Maria Eduarda pelo amor, carinho e compreensão pela ausência nos momentos de dedicação aos estudos.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho, e em particular:

Clemenceau Chiabi Saliba Júnior

Fábio Vieira Filho

Luiz Carlos Diniz

Luiz Rodolfo M. Bitencourt

Mateus Vargas Garzon

Walter Toledo Schneider

Carlos Afonso Moreira

A dedicação dos meus mestres que tanto me incentivaram e inspiraram nesta nova etapa de vida:

Herman Mansur

Paulo Roberto Brandão

Rodrigo Lambert Oréfice

Sérgio Luiz Cabral da Silva

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	8
2.1. Objetivos Específicos	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1 - Poliuretanos.....	9
3.2 - Compósitos.....	10
3.2.1 - Compósitos particulados.....	12
3.2.2 - Compósitos com fibras	12
3.2.3 - Compósitos laminados	13
3.3 - Tipos de Agentes de Reforço Estudados.....	14
3.3.1 - Silexil - Micro Fibras de Sílica Amorfa	14
3.3.2 - Fibras de Vidro.....	15
3.3.3 - Fibras Lapinus	18
3.3.4 - Wollastonita	20
3.3.5 - Talco	21
3.4 - Fundamentos de Reforço Mecânico de Termoplásticos	23
3.5 - Propriedades Mecânicas	26
3.5.1 - Microdureza de fibras.....	28

3.5.2 - Densidade.....	29
3.5.3 - Ensaio de Tração	30
3.5.4 - Fatores que afetam propriedades mecânicas dos polímeros.....	35
3.6 - Caracterização de Polímeros	41
3.6.1 - Infravermelho (IV)	41
3.6.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
3.6.3 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	44
3.6.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	46
4.1 - Obtenção das Matérias-Primas	46
4.2 - Preparação dos Corpos-de-Prova	46
4.2.1 - Processo de Mistura e Prensagem.....	47
4.2.2 - Processo de Moldagem por Injeção.....	53
4.3 - Métodos de Caracterização e Avaliação de Propriedades	53
4.3.1 - Análise da morfologia das fibras e compósitos por microscopia.....	53
4.3.2 - Testes Mecânicos de Tração	56
4.3.3 - Análise Termogravimétrica.....	57
4.3.4 - Densidade dos materiais estudados.....	58
4.3.5 - Análise por infravermelho.....	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 - Análise da morfologia das por micrografia.....	61
5.1.1 - Análise por microscopia óptica das fibras e cargas antes da incorporação no PU.....	61
5.1.2 - Microscopia óptica das fibras após processo de injeção..	71

5.1.3 - Microscopia óptica das fibras e cargas após processos de mistura e prensagem.....	79
5.1.4. Análise do efeito do processamento na morfologia das cargas e fibras.....	89
5.2 - Análise por microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	90
5.2.1 - Análise por MEV das fibras e cargas em seu estado comercial	90
5.2.2 – Análise da superfície de fratura dos compósitos de PU com fibras e cargas	92
5.3- Avaliação das Densidades das Fibras.....	96
5.3.1 - Densidade Relativa Volumétrica (via picnometria de água)	96
5.3.2 - Peso Específico (via picnometro de hélio)	97
5.3.3 - Densidade Aparente Solta (via picnometria de água)	98
5.4 - Avaliação espectroscópica por infravermelho (FTIR).....	98
5.4.1 – FTIR das fibras/cargas como recebidas	98
5.4.2 – Análise FTIR do efeito do processamento no PU	99
5.4.3 – Análise FTIR da incorporação de cargas/fibras no PU....	101
5.5 - Análise química pontual via EDX.....	105
5.6 - Análise termogravimétrica (TGA) das fibras e compósitos.....	106
5.7 - Resultados dos testes mecânicos de tração nos compósitos de PU estudados	107
6. CONCLUSÕES.....	116
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Participação dos materiais, em peso, nos veículos automotores da Renault - 1953 – 1990 (Arnold, 1989).	3
Figura 1.2.- Utilização de polímeros nos modelos Fiat (mercado italiano).	4
Figura 1.3 - Participação dos segmentos industriais no mercado de plásticos (www.basf.com, 1998).	4
Figura 3.1.- Influência de alguns parâmetros ligados ao desenvolvimento de compósitos na resistência do material.	25
Figura 3.2 – Propriedades mecânicas dos compósitos PU reforçados com fibras de vidro e silexil (Feiplar nov/2002).	30
Figura 3.3 - Comportamento mecânico sob tração de polímeros (A) frágeis, (B) dúcteis e (C) elastômeros (Callister,1997).	33
Figura 3.4 - Esquema representativo de uma curva tensão x deformação de um polímero dúctil (Askland, 1998).	33
Figura 3.5 - Variação do módulo de relaxação do poliestireno para diferentes estruturas poliméricas (Tobolsky, 1981).	38
Figura 3.6 - Representações esquemáticas dos tipos de deformação de polímeros com cadeias longas (Eisenstadt, 1971).	38
Figura 3.7 - Comportamento mecânico sob tração de amostras de PMMA submetido a diferentes temperaturas (Alfrey, 1948).	39
Figura 3.8 - Curvas de ensaio de tração até o limite de escoamento de amostras de resina epoxi submetidas ao teste de tração por diferentes velocidades de ensaio (Ishau, 1970).	40
Figura 4.1 – Amostras dos materiais utilizados.	47
Figura 4.2 - Misturador Thermo Haake.	48
Figura 4.3 – Prensa SAGEC capacidade 15 Ton.	49
Figura 4.4 – Gráfico Tempo em função da Temperatura e Torque da mistura de PU 2090.	50

Figura 4.5 - Torque versus tempo para a mistura PU 2090-silexil.	50
Figura 4.6 – Conjunto de formas para prensagem.	51
Figura 4.7 – Dispositivo para retirada de corpos de prova – ASTM D638.	52
Figura 4.8 – Placa prensada após retirada dos corpos de prova.	52
Figura 4.9 – Microscópio Óptico LEICA 600.	54
Figura 4.10 – Microscópio Eletrônico de Varredura.	55
Figura 4.11 - Máquina de tração modelo EMIC .	57
Figura 4.12 - Monitoramento de ensaios mecânicos	57
Figura 4.13 - Equipamento LECO TGA 601	58
Figura 4.14 - Equipamento Stereopycnometer para determinação peso específico.	59
Figura 4.15 - Equipamento para FTIR modelo Perkim-Elmer (Paragon 1000).	60
Figura 5.1 – Silexil natural aumento 5x (a) , 10x (b) e 20x (c).	61
Figura 5.2 - (A) Comprimento e (B) razão de forma das fibras Silexil.	62
Figura 5.3 – Fibras de Vidro natural aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	63
Figura 5.4 - (A) Comprimento e (B) razão de forma das fibras de vidro.	64
Figura 5.5 – Fibras Lapinus natural aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	65
Figura 5.6 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das fibras Lapinus.	66
Figura 5.7 – Wollastonita em sua forma comercial aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	67
Figura 5.8 – (A) Comprimento e (B) razão de forma da wollastonita.	68
Figura 5.9 – Talco em sua forma comercial aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	69
Figura 5.10 – (A) Comprimento e (B) razão de forma do talco.	70
Figura 5.11 – Fibras Silexil após injeção: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	71
Figura 5.12 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das fibras Silexil após injeção.	72
Figura 5.13 – Fibras de vidro após injeção: aumento 5x (a), 10x (b) e	73

20x (c).	
Figura 5.14 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das fibras de vidro após injeção.	74
Figura 5.15 – Wollastonita após injeção: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	75
Figura 5.16 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das partículas de wollastonita após injeção.	76
Figura 5.17 – Talco após injeção: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	77
Figura 5.18 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das partículas de talco após injeção.	78
Figura 5.19 – Fibras Silexil após mistura e prensagem: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	79
Figura 5.20 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das Fibras Silexil após mistura e prensagem.	80
Figura 5.21 – Fibras de vidro após mistura e prensagem: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	81
Figura 5.22 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das Fibras de vidro após mistura e prensagem.	82
Figura 5.23 – Fibras Lapinus após mistura e prensagem: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	83
Figura 5.24 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das Fibras Lapinus após mistura e prensagem.	84
Figura 5.25 – Partículas de wollastonita após mistura e prensagem: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	85
Figura 5.26 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das partículas de wollastonita após mistura e prensagem.	86
Figura 5.27 – Partículas de talco após mistura e prensagem: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).	87
Figura 5.28 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das partículas de talco após mistura e prensagem.	88
Figura 5.29 - Efeito do comprimento da fibra na resistência mecânica de polímeros (efeito geral).	90

Figura 5.30 - (a) Fibras Silexil e (b) Fibras de vidro analisadas por MEV como recebidas (aumento 1500 X).	91
Figura 5.31 - (a) Fibras Lapinus, (b) Wollastonita e (c) Talco analisadas por MEV como recebidas (aumento 500 X).	91
Figuras 5.32 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 1000X), de amostras de PU com fibras de Silexil após processos de injeção (a) e mistura/prensagem (b).	93
Figuras 5.33 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 500X), de amostras de PU com fibras de vidro após processos de injeção (a) e mistura/prensagem (b).	94
Figuras 5.34 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 500X), de amostras de PU com fibras Lapinus após processos de mistura/prensagem.	94
Figuras 5.35 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 500X), de amostras de PU com Talco após processos de injeção (a) e mistura/prensagem (b).	95
Figuras 5.36 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 500X), de amostras de PU com wollastonita após processos de injeção (a) e mistura/prensagem (b).	95
Figuras 5.37 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 500X), de amostras de PU puro após processos de injeção (a) e mistura/prensagem (b).	96
Figura 5.38 – Espectros de FTIR das fibras/cargas estudadas.	99
Figura 5.39 – Espectros de FTIR para PU 2090 com diferentes tempos de mistura.	100
Figura 5.40 – Espectros FTIR para PU 2090, Silexil e do Compósito PU/Silexil.	101
Figura 5.41 – Espectros FTIR do compósito PU2090/Silexil, produzidos sob diferentes tempos de mistura.	102
Figura 5.42 - Espectros FTIR PU 2090, Wollastonita e do compósito PU Wollastonita.	103
Figura 5.43 - Espectros FTIR do PU 2090, Talco e do compósito	104

PU/Talco.	
Figura 5.44 – Espectros FTIR PU2090, FV e do compósito PU2090/FV.	104
Figura 5.45 – Espectro FTIR PU 2090, Lapinus e do compósito PU/Lapinus.	105
Figura 5.46 – Análise química das fibras Silexil - método EDS.	106
Figura 5.47 - Curvas tensão-deformação para compósitos de PU processados por mistura/prensagem à 190°C e longos tempos de mistura.	109
Figura 5.48 – Porção inicial das curvas tensão-deformação da Figura 5.47 para compósitos de PU processados por mistura/prensagem à 190°C e longos tempos de mistura.	110
Figura 5.49 – Efeito das condições de processamento nas curvas tensão deformação para o PU 2090 (puro).	111
Figura 5.50 - Influência do processo nas propriedades do compósito PU/Silexil.	113
Figura 5.51 - PU e PU puro reforçado com fibra de vidro e silexil nas condições otimizadas	114
Figura 5.52 - Curvas tensão-deformação para compósitos injetados.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Materiais em um automóvel típico norte americano (em Libras)[www.metalstatistcs.com , 2002]	2
Tabela 3.1 – Comparativo de propriedades entre polímeros termoplásticos e termorrígidos	11
Tabela 3.2 – Composição química típica de fibras de vidro comerciais	16
Tabela 4.1 - Composições a serem estudadas.	49
Tabela 5.1 – Tamanho das fibras Silexil em sua forma natural	61
Tabela 5.2 – Tamanho das Fibras de Vidro em sua forma natural.	63
Tabela 5.3 – Tamanho das fibras Lapinus em sua forma comercial	65
Tabela 5.4 – Tamanho Wollastonita em sua forma comercial	67
Tabela 5.5 – Talco em sua forma comercial	69
Tabela 5.6 – Silexil após injeção.	71
Tabela 5.7 – Fibras de Vidro após injeção.	73
Tabela 5.8 – Wollastonita após injeção.	75
Tabela 5.9 – Tamanho das partículas de talco após Injeção.	77
Tabela 5.10 – Tamanho das fibras Silexil após mistura e prensagem.	79
Tabela 5.11 – Tamanho das fibras de vidro após mistura e prensagem.	81
Tabela 5.12 – Tamanho das fibras Lapinus após mistura e prensagem.	83
Tabela 5.13 – Tamanho das partículas de wollastonita após mistura e prensagem.	85
Tabela 5.14 – Tamanho das partículas de talco após mistura e prensagem.	87
Tabela 5.15 – Redução do tamanho das partículas após processamento.	89
Tabela 5.16 – Densidades volumétricas.	96
Tabela 5.17 – Pesos específicos.	97
Tabela 5.18 – Densidades aparente solta.	98
Tabela 5.19 – Perda de peso após finalização do ensaio de TGA(900°C)	107
Tabela 5.20 – Propriedades mecânicas de compósitos de PU processados por mistura/prensagem à 190°C e longos tempos de mistura.	109
Tabela 5.21 – ANOVA para a variável Tensão.	112
Tabela 5.22 – ANOVA para a variável Módulo de Elasticidade.	112

LISTA DE ABREVIATURAS

FV – Fibra de Vidro

PU – Poliuretano

PP – Polipropileno

σ – Tensão (MPa)

ε – deformação (%)

E – módulo de elasticidade (MPa)

Tg – Temperatura de transição vítrea (°C)

Tm – Temperatura de fusão cristalina (°C)

Tc – temperatura de cristalização (°C)

δ – Parâmetro de Solubilidade [(cal/cm³)^{1/2}]

ΔS – Variação de Entropia (kJ/°C.mol)

ΔG – Variação na Energia Livre de Gibbs (kJ/mol)

ΔE – Variação da energia interna (kJ/mol)

ΔH – Variação da Entalpia (kJ/mol)

ν – Frequência (Hz)

ν_1 – fração volumétrica do solvente

ν_2 – fração volumétrica do polímero

h – constante de Planck (6,626 x 10⁻³⁴ J.s)

IV – Infravermelho

TGA – Análise Termogravimétrica

RA – Razão de Forma (Razão de Aspecto)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

RESUMO

A introdução de fibras/cargas minerais tem a finalidade de reforçar polímeros e tem gerado materiais mais apropriados, em termos de propriedades e peso, para aplicações automobilísticas, entre outras.

Neste trabalho foi estudada a possibilidade da utilização da nova fibra curta Silexil como agente reforçante para poliuretano (PU). Para tanto foi estudado comparativamente o comportamento do Silexil e de outras cargas/fibras usualmente utilizadas como reforço polimérico em uma matriz de poliuretano, como: fibras de vidro, fibras Lapinus, wollastonita e talco.

Estas fibras curtas foram incorporadas em uma matriz de poliuretano na proporção de 17% em massa (usualmente utilizada pelos fabricantes de peças em PU) por duas rotas diferentes: (1) processos de mistura/prensagem e (2) injeção.

Os resultados obtidos mostraram que as fibras Silexil são menos densas que as outras cargas/fibras. Além disso, as fibras Silexil apresentaram tamanhos próximos ao das fibras de vidro moídas. Observou-se que as fibras usadas tiveram grande redução de comprimento durante a incorporação ao PU. Condições mais agressivas de processamento, como temperaturas e tempos mais elevadas, levaram a processos de degradação do PU, como notado por espectroscopia de infravermelho.

As propriedades mecânicas dos compósitos produzidos mostraram que as fibras testadas são viáveis de serem usadas como agente de reforço em matrizes poliméricas. No entanto, a eficiência de reforço não foi elevada devido a fatores como: fraca adesão interfacial; degradação das fibras e do polímero durante processamento.

ABSTRACT

The introduction of fibers/fillers in polymers is a common strategy to produce material with enhanced properties and low densities for applications such as in the automobile industry.

In this work, a novel kind of an inorganic short fiber (Silexil), obtained from mineral resources, was characterized and applied as a reinforcing agent in thermoplastic polyurethane (PU). The processing and properties of PU composites having Silexil as reinforcing agent were compared with composites produced by using other fibers/fillers, such as: glass fibers, Lapinus fibers, wollastonite and talc.

These fibers/fillers were incorporated into PU using two different routes: (1) mixing/pressing and (2) injection molding.

Results showed that Silexil fibers have lower densities than other tested fibers/fillers. Silexil fibers have also similar lengths when compared to milled glass fibers. All fibers had their lengths reduced during the polymer processing operations. More aggressive processing conditions, such as longer times and higher temperatures of mixing, led to PU degradation, as observed by infrared spectroscopy.

Mechanical properties of the composites showed that Silexil fibers can be used as reinforcing agents for composites. Higher levels of reinforcement were not observed due to the following factors: degradation of fibers and PU during the process and low adhesion between fibers/fillers and polymer.

1. INTRODUÇÃO

O mercado de polímeros tem crescido significativamente nos últimos 20/30 anos, nos mais diversificados segmentos (indústria automobilística; espumas industriais; artefatos domésticos; solados de calçados) bem como a procura por materiais que podem conferir aos mesmos, propriedades mecânicas mais elevadas. www.basf.com, 1998].

A indústria automobilística é um dos maiores setores da economia dos principais países industrializados e de terceiro mundo. A montagem de veículos de passageiros, juntamente com caminhões, ônibus, e veículos especiais, se constitui um mercado importante para alguns dos materiais de maior consumo, tais como: metais, vidro e polímeros [KOO et al, 1998].

Apesar do uso elevado e crescente destes materiais, os automóveis ainda são feitos principalmente de aço. No ano 2000, 54% do peso médio de um carro era de aço. Durante a última década, foi efetuado um esforço de engenharia caro e demorado para reduzir peso dos veículos. Este feito proporcionou várias iniciativas de estudo de materiais alternativos.

Por deixar o automóvel mais leve facilitando a modelagem de peças e possuir custo de aplicação 40% menor que o do aço e de outros metais, o plástico ainda tem terreno a ganhar na indústria automobilística nacional. Na Europa e Estados Unidos, de todos os itens que compõe o automóvel, 22% são de plástico. No Brasil, a fatia do plástico fica entre 12% e 15%, segundo o Instituto Nacional do Plástico (INP).[Gazeta Mercantil,06/03/2002].

Entre as várias peças de metal e aço que compõem um veículo, as primeiras a serem substituídas por material plástico foram a tampa do tanque de combustível e as maçanetas das portas. Hoje, além do painel de instrumentos e da tampa que protege o carter, até o pára-choques e tanque de combustível dos caminhões, que há quatro anos eram de aço, já usam material plástico. Um dos exemplos é o novo caminhão da série 4 da Scania, lançado no Brasil em

1998, que teve um aumento no conteúdo de resina termoplástica de 65 para 130 quilos.[Gazeta Mercantil, 06/03/2002]

Nos dias de hoje, são fabricados em torno de 16 milhões de veículos leves por ano nos Estados Unidos, onde as fábricas de automóveis norte-americanas usam 15,1 milhões de toneladas de aço, três milhões de toneladas de ferro fundido, 2,1 milhões de toneladas de alumínio, 2,1 milhões de toneladas de plásticos e 368,000 toneladas de cobre e bronze, entre outros [www.metalstatistics.com, 2002].

Pode-se observar a evolução de consumo de alguns materiais utilizados em um automóvel típico norte americano nos últimos anos, conforme Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Materiais em um automóvel típico norte americano (em kg)

[www.metalstatistcs.com, 2002]

Material	2000	1999	1998	1997
Chapas de Aço Comum	1.373,0	1.399,0	1.408,5	1.411,0
Outros Aços	22,5	25,0	33,5	36,0
Ferro Fundido	352,5	358,5	359,0	378,0
Plásticos e Compósitos Plásticos	248,5	245,0	243,5	242,0
Borrachas	144,0	141,0	139,5	138,5

As Figuras 1.1 e 1.2 mostram a participação dos materiais, em peso, nos veículos automotores da Renault de 1953 a 1990 [Arnold, 1989] e a evolução da utilização de polímeros nos modelos Fiat (dados do mercado italiano), [Júnior C C S, 2003].

Para substituir peças de aço, os polímeros tradicionalmente utilizados na indústria automobilística são os plásticos de engenharia. Estes plásticos,

diferentemente de outras aplicações, devem suportar grandes solicitações físicas e químicas. Devido a sua versatilidade e aumento do uso em automóveis, estes materiais têm grande importância na indústria mundial de plásticos [www.basf.com, 1998], como mostrado na Figura 1.3.

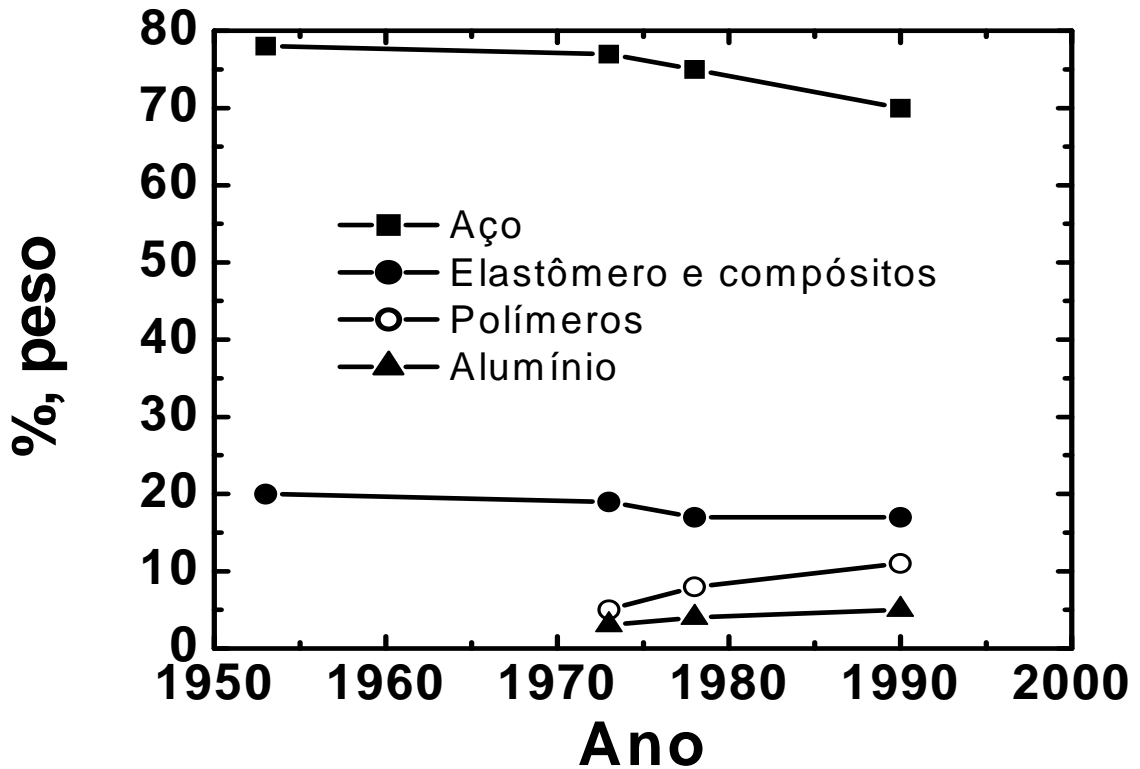


Figura 1.1 – Participação dos materiais, em peso, nos veículos automotores da Renault - 1953 – 1990 [Arnold, 1989].

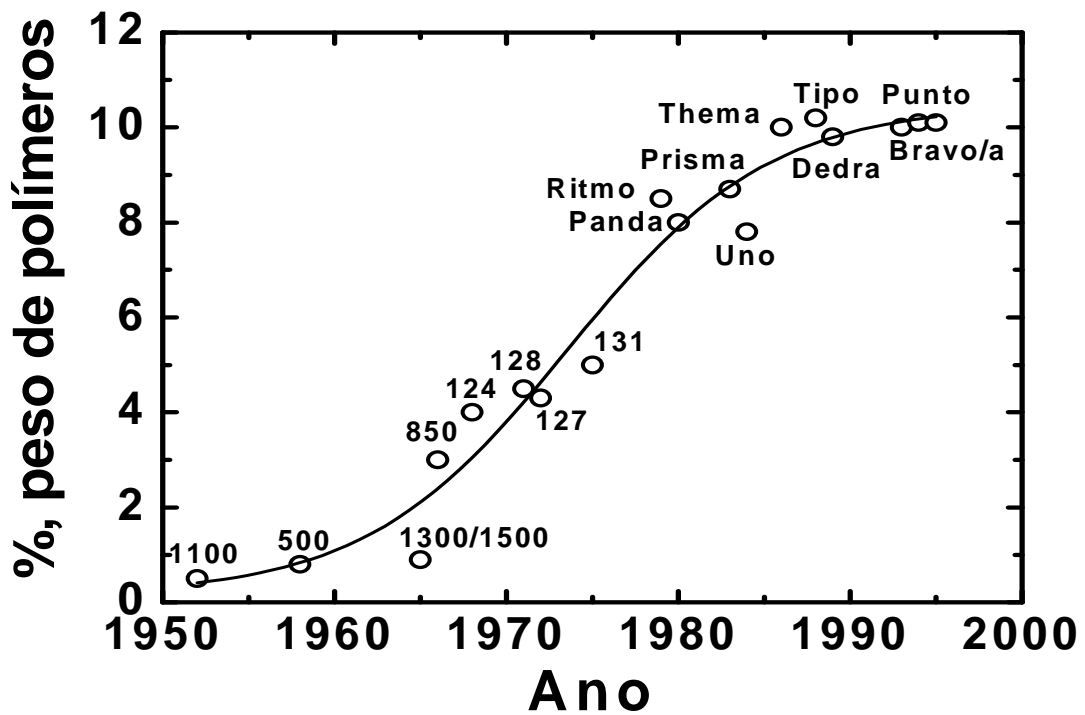


Figura 1.2 – Utilização de polímeros nos modelos Fiat (mercado italiano).

Plásticos por Indústria - 1998

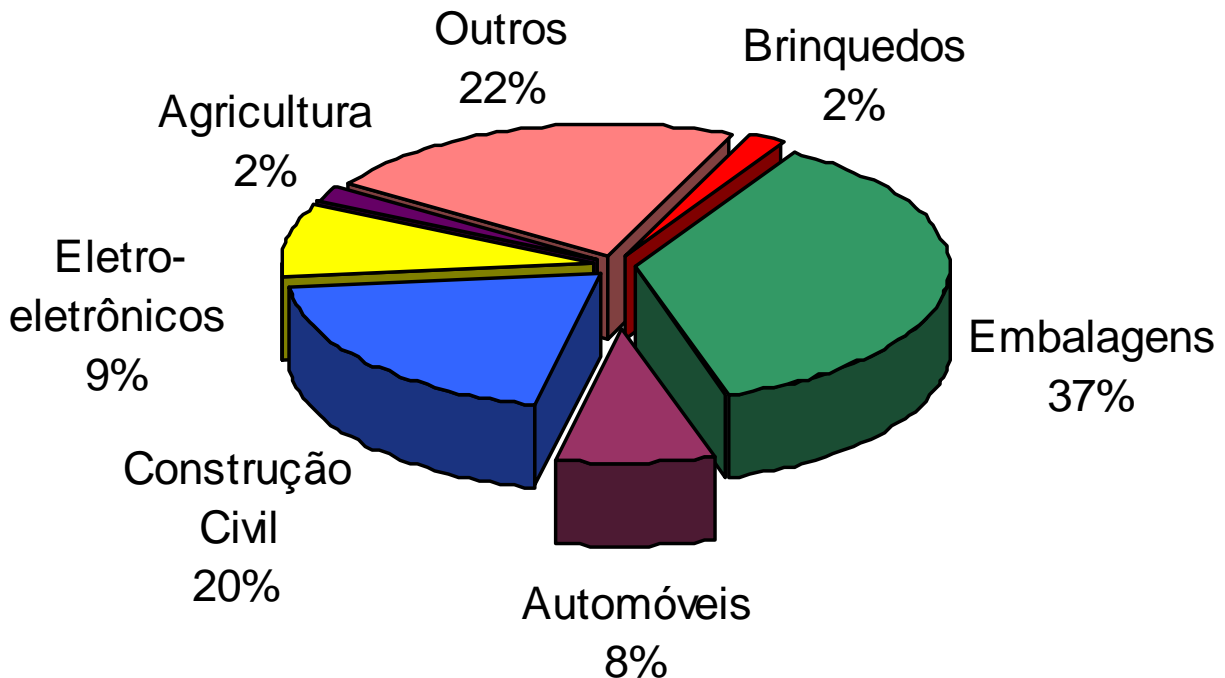


Figura 1.3 – Participação dos segmentos industriais no mercado de plásticos [www.basf.com, 1998].

Os fabricantes de automóveis estão sob pressão dos consumidores e agências de governo para produzir automóveis de melhor desempenho, mais fáceis de serem reciclados e consertados, menos poluentes e, evidentemente, mais baratos, confortáveis, duráveis, econômicos, sem manutenção e mais seguros. Desde 1993, muito se gastou em pesquisa para identificar e caracterizar materiais alternativos avançados para automóveis e que ainda proporcionassem economia de combustível, [Júnior C C S, 2003].

Existe uma tendência concreta do crescimento do uso do plástico na indústria de automóveis em função não só do avanço tecnológico na produção das resinas termoplásticas, mas também pela preocupação cada vez maior das montadoras da redução do peso dos veículos. Dessa forma, pode-se aumentar a capacidade de carga e ainda atender as exigências da norma ISO 14000 de proteção ao meio ambiente, que exige das fábricas mais peças recicláveis [Gazeta Mercantil, 06/03/2002].

Desde os anos 40, os elastômeros de PU estão disponíveis no mercado, são conhecidos comercialmente como plastiprene e são empregados como materiais de engenharia e reconhecidos pelas excelentes propriedades, como resistência mecânica, à abrasão, e a óleos, aliadas a alta resiliência. Devido a estas propriedades, são usados em aplicações nobres em automóveis como os pára-choques e os revestimentos das portas, volantes e painéis [Júnior C C S, 2003].

A introdução de fibras em plásticos vem se tornando uma prática cada vez mais comum, pois estas possuem potencialmente a capacidade de alterar significativamente as propriedades e o comportamento dos materiais nos quais são inseridas, tais como: aumento da dureza, da resistência mecânica, do módulo de elasticidade, da resistência ao impacto, precisão dimensional, sem se falar na possível redução do custo final do produto, [Júnior C C S, 2003].

Vários fatores associados à introdução de fibras são importantes na definição das propriedades finais dos compósitos, tais como: tipo de fibra, fração volumétrica, razão de forma, densidade, adesão interfacial, dentre outras [Oréfice, 2001].

O tamanho das fibras (associado diretamente à razão de forma) é, em especial, ligado ao ganho em propriedades. Fibras longas, em geral, proporcionam maiores ganhos em propriedades mecânicas, enquanto as fibras curtas, seguidas de particulados, acrescentam menores ganhos, já que as tensões-deformações de cisalhamento na região interfacial fibra/matriz são responsáveis pela transferência de tensões em compósitos [Oréfice, 2001 e Castellanos, 2001].

Apesar de mais eficientes, fibras longas apresentam o inconveniente de requererem tipos de processamento especiais que fogem da infra-estrutura tradicional relacionada com o processamento, por exemplo, de termoplásticos. Já fibras curtas são potencialmente mais facilmente adaptáveis aos diferentes tipos de processamentos de plásticos, como extrusão, injeção, etc. [Oréfice, 2001].

Uma série de materiais, como talco ou as fibras curtas de vidro, já vem sendo utilizada comercialmente, há décadas, em combinação com plásticos, visando melhorias de características mecânicas ou a redução de custo dos produtos. Dentre as microfibras podemos citar as fibras de vidro e outros minerais de forma natural acicular como a wollastonita, fibras lapinus e agora o siléxil [Oréfice, 2001 e Castellanos, 2001].

No entanto, a maioria destes materiais apresentam algumas desvantagens, tais como: são abrasivas para os equipamentos; possuem elevada densidade em comparação com outras fibras comerciais; são passíveis de degradação em ambientes úmidos; dependem de importação.

As fibras SILEXIL são originadas do minério espongilito e são obtidas através da extração e beneficiamento de minas nacionais, com baixo custo em relação às supracitadas, [Júnior C C S, 2003].

Existe a possibilidade de uso dessa nova fibra inorgânica natural como reforço em compósitos poliméricos em substituição à fibra de vidro, utilizada tradicionalmente. Por ser mais leve, este material, ainda em desenvolvimento, pode proporcionar, dentre outras vantagens a diminuição do peso das peças, tendo como consequência uma grande economia de polímero.

A partir do exposto acima, neste trabalho objetiva-se caracterizar e avaliar comparativamente às fibras convencionais e cargas, a nova fibra inorgânica natural de sílica amorfa - SILEXIL quanto à viabilidade de sua utilização como agente de reforço em poliuretanos termoplásticos.

As fibras Silexil foram introduzidas em uma matriz a base de poliuretano, na proporção de 17% em peso (usualmente utilizada pelos fabricantes de peças em PU para aplicações automobilísticas), a fim de verificar a influência desta adição nas propriedades mecânicas do sistema, em comparação com sistemas mais convencionais que usam fibras curtas de vidro, lapinus, wolastonita e talco, através da:

- Caracterização desta nova fibra por técnicas como fluorescência de raios-x, análise térmica, microscopia eletrônica e picnometria;
- Produção de compósitos em matrizes de PU utilizando tais fibras na mesma proporção em peso 17% p/p.
- Caracterização da estrutura dos compósitos através de técnicas de infravermelho, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e avaliação das suas propriedades mecânicas através de ensaios de tração.

As fibras serão utilizadas conforme comercializadas pelos fabricantes e não sofrerão nenhum tratamento superficial adicional visando melhorar a interação fibra/matriz polimérica.

2. OBJETIVOS

Testar a possibilidade da utilização das fibras curtas SILEXIL como carga reforçante em poliuretano termoplástico (PU).

2.1. Objetivos Específicos

Caracterizar, através de técnicas de picnometria a densidade relativa das fibras;

Produzir compósitos de poliuretano utilizando as fibras curtas SILEXIL e outras comercialmente utilizadas;

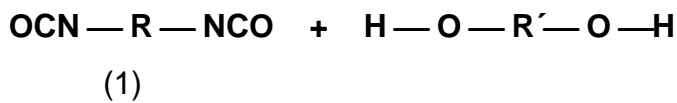
Caracterizar, através de técnicas de infravermelho e microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, a estrutura e a morfologia destes compósitos;

Avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos através de ensaios de tração.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Poliuretano

Os poliuretanos foram descobertos por Otto Bayer em 1937. O termo poliuretano (PU) é usualmente aplicado a polímeros que possuam grupos uretano formados tipicamente através de reação de um diisocianato com um diol:



Os poliuretanos possuem uma flexibilidade enorme quanto à escolha de seus reagentes básicos, o que permite obter uma grande variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, conferindo-lhes uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho. (ORÉFICE, R.L., 2001)

A polimerização é usualmente feita pela mistura de dois monômeros líquidos livres de solvente: um poliisocianato e uma mistura de materiais que reagem com os isocianatos. Essa última mistura contém catalisadores, surfactantes, retardadores de chama e outros aditivos usados na formulação. O tempo de polimerização (ou cura) depende da formulação, ficando entre 1,5 segundos e 5 minutos. Quanto mais rápida a polimerização, mais caro e complexo é o equipamento de transformação.

Há inúmeras reações químicas que podem dar origem aos poliuretanos. Isso gera uma grande variedade de produtos comerciais (pares resina + catalisador) para produzir poliuretano. Algumas das reações geram gás (CO₂, por exemplo), sendo adequadas para a produção de espumas de PU. Eventualmente pode ser incorporado um agente expensor à formulação, que se vaporiza em função do calor que a reação de polimerização provoca.

Os monômeros básicos usados na mistura que darão origem ao PU são três: poliisocianatos, extensores de cadeia (etileno glicol, butanodióis, glicerol) e

resinas para amaciamento (conhecidas como polióis). Os poliisocianatos combinam-se com os extensores de cadeia, formando a base rígida do polímero. A resina para amaciamento é a precursora da porção elastomérica do polímero. O nível deste monômero na composição do polímero determina seu grau de maciez/dureza, flexibilidade/rigidez que ele terá.

Como aditivos, podem ser usadas fibras para reforço; anti-oxidantes; surfactantes (para controlar tamanho da célula, resistência a verde); aditivos anti-chama; cargas (barita, argila); agentes de expansão (eventualmente água); catalisadores (para acelerar reações de polimerização e formação das ligações cruzadas); corantes; etc.

Os métodos de transformação podem ser: moldagem através de vazamento ("*casting*"), misturando-se os dois componentes e produzindo-se a polimerização (cura) dentro do molde (espumas inclusive); RIM - *reaction injection molding*; por *spray*, aspergindo-se os dois componentes sobre uma superfície (ex.: espumas rígidas no teto de automóveis); produção de espumas flexíveis, misturando-se continuamente os dois componentes numa esteira rolante; etc. (GORNI, A. A. 2001; KAPLAN, A., 1998). Há versões de poliuretano que podem ser processadas pelos métodos normais (principalmente injeção).

3.2 - Compósitos

A definição de compósitos é muito ampla, mas estes materiais podem ser considerados como um sistema constituído de materiais que têm suas propriedades drasticamente afetadas pela introdução de quantidades significantes de um segundo constituinte. O objetivo principal em se produzir compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único compósito com propriedades superiores às dos componentes unitários (ORÉFICE, R.L., 2001).

Os compósitos, em geral, são formados por uma matriz polimérica, agentes de enchimento (filler) e/ou agentes de reforço (fibras). A matriz polimérica atua no sentido de manter as fibras unidas e orientadas de acordo com as especificações do projeto, tendo a finalidade de proteger as fibras durante a manipulação e intemperismo. A matriz ainda necessariamente deve ser capaz de transferir tensões para os agentes de reforço.

Historicamente, matrizes poliméricas termorrígidas vêm sendo usadas na confecção de compósitos. Mais recentemente, termoplásticos vêm sendo cogitados para assumir a nova função de matriz para compósitos devido aos aspectos abaixo relacionados na Tabela 3.1 (ORÉFICE, R.L., 2001) a seguir:

Tabela 3.1 – Comparativo de propriedades entre polímeros termoplásticos e termorrígidos

Termoplásticos	Termorrígidos
Alta Tenacidade à Fratura	Baixa Tenacidade à Fratura
Reciclável	Não Reciclável
Tempo ilimitado de armazenamento	Curto Tempo de armazenamento
Alta Viscosidade	Baixa Viscosidade
Baixa resistência à solventes e à temperatura	Alta resistência à solventes e à temperatura
Baixa resistência à Fluência	Alta resistência à Fluência

Os compósitos com matriz polimérica podem ser classificados em termos da morfologia de seus agentes de reforço em: particulados, com fibras e laminados.

3.2.1 - Compósitos particulados

Compósitos particulados são compósitos resultantes da introdução de componentes que não apresentam uma razão entre sua maior e menor dimensão (Razão Aspecto ou Razão de Forma) pouco pronunciada (normalmente menor que 3).

Em matriz polimérica, estes agentes (partículas) são normalmente chamados de agentes de preenchimento ou fillers e são adicionados para ampliar a rigidez do material (módulo de elasticidade), reduzir custo e modificar propriedades térmicas e elétricas, entre outras.

3.2.2 - Compósitos com fibras

Compósito resultante da introdução de componentes que apresentam uma razão de forma maior que 3, podem ser divididos em compósitos com fibras descontínuas e contínuas.

Nos compósitos com fibras contínuas, as tensões aplicadas são preferencialmente suportadas pelas fibras, enquanto a matriz atua como agente de união destas e transferidor de tensões. Por outro lado, embora não sendo capazes de produzir níveis de reforço similares aos de fibras contínuas, compósitos com fibras descontínuas apresentam uma grande versatilidade de processamento (podem ser processados via injeção e extrusão) e oferecem a possibilidade de produção de materiais com propriedades isotrópicas.

Fibras são usadas como agente de reforço por possuírem resistências mecânicas elevadas em relação à matriz polimérica, e como agente sustentador de tensões que dissipa energia à frente das trincas, conferindo elevadas propriedades mecânicas aos compósitos. As fibras usualmente utilizadas em compósitos apresentam diâmetros entre 10 e 100 μ m.

Alguns aspectos importantes na decisão sobre a escolha de um ou outro tipo de fibra para definição das propriedades finais dos compósitos, são:

- Razão de Forma (Razão Aspecto)
- Densidade
- Módulo de Elasticidade
- Resistência à Temperatura
- Resistência à Fadiga
- Resistência Mecânica
- Tenacidade à Fratura
- Adesão interfacial
- Custo
- Resistência à Corrosão.

3.2.3 - Compósitos laminados

Compósitos laminados são compósitos formados através do empilhamento de várias finas camadas impregnadas com resina polimérica (chamadas lâminas). Estes materiais oferecem a oportunidade de terem suas propriedades modificadas através do empilhamento de lâminas com fibras orientadas em diferentes direções, o que permite confeccionar materiais com propriedades quase isotrópicas através da combinação de lâminas com fibras unidirecionais dispostas em orientações projetadas.

3.3 - Tipos de Agentes de Reforço Estudados

3.3.1 – SILEXIL- Micro Fibras de Sílica Amorfa

O Silexil consiste numa linha de produtos constituídos por microfibras de sílica amorfa (espongilito), de formatos cilíndricos, tubulares, transparentes, com ambas as extremidades afinadas.

O espongilito é uma rocha constituída por sedimentos inconsolidados, particularmente de espícolas silicosas de esponjas, associadas a uma

quantidade maior ou menor de carapaças de diatomáceas, grãos de areia, argila e matéria orgânica (SOUZA, 1988 e VOLKMER-RIBEIRO, 1996).

No Brasil são conhecidas ocorrências de depósitos espícolo-turfosos no fundo de lagoas e jazidas de espongilito em: Rio Grande do Norte, Ceará, Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e São Paulo.

Os depósitos de espongilito, no Brasil, apontam ser este um composto essencialmente constituído por opala - espícolas de sílica amorfa hidratada. A opala faz parte do grupo da sílica, com composição química $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. É amorfa, maciça, e se distingue das variedades criptocristalinas do quartzo por ser amorfa e possuir menor peso específico (ESPER, J.A.M.M, 2000 e SOUZA, 1988).

As microfibras de sílica amorfa, após beneficiamento, apresentam:

Dimensões médias de 10 μm de diâmetro;

Comprimento: 200 a 600 μm ;

Razão de Forma é da ordem de 25 vezes.

Apresentam densidade volumétrica de 1,8 g/cm^3 ;

Peso específico 2,14 g/cm^3 ;

Área superficial: 0,50/0,70 m^2/g ;

DAS: 0,35/0,40 g/cm^3 ;

DAC: 0,6/0,7 g/cm^3 ;

Cor é bege claro (folha de dados técnicos do fabricante).

Há registros da utilização industrial de depósitos de espongilitos (ABREU, 1973; SOUZA, 1998; VOLKMER RIBEIRO & MOTTA, 1995; VOLKMER RIBEIRO ET AL., 1996), durante décadas; contudo não é sabido de problemas de saúde ocupacional relacionados ao manuseio do mesmo, a não ser de coceiras ou irritações na pele.

Recentes estudos (CANSADO, 1996; MENDES ET AL, 2003) indicam para que a exposição ocupacional se torne efetivamente lesiva ao organismo do indivíduo, alguns fatores dependentes do agente são importantes:

- a) concentração do agente no ar;
- b) número de partículas em suspensão;
- c) teor do agente lesivo nas partículas;
- d) tamanho das partículas.

O tamanho das partículas é que define a chamada “fração respirável”.

Partículas do tamanho superior a 10 μ m de diâmetro depositam-se rapidamente e somente as menores que 5 μ m permanecem suspensas no ar.

As partículas maiores que 3 μ m geralmente ficam retidas nas vias aéreas superiores (nariz até brônquios) e as menores que 3 μ m podem alcançar os alvéolos.

3.3.2 - Fibras de Vidro

Fibras de vidro são encontradas habitualmente em duas composições diferentes, cujos componentes principais são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição química típica de fibras de vidro comerciais

Tipo “E”	Tipo “S”
SiO ₂ - 54,5%	SiO ₂ - 64,0%
Al ₂ O ₃ - 14,5%	Al ₂ O ₃ - 26,0%
CaO - 17,0%	MgO - 10,0%
B ₂ O ₃ - 8,5%	--

Nota-se que as fibras de vidro são silicatos com conteúdo de agentes modificadores (que são usados visando redução das temperaturas necessárias para se atingir viscosidades altas o suficiente para se produzir fibras).

As fibras do tipo “S” são mais resistentes ao contato com água por possuírem maiores conteúdos de sílica e alumina, mas possuem custos mais elevados (JÚNIOR, CCS,2003)

A produção das fibras de vidro envolve fusão dos reagentes (Fonte de borato - Borax, sílica volatilizada, caolim, dolomita, soda em pó) que em geral estão na forma de óxidos e carbonatos, esta fusão ocorre em temperaturas entre 1200 e 1400°C. Após a fusão é realizado o puxamento através de espineretes (orifícios com pequeno diâmetro) e posterior bobinamento e/ou corte (fibras) dependendo da aplicação do mercado.

Como vantagens das fibras de vidro incluem: procedimento de fabricação padronizado difundido, infra-estrutura para produção já amplamente implementada. Conferem ao compósito aumento da resistência mecânica, elevado valor de deformação na fratura, alta tenacidade à fratura, propriedades isotrópicas, baixo custo em relação ao polímero, entre outras, quando comparadas com outros tipos de fibras.

Fibras de vidro apresentam grupos químicos superficiais (hidroxilas) que permitem um acoplamento químico com a matriz polimérica e podem ser superficialmente modificadas por agentes de ligação visando reforçar a adesão entre as fases: matriz polimérica e fibras.

Entre as desvantagens das fibras de vidro, podem-se citar: baixo módulo de elasticidade (quando comparado com o de outras fibras), elevada sensibilidade à defeitos e manuseio, maior densidade (quando comparado com a de outras fibras), dentre outros e quando em contato com ambiente aquoso, apresentam degradação superficial representada pela lixiviação de seus componentes móveis (cálcio, magnésio, alumínio, etc).

As fibras para isolamento acústico e térmico são usadas em residências, comércio e indústrias; já as fibras de reforço são usadas em numerosos modelos de transporte (automotivos, marinhos, aeroespacial e ferrovias), eletrônicas (placas de circuito, surrounds para equipamentos de áudio), lâminas dos moinhos de vento, substituição do metal nas fibras de aço em reforços de concretos. (www.freedonia.com, 2002)

O principal setor de fibras para reforço são as indústrias de termoplásticos. (Revista Industrial Minerals, feb.2003).

Características e Propriedades de fibras de Vidro:

- Diâmetro médio: aproximadamente 0,15 μ m
- Área Superficial Específica: 0,24m²/g
- Comprimento: 2,6 μ m
- Ponto de Fusão: > 1700°C
- Umidade: max. 0,1%
- Perda ao Fogo: max. 0,1%
- Densidade específica: 2,65g/cm³
- Cor: branco translúcido

(POOT et al. 1989b)

3.3.3 Lapinus

As fibras Lapinus são oriundas de rochas vulcânicas. Por mais de 250 milhões de anos, elas têm sido produzidas durante as atividades vulcânicas no resfriamento das lavas lançadas na superfície da terra formando milhões de fibras microscópicas.

Estas fibras são produzidas e comercializadas pela empresa LAPINUS FIBRES BV, empresa do Rockwool International Group, fornecedora de fibras minerais

de engenharia para reforço de compósitos de materiais tais como materiais de fricção, peças de borracha e plásticos

Lapinus Rockforce RF860 é um tipo de fibra mineral, e modificada superficialmente através de técnicas e processos apropriados, os quais permitem o controle das propriedades das fibras.

Este controle visa adequar os tratamentos para reforço de poliuretano, utilizado no processo de injeção RRIM-PUR substituindo em parte ou totalmente a fibra de vidro moída, exibindo vantagens econômicas e técnicas em relação à mesma, tais como:

- Baixo custo alternativo, redução dos custos de manutenção da máquina e aumentando a vida útil da mesma;
- Fácil dispersão durante o processo de incorporação;
- Manuseio preferido pelos operadores, pois não irrita a pele e não produz poeira;
- Além de possibilitar ao compósito uma contração similar à contração conferida pelas fibras de vidro moída.

Visando atender e competir neste mercado a LAPINUS FIBRES BV essencialmente possui duas linhas distintas de produtos:

- **Granulados** – Fibra mineral básica, utilizada como matéria prima na fabricação de telhas translúcidas, e aplicação spray para isolamentos térmicos resistentes ao calor.
- **Fibras Minerais de Engenharia** – Fibras para aplicações específicas usadas como agentes de reforço em compósitos de borracha e plásticos, como polipropileno (PP) e processo de injeção de poliuretano (RRIM/PUR).

3.3.3.1 Características e propriedades das fibras Lapinus

- Diâmetro médio: aproximadamente 12 μ m
- Área Superficial Específica: 0,16m²/g
- Comprimento: 140 à 180 μ m
- Ponto de Fusão: > 1000°C
- Umidade: max. 0,1%
- Perda ao Fogo: max. 0,2%
- Densidade específica: 2,60 à 2,90g/cm³
- Cor: cinzento/esverdeado - (Product Data Sheet,2000)

3.3.4 Wollastonita

Existem vários tipos de Wollastonita sintéticas e ocorre também na natureza.

A Wollastonita natural é um cristal normalmente tabular, maciço, de silicato de cálcio CaSiO₃ derivado do metamorfismo de rochas calcárias impuras. Morfologicamente ela pode ser encontrada na forma de laminas grosseiras, acicular ou fibrosa.

Especialmente durante o processo de moagem os fragmentos podem ser fibrosos, como definido pelo National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) e pela U.S. Occupational Safety and Health Administration (OSHA) a sua classificação é como fibra baseado na definição da razão de forma. Entretanto, usando um microscópio eletrônico (SEM), constatou-se que wollastonita é tanto fibra quanto o asbesto, a diferença é que ela não se subdivide em subunidades de fibra como o asbesto, fato este responsável pela característica carcinogênica do asbesto.(IARC MONOGRAPHS VOLUME 42).

Principais utilizações são em materiais para construção substituindo o asbesto, compósitos de fricção, cerâmica, tintas, borrachas e plásticos.

3.3.4.1 Características e propriedades das fibras Wollastonita

- Diâmetro médio: aproximadamente 1,1 μ m
- Área Superficial Específica: 0,48m²/g
- Comprimento: 8,1 μ m
- Ponto de Fusão: 1.540°C
- Umidade: max. 0,1%
- Razão de forma: comum 7:1 a 8:1; após beneficiamento 15:1 a 20:1.(IARC MONOGRAPHS VOLUME 42)
- Densidade específica: 2,87 a 3,09g/cm³
- Cor: Branco brilhante, cinzento, verde claro, levemente marrom dependendo da impureza.
- Dureza escala de Mohs: 4,5 a 5,0
- Análise química amostra Willsboro, NY (USA)

Perda ao Fogo 0,9%

SiO₂,51%

CaO 47%

Fe₂O₃,0,6%

Al₂O₃ 0,3%

MnO 0,1%

MgO 0,1%

TiO₂0,05%

(IARC MONOGRAPHS VOLUME 42, tabela 22.2 – Pott et al. 1989b)

3.3.5 Talco

O Talco é um mineral de cor branca ou esverdeada, dureza 1 da escala de Mohs, constituído por silicato de magnésio hidratado, de fórmula 4SiO₂.3 MgO.H₂O, contendo freqüentemente pequenas impurezas de outros silicatos.

As jazidas de talco são formadas pela alteração de silicatos magnésios anidros provenientes de rochas magmáticas básicas, ou pelo metamorfismo de calcários dolomíticos ou magnesita em contato com rochas ígneas.

O talco tem aplicações numerosas. resultantes de suas propriedades físicas, como pequena dureza, facilidade de ser reduzido a pó, aspecto untuoso, estrutura lamelar, etc. (Recursos Minerais do Brasil, Vol. I).

Os principais usos do talco estão concentrados nas seguintes indústrias:

- Cerâmica - na formação porcelana esteatita, com baixo poder dielétrico, usado nas velas de ignição para motores de explosão e peças submetidas a alta frequência.
- Cosméticos – devido a sua untuosidade é utilizado como objeto toucador para aplicações sobre a pele e como veículo para remédios.
- Borracha - utilizado como agente de carga
- Papel - agente de recobrimento
- Tintas - carga e agente de recobrimento
- Plásticos (PP) - carga reforçante
- Absorvente de óleos

(TALC AND PYROPHYLLITE, Word Survey of Production, Consumption and Prices With Special Reference to Future Trends; CAMARA, A.L)

3.3.5.1 Características e propriedades do Talco

(Talmag PP325 da Magnesita, Brumado-BA)

- Área superficial: 2,00m²/g
- Tamanho médio de partícula:
- Perda ao Fogo (1000°C) 5,0/8,0%
- Análise química amostra :
 - SiO₂ 56%
 - Fe₂O₃ 0,5%
 - Al₂O₃ 1,5%

CaO 0,1%

MgO 29%

- Ponto de fusão deste silicato de magnésio varia com a composição química, mas superior a 1600°C.
- Apresenta-se com estrutura lamelar ou fibrosa ou, ainda, em massas compactas, forma que geralmente recebe o nome de esteatito (Recursos Minerais do Brasil, Vol. I pag.168 à 175) .

3.4. Fundamentos de Reforço Mecânico de Termoplásticos

Os principais fatores relativos ao reforço de termoplásticos, que determinam as suas propriedades mecânicas, são:

- Tipo de fibra ou carga mineral de reforço
- Matriz polimérica
- Interface polímero-reforço

Sendo que cada um destes devem apresentar características apropriadas tanto individualmente quanto coletivamente, no sentido de maximizar a eficiência do reforço das propriedades desejadas.

Em termos comparativos a matriz polimérica é componente de relativa baixa rigidez e resistência porém possui razoável tenacidade, baixa densidade e coeficiente de expansão térmica superior ao do componente de reforço que possui alto módulo e resistência, porém é normalmente frágil.

Portanto é a fibra ou o reforço mineral que deve idealmente suportar a maior parte da carga mecânica e é função da matriz polimérica transmitir e distribuir as tensões para o reforço.

Este é o princípio básico que determina a eficiência do reforço polimérico, desde que a adesão seja mantida integralmente.

A interface polímero reforço é o fator crítico que determina até que ponto as propriedades mecânicas em potencial do compósito serão atingidas e mantidas durante o seu uso em serviço.

As tensões localizadas se concentram normalmente na interface ou próximo desta e, dependendo das interações na interface polímero/reforço, as tensões podem atuar como foco para uma falha prematura do compósito.

A interface deve apresentar características físicas e químicas adequadas para promover uma eficiente transferência de tensão da matriz para o agente de reforço.

Sendo assim podemos inferir que as propriedades finais do compósito polimérico dependerão de:

- Propriedades características individuais dos seus componentes
- Concentração relativa dos componentes
- Natureza da interface e da região de interface polímero/reforço
- Eficiência do processo de composição/compostagem

Podemos enumerar as principais variáveis do compósito que irão afetar significativamente as propriedades mecânicas dos termoplásticos:

- Tipo da fibra e sua concentração
- Comprimento médio das fibras e anisotropia
- Interface fibra/polímero
- Dispersão das fibras

Através da Figura 3.1. podemos identificar a influência dos principais parâmetros materiais que influenciam em maior ou menor grau na eficiência de reforço do termoplástico.

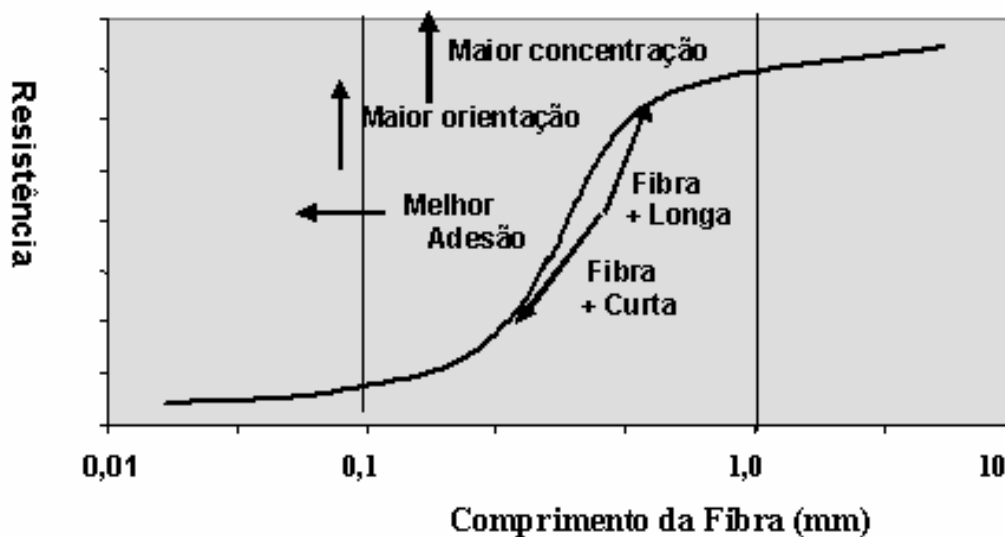


Figura 3.1. Influência de alguns parâmetros ligados ao desenvolvimento de compósitos na resistência do material.

Como visto na Figura 3.1, a resistência do compósito se desloca ao longo da curva sigmoideal para valores maiores ou menores em função do comprimento da fibra, enquanto o aumento na concentração e grau de orientação da fibra desloca a curva verticalmente para cima (ORÉFICE, 2001) .

A curva em “S” é também deslocada horizontalmente à esquerda para comprimento menores de fibra com aumento da adesão interfacial fibra-polímero.

3.5 – Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas pela resposta que estes apresentam quando submetidos a solicitações.

No caso dos plásticos, divergindo do comportamento mecânico no regime elástico de outros materiais tradicionais como os metais e as cerâmicas, as tensões e deformações não se relacionam através de simples constante de proporcionalidade ou constante elástica conhecida como módulo de elasticidade.

O módulo de elasticidade depende da temperatura, do tempo, do nível de solicitação mecânica aplicada (isto é, do nível de tensão ou deformação atuando no material) e também, indiretamente da estrutura e condições de preparação/fabricação do plástico e alterações desta estrutura em função das interações do plástico com agentes ambientais (exemplo: umidade gases e líquidos agressivos) (MORTON-JONES, 1986).

A avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos pode ser efetuada através de solicitação mecânica estática ou dinâmica. Os tradicionais ensaios de tração, flexão e compressão são normalmente executados com cargas estáticas e classificados como de curta duração.

Dependendo do tipo de solicitação mecânica enfrentada em serviço, as propriedades de durabilidade dos plásticos podem ser determinadas através de ensaios mecânicos com cargas estáticas ou dinâmicas.

Estas solicitações podem ser aplicadas continuamente durante o período do ensaio, ou então aplicadas intermitentemente, alterando-se com períodos de carregamento e descarregamento do material.

Os ensaios de fluência e relaxação de tensão, por outro lado, caracterizam os comportamentos mecânicos do plástico numa escala de tempo muito maior. Além disso, a caracterização do comportamento mecânico dos plásticos pode

ser efetuada sem atingir a integridade ou ruptura do material ou pode ser executado até a fratura do plástico.

As fibras utilizadas como reforço alteram significativamente as propriedades mecânicas dos plásticos, produzindo compostos com maior resistência e estabilidade dimensional, maior tenacidade, diminuição da permeabilidade a gases e líquidos e modificação das propriedades elétricas dentre outras, mas todas elas referidas, naturalmente, às características da própria matriz. (CASTELLANOS, O.L., 2002)

Nos compósitos, a interface matriz-reforço surge por duas razões:

- a. As superfícies dos dois materiais são mutuamente insolúveis e constituem fases quimicamente distintas e que estão em equilíbrio independentemente uma da outra;
- b. Em ambas as fases podem ocorrer componentes miscíveis que ainda não atingiram o equilíbrio, talvez devido a baixa dispersão do sólido ou a alta viscosidade do material.

No primeiro caso, que concerne ao tema desta dissertação, propriedades mecânicas das fibras como dureza e densidade, tem suma importância nas propriedades dos compósitos por elas formados.

3.5.1 - Microdureza de fibras

A microdureza (ou dureza) de materiais é uma propriedade que exprime a capacidade do material de riscar ou ser riscado por um outro. Assim, a dureza pode ser medida através da penetração ou abrasão do material por um outro. Dentre os vários métodos de avaliação de microdureza que existem, a

microdureza é um dos mais usados e também um dos que apresentam resultados mais consistentes e reprodutíveis.

A dureza tem nítida correlação com a resistência mecânica, já que para penetrar ou riscar, ligações químicas tem que ser rompidas, fenômeno este também responsável pela fratura dos materiais.

As propriedades mecânicas de fibras longas são geralmente avaliadas através de teste de tração, onde os espécimes são alinhados e mantidos assim por um adesivo. No caso de fibras curtas, não há um método direto usado rotineiramente para avaliação de propriedades mecânicas.

Em um ensaio de microdureza, é feita uma endentação através de um penetrador de diamante, de modo a produzir uma impressão microscópica no material a ser analisado. Nos testes de microdureza Knoop, utilizado na determinação de microdureza de materiais extremamente frágeis, o penetrador é em forma de uma pirâmide alongada.

A expressão para calcular a microdureza Knoop (HK) é obtida usando-se a área projetada da impressão e é a seguinte:

$$HK = \frac{14,229 \cdot Q}{L_m^2} \quad (2)$$

onde Q é a carga em gramas-força e L_m é a diagonal maior da impressão dada em microns. Entretanto a microdureza Knoop é sempre fornecida em kgf/mm^2 , de modo que para isso basta multiplicar o resultado obtido por 1000. (ORÉFICE, R.L., 2001)

3.5.2 – Densidade

A densidade é a razão entre a massa e o volume de determinado material. É comumente expressa em g/cm^3 . Para partículas ou sólidos porosos podem-se definir três tipos de densidade: a verdadeira, a aparente e a volumétrica.

A *densidade verdadeira* ("true density") envolve apenas o volume real do sólido sem nenhum poro. Rigorosamente só pode ser obtida pelo cálculo do volume cristalográfico, através de dados de difração dos raios X. Na *densidade volumétrica* ("bulk density"), o volume do sólido inclui os poros abertos e fechados (volume geométrico). A *densidade aparente* ("apparent density") envolve o volume do sólido mais o volume dos poros fechados (volume aparente).

Na densidade volumétrica de um sistema de partículas, o volume inclui as partículas mais os interstícios entre elas. A densidade da partícula refere-se à média de todas as partículas do sistema.

Para se determinar a densidade de partículas grosseiras ($> 1\text{cm}^3$) ou sólidos, pode-se também usar a Balança de Arquimedes. Essa técnica se baseia no princípio de Arquimedes que estabelece que um sólido com volume V , quando mergulhado em um fluido, recebe uma reação do fluido igual ao peso de igual volume de fluido. São medidos os pesos da amostra seca (P_{se} = peso seco), o peso da amostra saturada com líquido (P_{sat} = peso saturado) e o peso da amostra suspensa no líquido (P_{sus} = peso suspenso).

Para um líquido de densidade ρ , o cálculo de densidade se faz como se segue:

$$\text{Volume aparente} = (P_{se} - P_{sus})/\rho \quad \text{Volume geométrico} = (P_{sat} - P_{sus})/\rho$$

$$D_{vol} = \text{massa/volume geométrico} = P_{se}/[(P_{sat} - P_{sus})/\rho]$$

$$D_a = \text{massa/volume aparente} = P_{se}/[(P_{se} - P_{sus})/\rho]$$

A porosidade aparente pode também ser determinada:

$$\text{Porosidade (\%)} = [(P_{sat} - P_{se})/(P_{sat} - P_{sus})] \times 100$$

(ORÉFICE, R.L., 2001)

3.5.3 – Ensaio de Tração

Estudos comparativos entre Fibras de Vidro e Silexil visando reforço polimérico já foram estudados para PU, conforme apresentado na figura 3.2, abaixo.

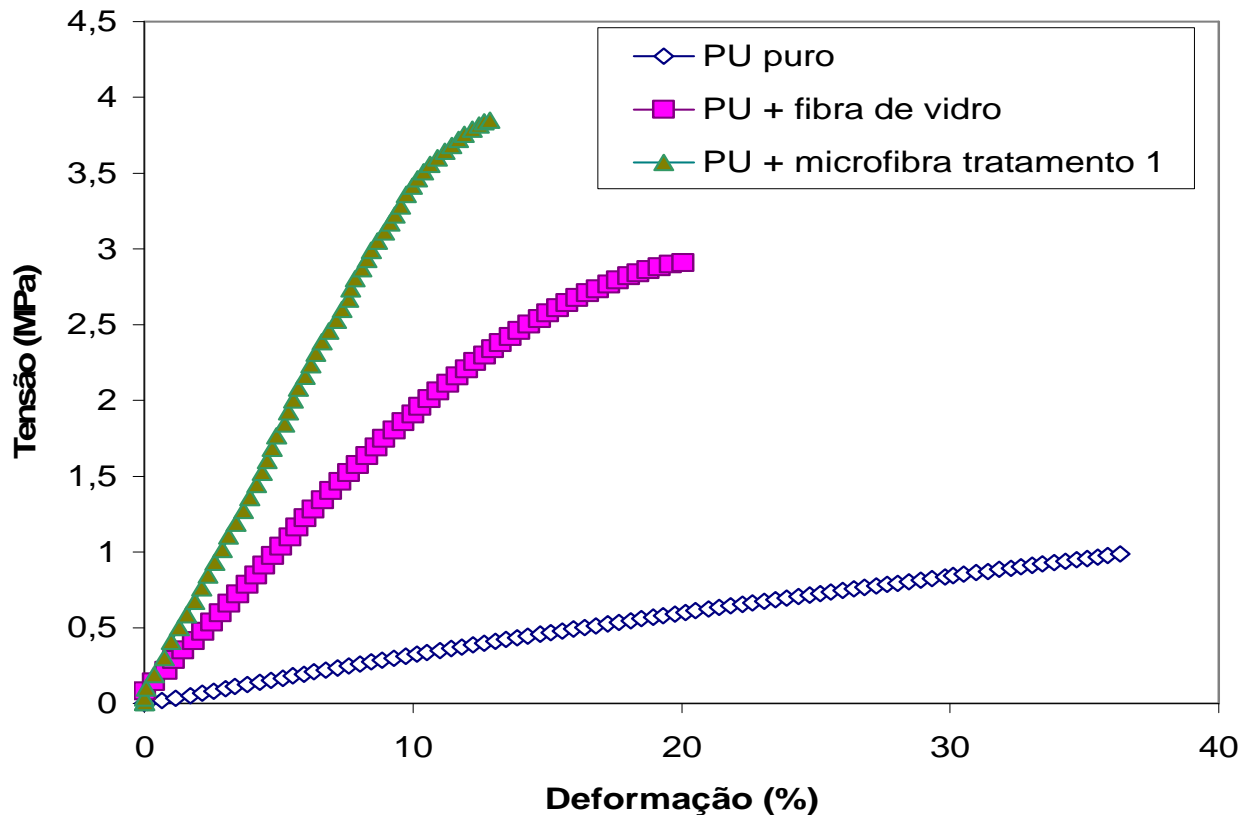


Figura 3.2 – Propriedades mecânicas dos compósitos PU reforçados com fibras de

Vidro e Silexil (FEIPLAR nov/2002).

O ensaio de resistência à tração é amplamente usado para a obtenção de informações básicas sobre a resistência de materiais e como um teste de controle de especificações.

O ensaio é realizado através de uma máquina de tração que opera a uma velocidade constante.

No teste de tração, o corpo-de-prova é submetido a uma força uniaxial continuamente crescente enquanto são feitas observações simultâneas de alongamento do corpo-de-prova.

Uma curva de engenharia tensão x deformação é construída a partir das medidas de carga e da deformação. Estes ensaios são padronizados pela ASTM D 638 e D 882.

A forma e a magnitude de uma curva de tensão x deformação de um polímero dependerá de sua composição, temperatura do teste, velocidade do ensaio, tratamento térmico, condições de processamento e estado de tensões imposta durante o teste.

As propriedades mais usadas no ensaio de tração para descrever o comportamento de um polímero são resistência a tração, deformação até a ruptura e módulo de elasticidade ou módulo de Young.

Os materiais submetidos ao ensaio podem ser classificados quanto ao comportamento mecânico em dúcteis ou frágeis, dependendo de sua habilidade de suportar ou não uma deformação plástica, isto é, deformação permanente.

A Figura 3.3 ilustra curva tensão x deformação de polímeros que apresentam diferentes comportamentos mecânicos, quando submetidos ao teste de tração.

A curva A mostra o comportamento de um polímero frágil. Este material é caracterizado por possuir apenas deformação elástica até atingir sua ruptura, enquanto que a curva B mostra o comportamento de um polímero dúctil. Neste caso, o material apresenta deformações elástica e plástica até sua ruptura.

A curva C ilustra um comportamento típico de um elastômero ou borracha. O elastômero é caracterizado por apresentar uma elevada deformação elástica. Este material, quando submetido a uma tensão de tração, pode atingir deformações elásticas de até 1000 vezes o seu comprimento original.

A Figura 3.4 apresenta informações importantes obtidas através das curvas tensão x deformação para polímeros dúcteis. A deformação elástica em polímeros é caracterizada por dois tipos de mecanismos:

1 – Inicialmente, quando são submetidas a tensões de tração mais baixas (região AO da Figura 3.4), os átomos das cadeias poliméricas são estirados, resultando em um alongamento no corpo-de-prova. Assim que a tensão é removida, as ligações intramoleculares (ligação entre os átomos da cadeia polimérica) voltam rapidamente ao seu estado inicial e portanto, o material recupera imediatamente suas dimensões originais.

A porção inicial da curva AO é a região elástica linear na qual a lei de Hooke é obedecida. O módulo de elasticidade está vinculado à rigidez do material e seu valor pode ser calculado a partir do coeficiente angular da curva nesta região.

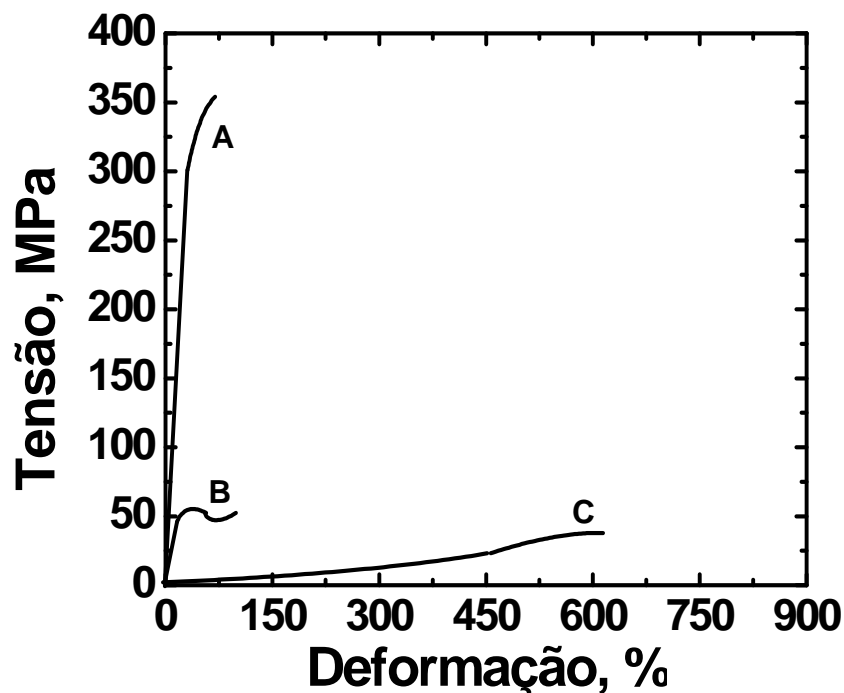


Figura 3.3 – Comportamento mecânico sob tração de polímeros (A) frágeis, (B) dúcteis e (C) elastômeros (Callister, 1997).

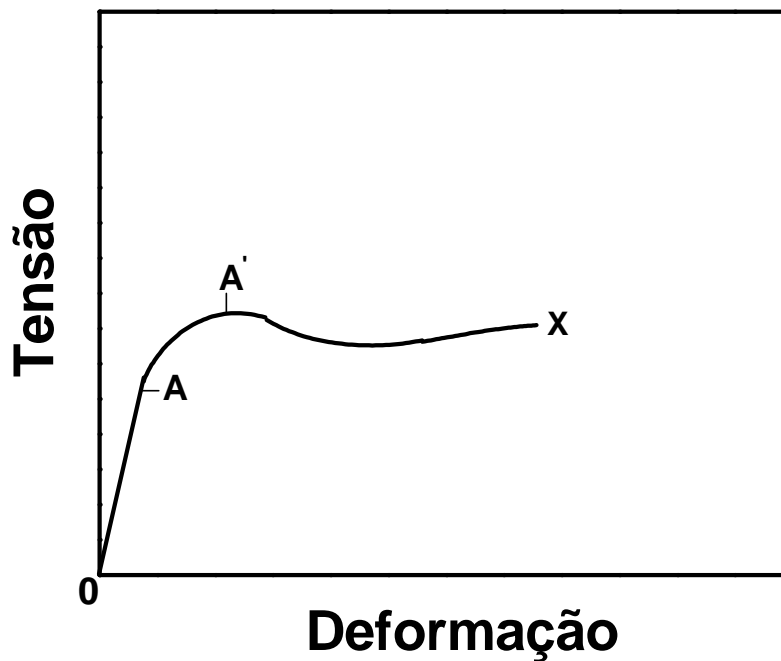


Figura 3.4 – Esquema representativo de uma curva tensão x deformação de um polímero dúctil (Askeland, 1998).

Quanto maior o módulo de elasticidade, menor é a deformação elástica resultante da aplicação de uma determinada carga e portanto, mais rígido será o material.

Se a tensão de tração aumenta continuamente (região AA¹) na Figura 3.4, as cadeias do polímero podem sofrer distorção.

A nível molecular, a massa polimérica pode ser vista, no estado não deformado, como possuidora de cadeias intimamente emaranhadas. Quando esta estrutura emaranhada é deformada, estas cadeias são alongadas.

Na tendência de retornar ao seu estado inicial não perturbado, as moléculas fornecem meios para a medida da resposta a tensão aplicada. Assim que esta tensão é removida, o corpo-de-prova não recupera imediatamente sua dimensão original, isto é, as moléculas demoram em voltar à posição inicial.

Esta região é caracterizada pelo comportamento elástico não linear, também conhecida como comportamento viscoelástico, isto é, o material apresenta

características elásticas, semelhantes ao sólido Hookeano, e viscosas, associadas ao comportamento de um fluido viscoso.

A habilidade com que o material recupera a sua dimensão original pode ser chamada de memória. Um corpo puramente elástico tem uma memória perfeita (região OA) enquanto que um material viscoso não tem memória; o polímero (região AA¹) apresenta uma memória falha.

Em engenharia, o limite que descreve o comportamento como tensão utilizável é o limite de escoamento, ponto A¹ (Figura 3.4), definido como a tensão que produz uma pequena quantidade de deformação permanente, geralmente igual a 0,002.

Quando o limite de escoamento é excedido, inicia-se a deformação plástica. A partir deste ponto, as moléculas do polímero começam a se movimentar.

O aumento da tensão, aplicada ao material, intensifica o deslocamento das cadeias e conseqüentemente ocorre ruptura das ligações secundárias que podem levar o material à fratura (Billmeyer, 1984).

Uma ductilidade adequada é um fator de importância em engenharia, pois permite ao material redistribuir tensões localizadas. Entretanto, as tensões localizadas em materiais frágeis continuam a aumentar se não existe um escoamento localizado, até que se desenvolvam trincas em um ou mais pontos de concentração de tensão, que se propagam rapidamente por toda seção.

Em um material frágil, mesmo não havendo concentradores de tensão, ainda assim a fratura ocorrerá inesperadamente, visto que a tensão de escoamento e o limite de resistência à tração são próximos.

3.5.4 – Fatores que afetam as propriedades mecânicas dos polímeros

Os polímeros podem sofrer mudanças estruturais que alteram suas propriedades físicas e mecânicas.

Os principais fatores que podem influenciar os resultados obtidos pelos ensaios mecânicos são os fatores externos, tais como: tempo, temperatura e condições ambientais do teste (umidade, líquidos agressivos, etc.) e a propriedade intrínseca do polímero como, por exemplo, cristalinidade, temperatura de transição vítrea e cristalina, permeabilidade a líquidos ou gases, etc.

A curva tensão x deformação e a resistência ao impacto dos polímeros são mais dependentes da temperatura e da taxa de deformação do que os metais.

A influência do tempo e temperatura no módulo de elasticidade dos plásticos advém das suas baixas forças de atração intermolecular e da flexibilidade das cadeias poliméricas, que lhes atribui um comportamento mecânico denominado de viscoelasticidade.

- **Temperatura do ensaio** – A Figura 3.5 apresenta variações mais acentuadas do comportamento mecânico com a temperatura para poliestireno em diversas condições estruturais. A propriedade mecânica medida é o módulo de relaxação E_r . E_r é medido através de ensaios de relaxação de tensão (Mascia, 1982). Abaixo de T_g (100°C) existe pouca movimentação molecular. O polímero age como um sólido frágil semelhante ao vidro.

A deformação elástica é proveniente do estiramento da cadeia do polímero, (Figura 3.5). O escorregamento entre pequenos segmentos da cadeia polimérica torna-se possível aumentando-se a temperatura pouco acima de T_g .

A partir do momento em que um ponto da cadeia se liberta dos emaranhados, de maneira que possa escorregar, torna-se mais fácil para que as regiões vizinhas da cadeia também se libertem. Assim, o módulo decresce rapidamente com o aumento da temperatura, a partir de uma temperatura próxima a T_g .

Acima de T_g , as cadeias poliméricas apresentam maior liberdade de movimentação, devido à quebra de ligações secundárias. Diz-se, então, que o polímero está em um estado semelhante ao da borracha.

Deformação elástica em larga escala ocorre, através do desenrolamento das cadeias do polímero (Figura 3.6-B) e a deformação plástica ocorre através do escorregamento extenso de tais cadeias (Figura 3.6-C). A deformação nesta região é viscoelástica (tanto plástica como elástica) e altamente dependente do tempo.

Com o aumento da temperatura, o escorregamento entre as cadeias torna-se progressivamente mais fácil, o polímero comporta-se como um fluido viscoso, até acima de T_m , onde ocorre a fusão dos cristais.

A Figura 3.7 apresenta uma série de curvas tensão x deformação a várias temperaturas do poli(metacrilato de metila) (PMMA), quando submetido a ensaios de tração. Este polímero é amorfo e sua T_g é de aproximadamente 100°C .

As curvas de -40 , 68 e 86°C mostram um comportamento elástico frágil. Isto ocorre, porque abaixo da temperatura de transição vítrea, as moléculas do polímero apresentam pouca mobilidade e portanto, baixa tendência de se deslizarem umas em relação às outras, provocando concentração de tensão em determinadas regiões, podendo levar o material à fratura precoce.

Os valores de T_g variam muito de polímero para polímero. Por exemplo, para o polietileno T_g é igual à aproximadamente -100°C , enquanto que para o poliestireno é de 90°C e para alguns poliuretanos -40°C .

O início de um comportamento dúctil (escoamento descontínuo) pode ser notado a 104°C , Figura 3.7, sendo mais pronunciado a temperaturas mais elevadas.

À medida que a temperatura de ensaio aumenta, o fluxo molecular é incrementado, as ligações secundárias são quebradas e as tensões são aliviadas. Desta forma, o módulo de elasticidade e a resistência a tração decrescem com o aumento da temperatura do ensaio. Pode-se notar que existe uma transição dúctil-frágil mais abrupta com o decréscimo da temperatura. A temperatura de transição é aproximadamente a T_g .

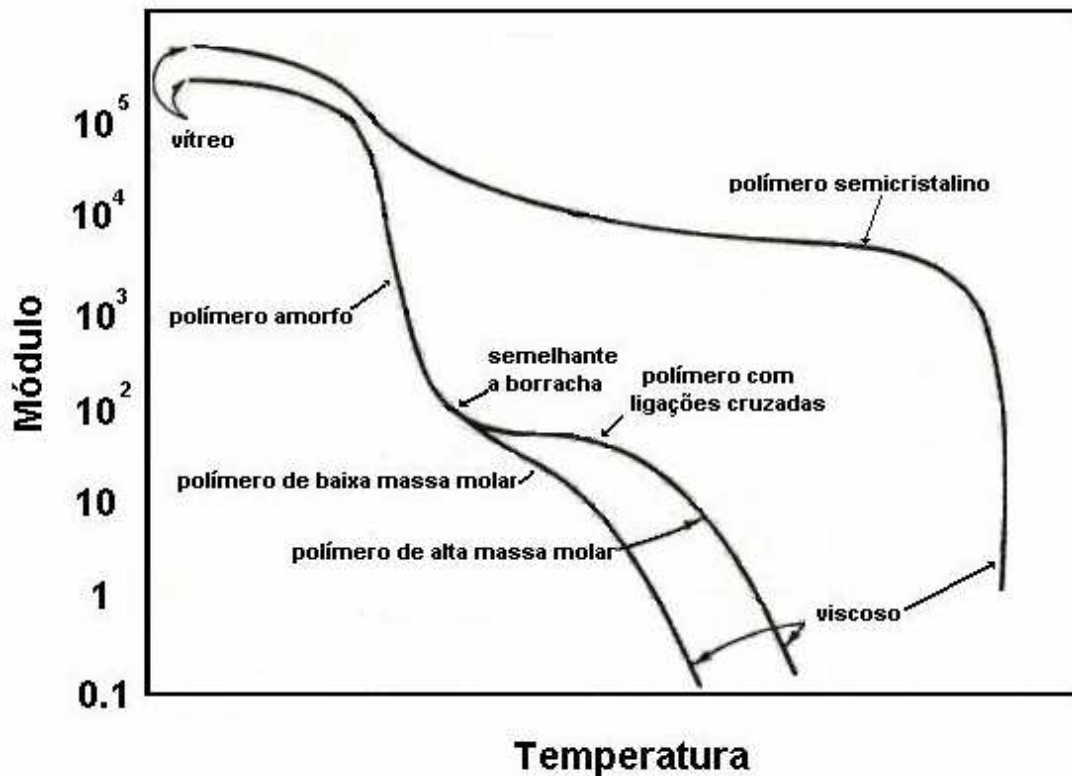


Figura 3.5 – Variação do módulo de relaxação do poliestireno para diferentes estruturas poliméricas (Tobolsky, 1981).

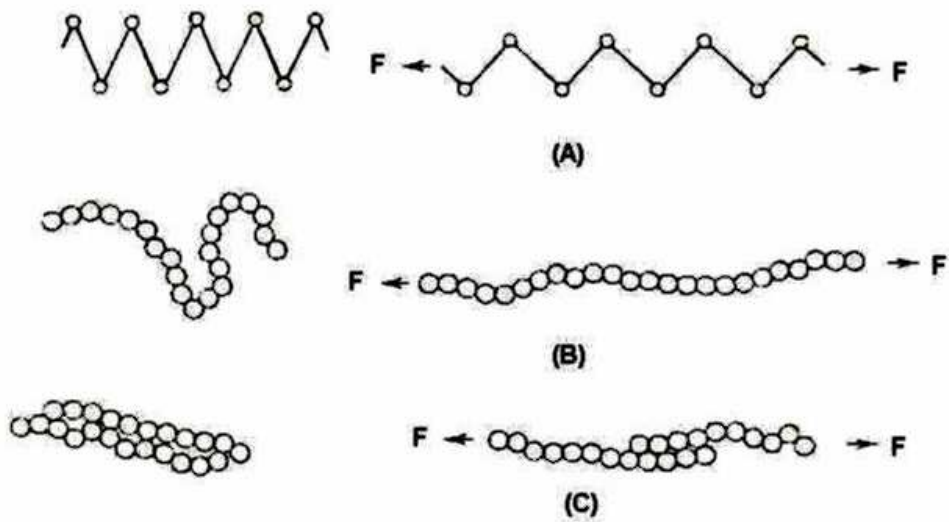


Figura 3.6 – Representações esquemáticas dos tipos de deformação de polímeros com cadeias longas (Eisenstadt, 1971).

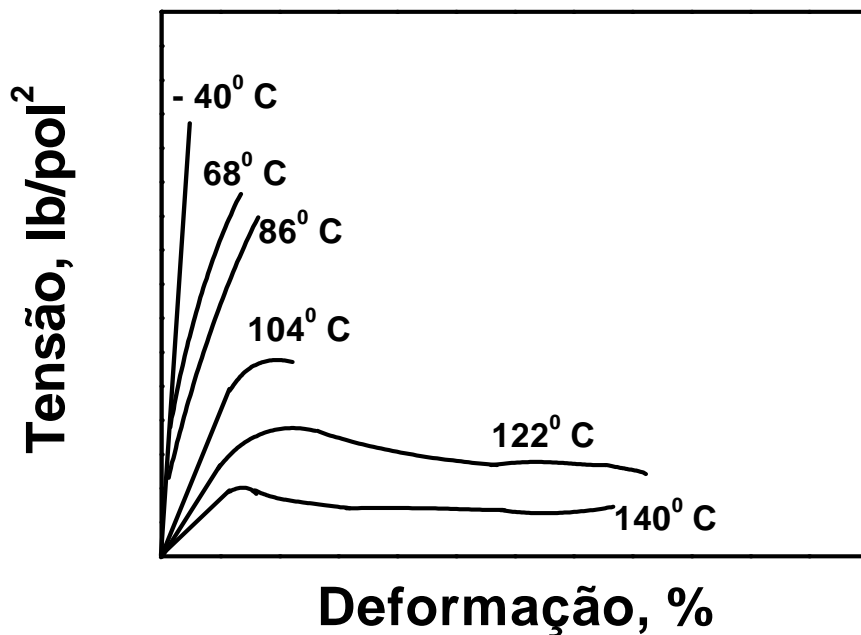


Figura 3.7 – Comportamento mecânico sob tração de amostras de PMMA submetido a diferentes temperaturas (Alfrey, 1948).

O fenômeno do escoamento descontínuo mostrado pela Figura 3.7 à 122°C e 140°C é resultante da propagação de uma região estirada (região de deformação localizada) ao longo do comprimento da amostra. Neste caso, as moléculas começam a movimentar uma em relação às outras, ocorrendo uma deformação plástica (permanente).

Em um polímero semicristalino, tal como o Náilon 66, observa-se um aumento em resistência semelhante ao que ocorre através do encruamento de um metal, ao se prosseguir a deformação além do escoamento. Em um polímero, este acréscimo é proveniente da orientação de suas cadeias na direção de aplicação da carga, com um correspondente aumento da cristalinidade.

- **Velocidade do ensaio** – No caso do ensaio de tração, a velocidade do teste também exerce forte influência nos resultados obtidos.

O efeito da velocidade do ensaio é oposto ao da temperatura. À medida que a velocidade do teste de tração aumenta, o fluxo molecular diminui e a tensão não é aliviada, levando, portanto a falha prematura do material.

A Figura 3.8 apresenta a influência da velocidade de ensaio até o limite de escoamento de amostras de resina epoxídica.

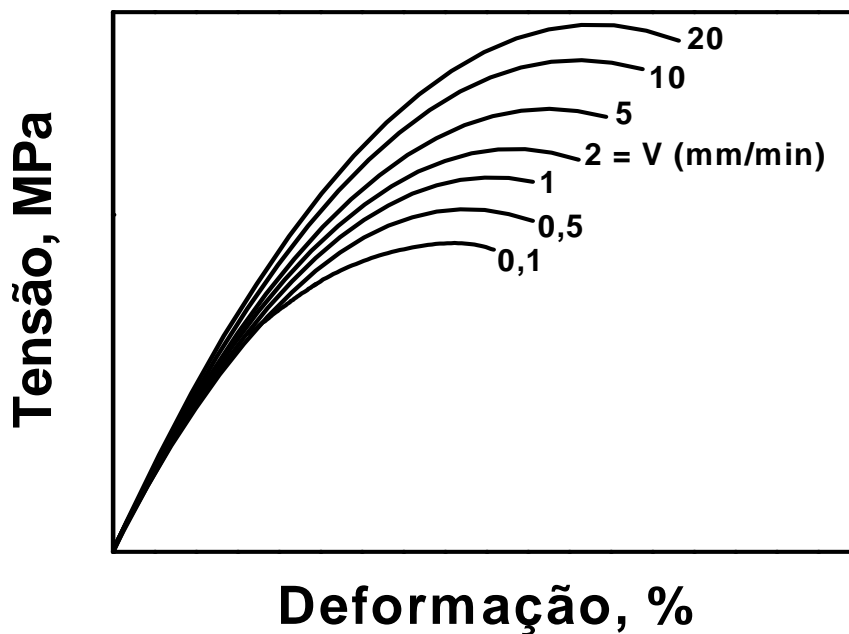


Figura 3.8 – Curvas de ensaio de tração até o limite de escoamento de amostras de resina epóxi submetidas ao teste de tração por diferentes velocidades de ensaio (Ishau, 1970).

- **Fatores Ambientais** – Um outro fator externo que influencia o mecanismo de fratura de um polímero é o meio onde o material é utilizado.

Em um meio agressivo, pode haver a degradação do polímero, modificando suas propriedades mecânicas. Para minimizar este efeito pode-se utilizar um agente estabilizante específico.

3.6 – Caracterização de Polímeros

3.6.1 – Infravermelho (IV)

A espectrometria no infravermelho é o método mais sensível e versátil para acompanhar as modificações químicas dos polímeros, seja do ponto de vista qualitativo quanto quantitativamente.

Quando moléculas sofrem transições entre estados quânticos correspondentes à duas energias internas diferentes, obtém-se um espectro de emissão ou absorção.

A diferença entre a energia interna ΔE entre os estados está relacionada à frequência da radiação emitida ou absorvida pela relação quântica $\Delta E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência.

As frequências do IV na faixa do comprimento de onda de 1 a 50 μm estão associadas com a vibração molecular e movimentos de vibração-rotação das moléculas.

Uma molécula contendo N átomos tem $3N$ modos de vibração, incluindo movimento rotacional e translacional da molécula inteira.

Para moléculas com grande simetria e com poucos átomos, o espectro inteiro do IV pode ser relacionado e explicado pelos modos vibracionais. Mesmo para a maioria das substâncias de baixa massa molar (MM), N é muito grande para tal análise. Mesmo assim, podem ser obtidas informações úteis do espectro no IV, pois alguns modos vibracionais envolvem movimentos localizados de grupos pequenos de átomos e ocasionam bandas de absorção em frequências que são características desses grupos e dos tipos de movimentos que eles sofrem.

Como cada grupamento químico vibra com uma determinada frequência, cada um deles irá absorver em uma faixa diferente de comprimentos de onda. Assim, o aparelho fornece informações sobre grupamentos químicos presentes, as suas concentrações e as suas interações.

Em polímeros, o espectro de absorção no IV é surpreendentemente simples, se considerarmos o grande número de átomos envolvidos. Esta simplicidade é resultante, em primeiro lugar, do fato que muitas das vibrações normais têm quase a mesma frequência e portanto, aparecem no espectro como uma única banda de absorção.

Na região de baixa frequência do espectro, as bandas vibracionais são mais características da molécula como um todo, e esta região é normalmente chamada de região de impressão digital, uma vez que uma análise mais detalhada desta região permite a identificação do material analisado.

Uma das maiores dificuldades experimentais em se trabalhar com polímeros é a obtenção de amostras suficientemente finas.

Os métodos mais comuns de preparação de amostras incluem, a moldagem por compressão, a dissolução do polímero em um solvente, tal como dissulfeto de carbono ou tetracloroetileno, cujos espectros não possuem bandas de absorção intensas; preparação de filmes finos por “casting” ou outros métodos, além da mistura do pó de KBr para fornecer uma pastilha, ou ainda a dispersão do polímero em cristais de KBr.

As principais informações obtidas com o uso desta técnica são identificação dos componentes da cadeia por análise dos grupos funcionais;

- Cristalinidade;
- Orientação molecular;
- Composição do copolímero;
- Análise de grupos finais de cadeia;
- Detecção de reações química;
- Indicação indireta da cinética da reação de oxidação através da variação da intensidade de absorção atribuída ao movimento vibracional de um determinado grupamento orgânico em função do tempo de envelhecimento.

3.6.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Por esta técnica, podem-se obter informações sobre entalpia de fusão, calor específico, determinação da porcentagem de cristalinidade de polímeros, taxa de reação e energia de ativação, temperaturas de transição, tais como, T_g (temperatura de transição vítrea), T_c (temperatura de cristalização), T_m (temperatura de fusão cristalina) (MACNAUGHMTON, 1984; TURI, 1981 e COELHO FILHO, P.R.C., 2002).

Na DSC, a análise é feita através do aquecimento da amostra e da referência em um forno, onde são aquecidas por elementos controladores individuais.

A potência desses aquecedores é ajustada continuamente em resposta a qualquer efeito térmico da amostra, de maneira a manter a amostra e a referência em temperaturas sempre idênticas. A diferença de potência necessária para alcançar esta condição é registrada na ordenada em função da temperatura programada (abscissa).

A encapsulação das amostras é feita normalmente em panela de alumínio com uma pequena tampa a qual deve ser fixada na posição. Para a obtenção de um

pico com ótima resolução e bem definido deve-se maximizar a superfície de contato entre a panela e a amostra.

3.6.3 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta é uma técnica na qual a perda de massa de uma amostra é medida continuamente, enquanto a temperatura é aumentada a uma taxa constante.

Alternativamente, a perda de massa pode ser medida como uma função do tempo a uma temperatura constante.

O principal uso do TGA na aplicação de polímeros está no estudo da estabilidade e decomposição térmica e composição de compostos intermediários que possam formar o polímero, composição de resíduos se presentes, extensão de cura em polímeros de condensação, composição e alguma informação sobre a distribuição das seqüências de monômeros nos copolímeros e outras aplicações (Wunderlich, 1983).

Em TGA, um grande número de fatores afeta a natureza e a precisão dos resultados experimentais. Estes fatores são de natureza instrumental (taxa de aquecimento do forno, geometria do porta-amostra, atmosfera do forno, entre outros) e dependentes das características da amostra (quantidade, capilaridade, solubilidade dos gases envolvidos na amostra, tamanho da partícula, calor de reação, empacotamento da amostra, condutividade térmica, etc.).

Segundo a teoria de Young-Laplace dentro do capilar a pressão de vapor é menor no líquido que na fase gasosa e necessita-se então de uma temperatura superior à necessária para evaporar a água nas CNTP.

3.6.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Este microscópio é usado para a análise de superfície de amostras. Neste microscópio, o feixe de elétrons é fixo. A imagem é produzida coletando-se elétrons secundários emitidos da superfície excitada da amostra por meio de um centilador e, então, reproduzindo a imagem do centilador em um tubo de raios catódicos (CTR). Embora a resolução seja menor do que o microscópio eletrônico de transmissão (MET), o MEV produz imagens com uma profundidade de campo bastante alta, podendo-se analisar amostras relativamente espessas, com uma preparação mínima, usualmente um revestimento condutivo (COELHO FILHO, P.R.C., 2002).

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 – Obtenção das Matérias Primas

Os materiais utilizados nos experimentos foram gentilmente cedidos pelas respectivas empresas fabricantes ou adquiridos no mercado.

Foram eles:

- Poliuretano PU 2090 da empresa S.G, Indústria e Comércio de Plásticos e Elastômeros;
- Microfibras inorgânicas de nome comercial Silexil, fabricante Cerâmica São Caetano do Grupo Magnesita S.A.;
- Fibras de Vidro Moídas tipo E de nome comercial OC 737B, fabricante Owens Corning;
- Fibras Lapinus RF 860 fabricante Lapinus Fibres BV do Grupo Rockwool Internatinal Group.
- Wollastonita Chinesa SHAN M200 enviadas pela Possel.
- Talco PP325, fabricante Magnesita S.A.

A Figura 4.1 mostra o aspecto visual das fibras e cargas usadas neste trabalho.

4.2 – Preparação dos corpos de prova

Corpos de prova foram confeccionados através de duas rotas:

1. Mistura dos materiais em misturador Thermo Haake, seguida de prensagem;
2. Moldagem por injeção de uma mistura mecânica de PU e fibras/cargas.



Figura 4.1 – Amostras dos materiais utilizados.

4.2.1- Processo de Mistura e Prensagem

Foi adotada a seguinte seqüência de atividades desenvolvidas para incorporação das fibras e cargas na matriz do poliuretano termoplástico PU2090 da S.G, Indústria e Comércio de Plásticos e Elastômeros:

1. Após homogeneização em béquer, as misturas de pellets de poliuretano PU 2090 com as fibras ou cargas foram adicionadas, através do funil de alimentação, no misturador Thermo Haake, numa proporção igual a 17% em massa. A temperatura no misturador foi usualmente estabelecida como 175°C, rotação de 30 rpm e os tempos de mistura entre 3 e 20 minutos foram usados. O misturador Termo Haake é dotado de controlador de temperatura para três zonas térmicas dentro da câmara de mistura e ainda permite monitorar o torque e temperatura da massa fundida durante o processo. A Figura 4.2 exhibe uma fotografia do misturador que apresenta uma câmara de mistura de aproximadamente 60cm³ e dois rotores para homogeneização do material.

2. Após a mistura, os sistemas foram transferidos para uma prensa SAGEC de 15 ton, mostrada na Figura 4.3, onde ocorreu a prensagem dos materiais na forma de placas.

4.2.1.1- Etapa de mistura: Misturador Thermo Haake

Durante a etapa de mistura no misturador Thermo Haake (Figura 4.2), os aglomerados produzidos se mostraram uniformes em aspecto e cor. A presença de bolhas nas amostras misturadas foi associada à existência de umidade residual presente no poliuretano e nas fibras/cargas.

A reologia dos sistemas compostos pelo poliuretano e os diversos tipos de fibras e cargas estudados foi investigada durante o próprio processo de mistura no misturador Thermo Haake. As curvas nas Figuras 4.4 e 4.5 exemplificam o monitoramento da evolução da mistura no misturador. Na Figura 4.4, pode-se notar que a introdução no misturador do PU puro levou a um aumento do torque para manter uma rotação de 30 rpm pelos rotores do equipamento. Após o amolecimento do polímero, há uma queda no torque até a estabilização de mais baixos valores. No caso do PU com fibras Silexil (Figura 4.5), torques mais elevados são necessários para promover a mistura que, no entanto, se estabiliza a partir de 300s para este sistema, sugerindo a obtenção de uma mistura mais homogênea.



Figura 4.2 - Misturador Thermo Haake.



Figura 4.3 – Prensa SAGEC capacidade 15 Ton.

As misturas, a partir do PU 2090 e fibras/cargas, exibidas na Tabela 4.1, foram produzidas mecanicamente. Cerca de $48,3\text{cm}^3$ de de PU aditivado foi produzido por batelada no misturador.

Tabela 4.1 - Composições a serem estudadas (%em massa).

Poliuretano (PU 2090)	PU + 17% Silixel	PU + 17% Lapinus	PU + 17% F. vidro	PU + 17% Wollastonita	PU + 17% Talco
-----------------------	------------------	------------------	-------------------	-----------------------	----------------

As variáveis de processo: temperatura de mistura, velocidade de rotação e o tempo foram pré-definidos após análise dos dados de torque em função da temperatura para uma dada rotação (30 rpm) para PU 2090 e torque versus tempo para a mistura PU 2090-silixel, visando garantir a homogeneidade do sistema fibras/matriz.

Temperatura (°C) e Torque (N.m) em função do Tempo(s) para o PU 2090

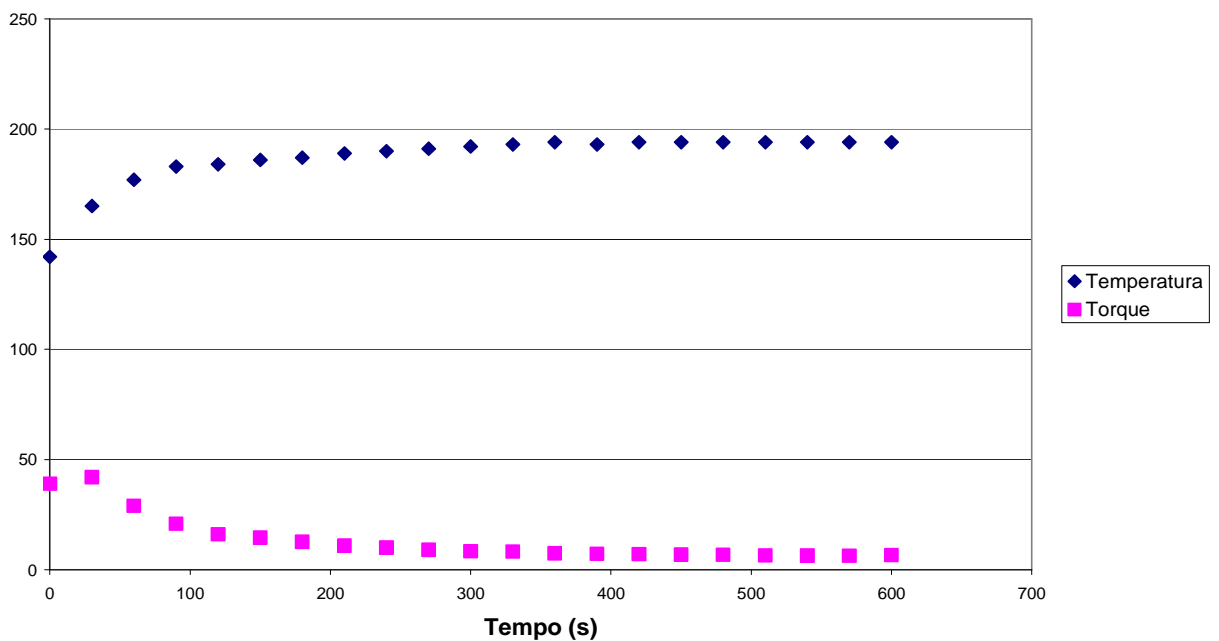


Figura 4.4 – Gráfico Tempo em função da Temperatura e Torque da mistura de PU 2090.

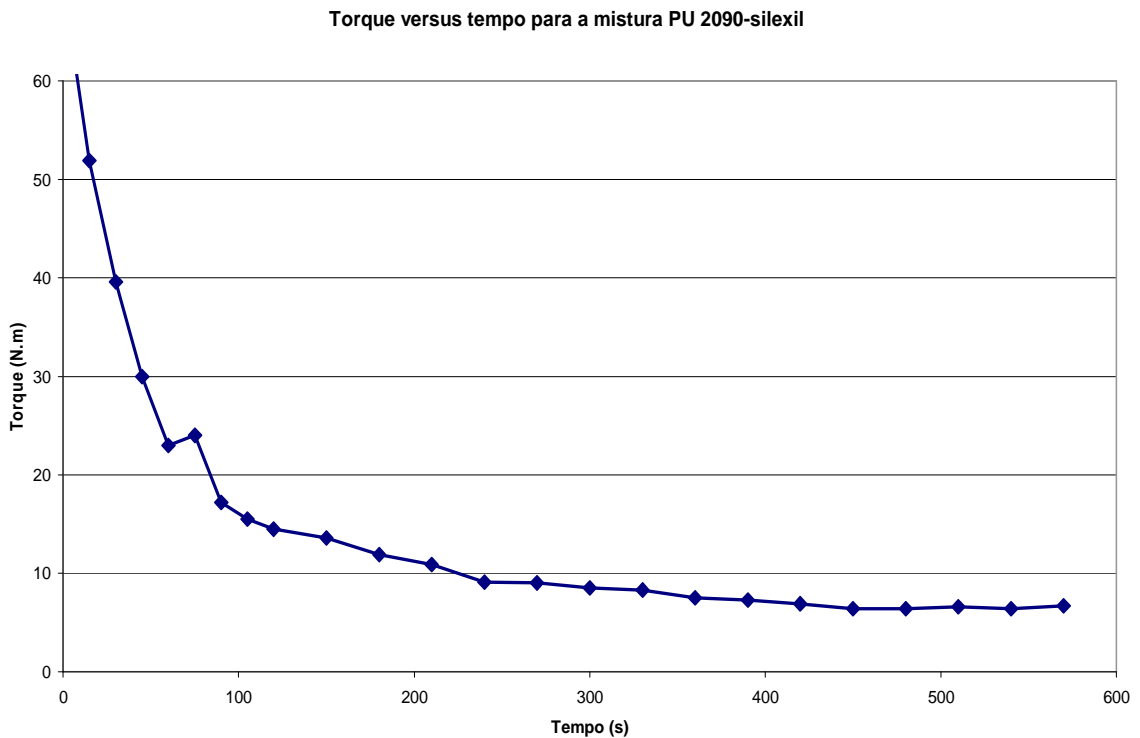


Figura 4.5 - Torque versus tempo para a mistura PU 2090-silexil.

4.2.1.2- Etapa de prensagem

Os materiais, após mistura no misturador Haake, foram colocados em estufa 80°C por 1h e deixados em dessecador à vácuo até o momento da prensagem.

O molde utilizado na prensagem mediu aproximadamente 105 x 80 x 1,0 mm (Figura 4.6). No molde, já lubrificado com desmoldante (graxa de silicone), foi colocada quantidade da amostra calculada como suficiente para preencher todo o volume da cavidade.

A prensa (Figura 4.3) foi usualmente aquecida a 194°C, e os materiais foram normalmente prensados com uma carga correspondente a 15 Ton. Após a alimentação e prensagem, a prensa foi desligada e a pressão foi lentamente aliviada, gastando de 20 a 30 minutos até a desmoldagem. Os corpos-de-prova para ensaio de tração foram retirados das placas prensadas, conforme norma

ASTM D638, com o auxílio do dispositivo mostrado na Figura 4.7. Foram retirados 7 corpos de prova por placa após prensagem, conforme mostrado na Figura 4.8 abaixo.

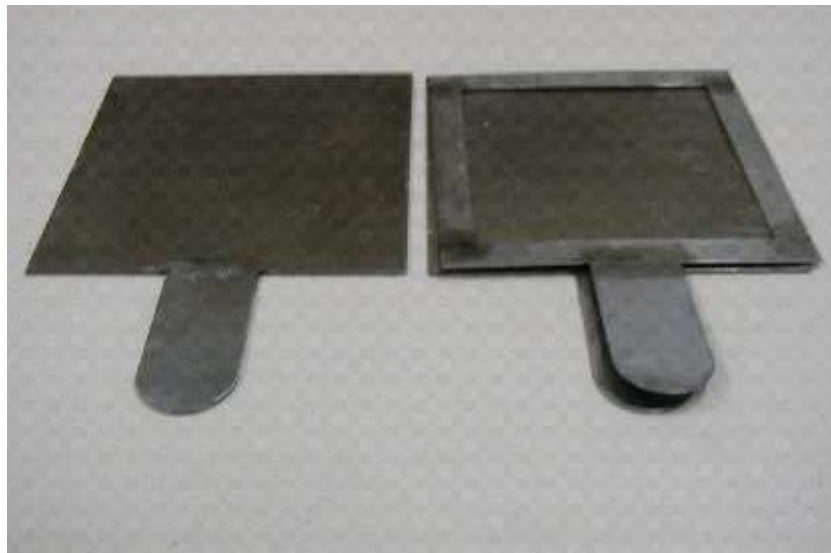


Figura 4.6 – Conjunto de formas para prensagem.



Figura 4.7 – Dispositivo para retirada de corpos de prova – ASTM D638.

Após moldagem, os corpos de prova foram curados em estufa a uma temperatura de 60°C por 1 hora, conforme orientação constante na ficha

técnica do PU 2090. Em seguida foram resfriados à temperatura ambiente para avaliação das propriedades mecânicas.



Figura 4.8 – Placa prensada após retirada dos corpos de prova.

4.2.2- Processo de Moldagem por Injeção

4.2.2.1- Materiais utilizados

Pellets de TPU 2090; Fibras Silexil; Fibras de vidro; Fibras Lapinus; Talco; Wollastonita.

4.2.2.2- Equipamento

Injetora monorosca da empresa SOFIMA, detalhes desta não nos foi repassado pela empresa alegando propriedade de conhecimento da empresa.

4.2.2.3 - Procedimento

Foram realizadas misturas manuais dos pellets do poliuretano com as fibras nas mesmas proporções da Tabela 4.1. Estas composições foram enviadas à empresa SOFIMA para obtenção dos corpos de prova em máquina de injeção, monorosca.

A moldagem por injeção resultou em mais de 50 corpos de prova com formato e dimensões para testes mecânicos de flexão e tração normalizados pela ASTM.

Dentre os corpos de prova produzidos por injetados, foram escolhidas visualmente amostras mais homogêneas e com menor número de defeitos como ranhuras e bolhas para os testes mecânicos.

4.3 - Métodos de Caracterização e Avaliação das Propriedades

4.3.1 - Análise da morfologia das fibras e compósitos por microscopia

4.3.1.1 – Análise por microscopia óptica

Esta análise visa conhecer as formas e dimensões das fibras além de comparar as possíveis quebras das fibras naturais após os diferentes processos de conformação utilizados para a incorporação das fibras à matriz polimérica.

As amostras das fibras foram analisadas com o auxílio do equipamento microscópio óptico Leica 600 com softwares para aquisição e análise de dados específicos, mostrado na Figura 4.9.



Figura 4.9 – Microscópio Óptico LEICA 600.

Foram obtidas imagens com aumentos de 5X, 10X e 20X das fibras e cargas, em sua forma natural e após processamentos (compósitos misturados e prensados na UFMG e injetados na empresa SOFIMA), e foram também realizadas diversas medidas, com auxílio do software específico acoplado a este microscópio, visando comparação das possíveis quebras após processamentos.

As amostras das fibras foram obtidas por calcinação dos corpos de prova oriundos destes processos prensagem e injeção à temperatura de 600°C por 1h. Posteriormente estas amostras foram dispersas em álcool etílico, gotejadas sobre as lâminas de vidro e levadas à estufa para fixação para posterior análise microscópica.

Em cada amostra de fibras obtidas após cada processo (natural, injeção, prensagem), foram efetuadas em média 350 leituras, de comprimento, largura, área e razão de forma em pontos distintos da lâmina.

4.3.1.2 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises fractográficas dos corpos-de-prova dos compósitos a base de poliuretano reforçados com fibras e cargas, obtidos pelos processos descritos nos itens anteriores, rompidos após resfriamento em nitrogênio (Goldstein et. al., 1992).

Foi utilizado o equipamento marca Jeol, modelo JSM-5410, com microssonda dispersiva em energia marca Noran, modelo TN-M3055 (Figura 4.10).

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para avaliação dos vários aspectos morfológicos dos compósitos produzidos:

- a. Grau de dispersão das fibras na matriz;
- b. Nível de interação matriz-fibra;
- c. Orientação das fibras na matriz;
- d. Tamanhos das fibras incorporadas na matriz.

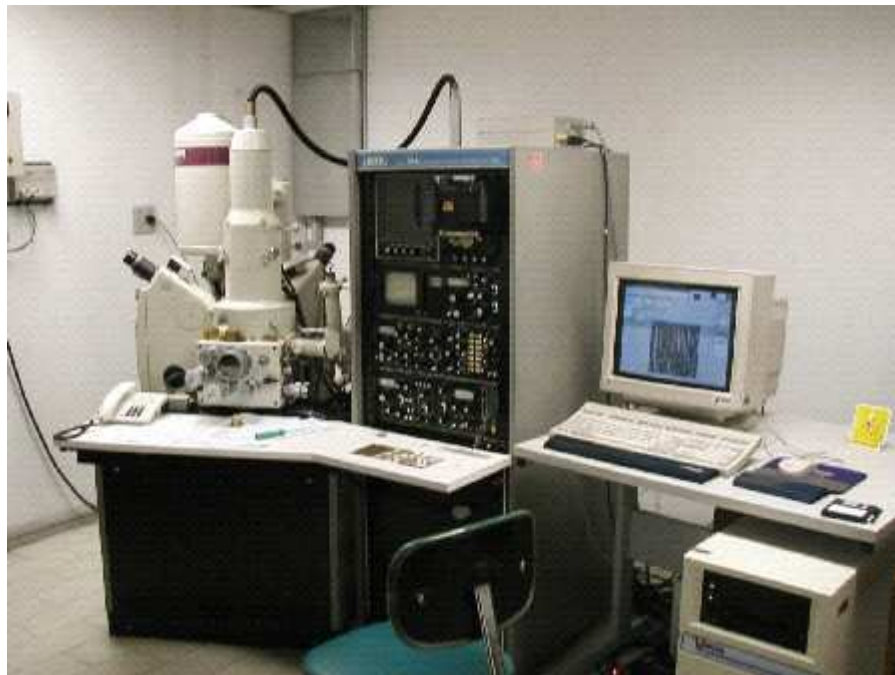


Figura 4.10 – Microscópio Eletrônico de Varredura.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na superfície de fratura das amostras, produzidas após resfriamento em nitrogênio líquido visando observar a interface matriz x fibra.

O resfriamento em nitrogênio líquido garante a realização da fratura em situações de elevada fragilidade, onde deformações plásticas, que dificultam a visualização dos mecanismos de fratura, são minimizadas.

As superfícies de fratura produzidas foram metalizadas com uma liga Au-Pd para permitir condução elétrica durante análise por microscopia eletrônica de varredura das amostras.

4.3.2 - Testes Mecânicos de Tração

O teste de tração nas amostras misturadas foi realizado para se levantar uma série de propriedades mecânicas consideradas importantes na definição do comportamento mecânico dos materiais.

Foram realizados testes mecânicos de tração seguindo a norma ASTM para testes de tração em polímeros e polímeros reforçados - ASTM D-638, em máquina de ensaios Universal EMIC com célula de carga de 2kN (Figura 4.11).

Os ensaios foram monitorados e visualizados através de um microcomputador acoplado à máquina de ensaios, dotado de software de aquisição e manipulação de dados (Figura 4.12).

Ensaio mecânico de tração foram realizados em amostras com as seguintes dimensões aproximadas: 160 mm de comprimento, 2.5 mm de largura e 1 mm de espessura. Estas medidas foram realizadas com um paquímetro digital marca Mitutoyo de precisão de 0,01 mm.

As seguintes condições operacionais foram usadas:

- velocidade de deformação = 50 mm/min;
- número mínimo de amostras = 5.



Figura 4.11 - Máquina de tração modelo EMIC .

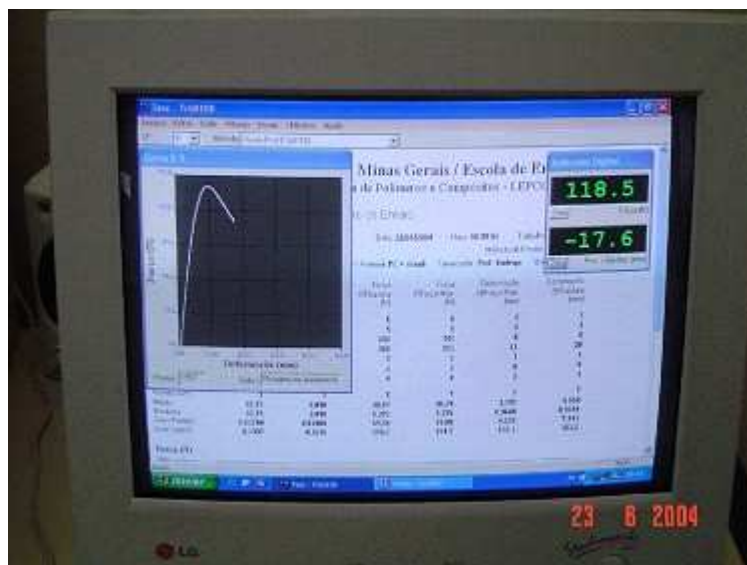


Figura 4.12 - Monitoramento de ensaios mecânicos

4.3.3 - Análise termogravimétrica

As fibras, cargas e compósitos foram submetidos à análise termogravimétrica TGA no equipamento LECO TGA 601 Thermo Gravimetric Analysis, da LECO Corporation, mostrado Figura 4.13.

As condições de análise foram: taxa de aquecimento (10%/min); atmosfera oxidante (ar) e amostra de aproximadamente 2 gramas.

A análise de TGA forneceu a variação de massa das amostras em função do aumento da temperatura através das medidas de peso efetuadas continuamente, permitindo conhecermos o comportamento, a estabilidade dos materiais nestas condições.



Figura 4.13 - Equipamento LECO TGA 601

4.3.4 - Densidade dos materiais estudados

A densidade é a razão entre a massa e o volume de determinado material, normalmente expressa em g/cm^3 . Para partículas ou sólidos porosos, pode-se definir três tipos de densidade: a verdadeira (peso específico), a aparente e a volumétrica.

Para a determinação do peso específico foi utilizado o método da Picnometria de Hélio, que consiste basicamente na permeação das partículas com o gás

hélio com o intuito de aproximar o volume do sólido ao seu volume cristalográfico, sem poros.

Foi utilizado o procedimento MPDD-P-054 – Procedimento para Determinação de Peso Específico do centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Magnesita S/A.

Os cálculos foram obtidos com a fórmula:

$$V_p = V_c + V_a / (1 - (P_2/P_3)) \text{ e } D = m/V_p \quad (3)$$

Onde:

V_p = volume cm^3

V_c = volume adicional cm^3

V_a = volume da célula cm^3

D = densidade g/cm^3

m = massa da amostra g

O equipamento utilizado para realizar as determinações do peso específico está exibido na Figura 4.14.



Figura 4.14 - Equipamento Stereopycnometer para determinação peso específico.

4.3.5 - Análise por infravermelho

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos no equipamento Perkin-Elmer (Paragon 1000), mostrado na Figura 4.15. Para as fibras, tais amostras foram dispersas em KBr (1% em massa) e em seguida analisadas via FTIR.

Para amostras contendo polímero (poliuretanos acrescidos de fibras/cargas) foi usado o acessório de reflexão total atenuada (ATR).



Figura 4.15 - Equipamento para FTIR modelo Perkim-Elmer (Paragon 1000).

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Análise da morfologia das fibras por micrografia

5.1.1 – Análise por microscopia óptica das fibras e cargas antes da incorporação no PU

A morfologia das fibras e cargas usadas neste trabalho foi investigada por microscopia ótica. Os resultados estão expostos nas Figuras e Tabelas a seguir.

5.1.1.1 Fibras Silexil antes da incorporação no PU

A Figura 5.1 revela o aspecto morfológico das fibras Silexil antes de sua utilização no processamento dos compósitos com PU.

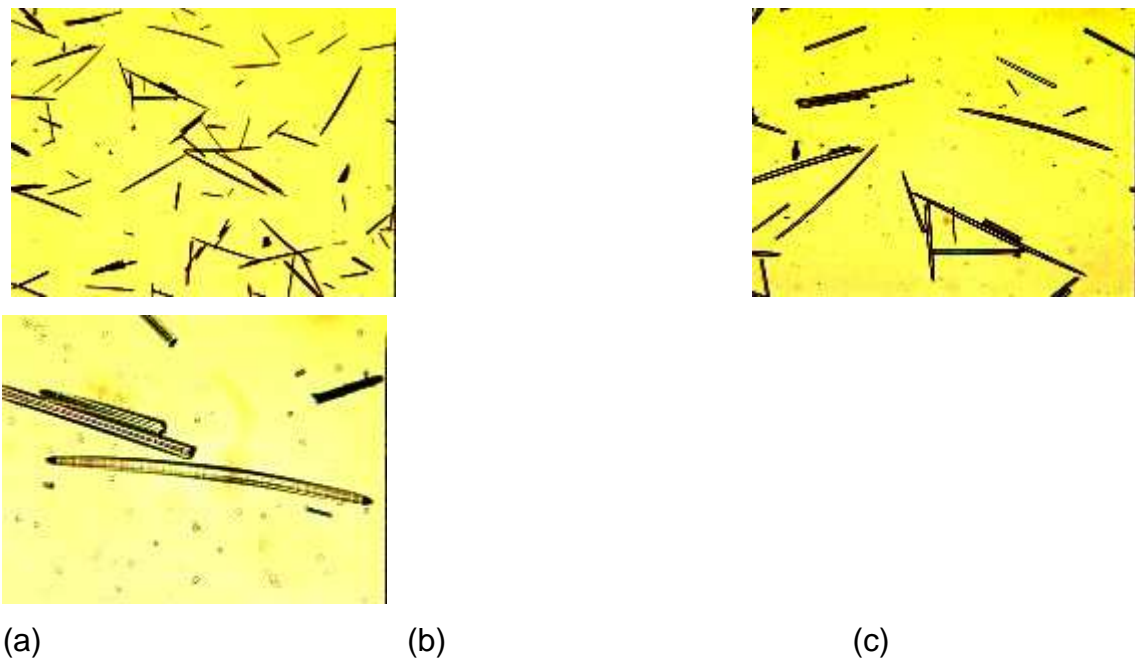
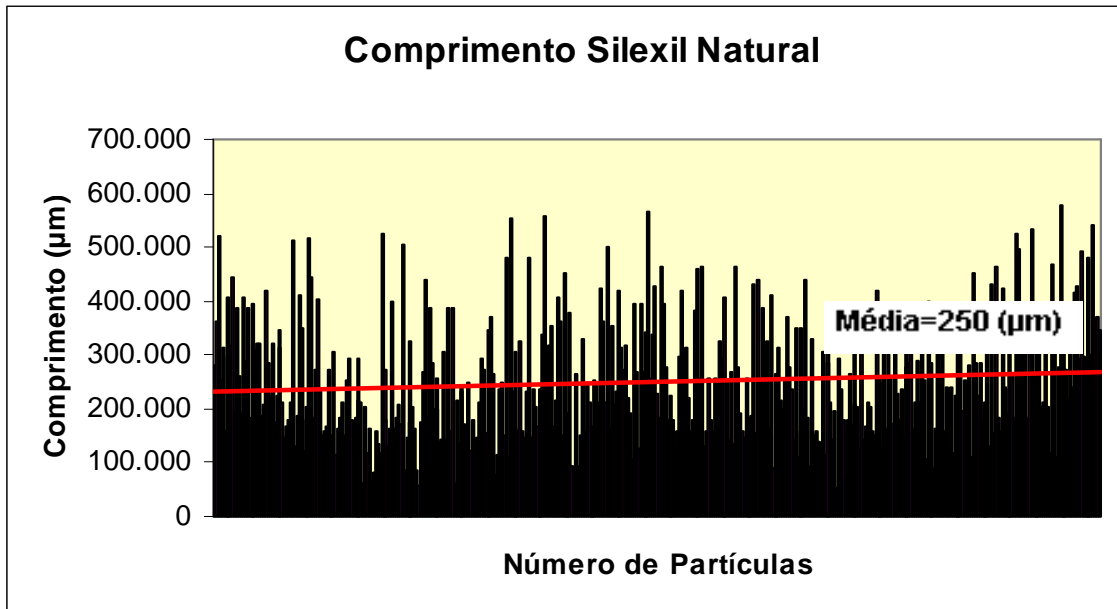


Figura 5.1 – Silexil natural aumento 5x (a) , 10x (b) e 20x (c).

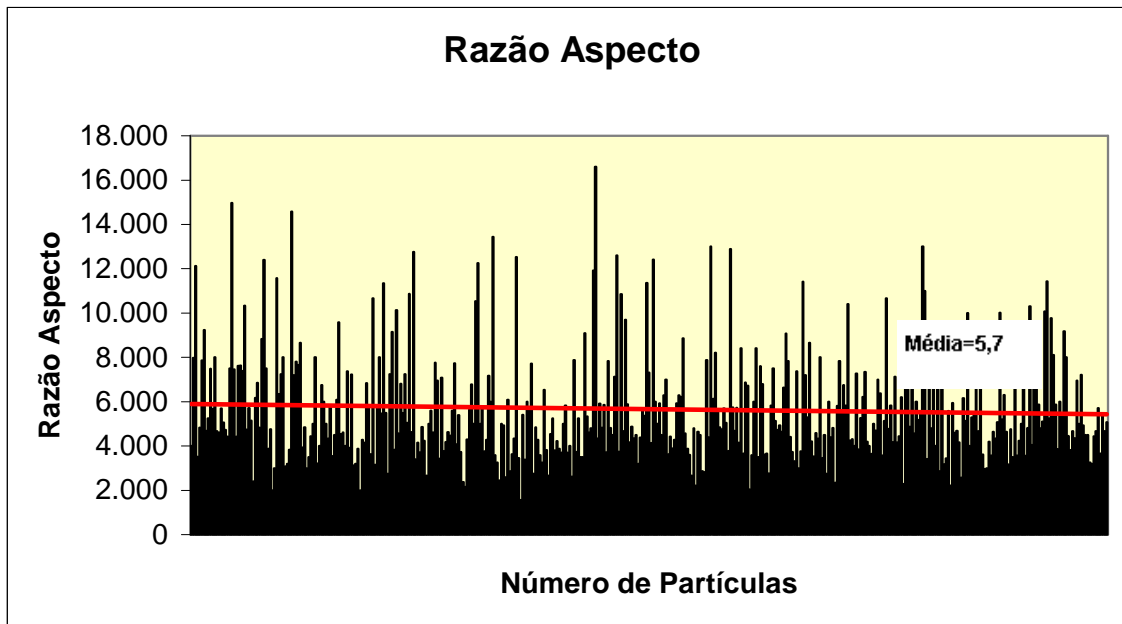
A Tabela 5.1 e a Figura 5.2. informam os resultados da quantificação das micrografias obtidas. Pode-se perceber que estas fibras apresentam um comprimento média de 250 μm e razão de forma média igual a 5,6.

Tabela 5.1 – Tamanho das fibras Silexil em sua forma natural

Number	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	AspectRatio
429						
Média	379.373	305.198	250.323	35.777	627.004	5.664
Desvio Padr	192.347	148.376	110.960	25.749	468.417	2.446
Desvio Médio	164.838	126.768	90.852	16.114	341.231	1.856
Máximo	739.000	568.000	575.950	212.659	3.303.146	16.600
Mínimo	33.000	61.000	53.165	1.887	19.497	1.555



(A)

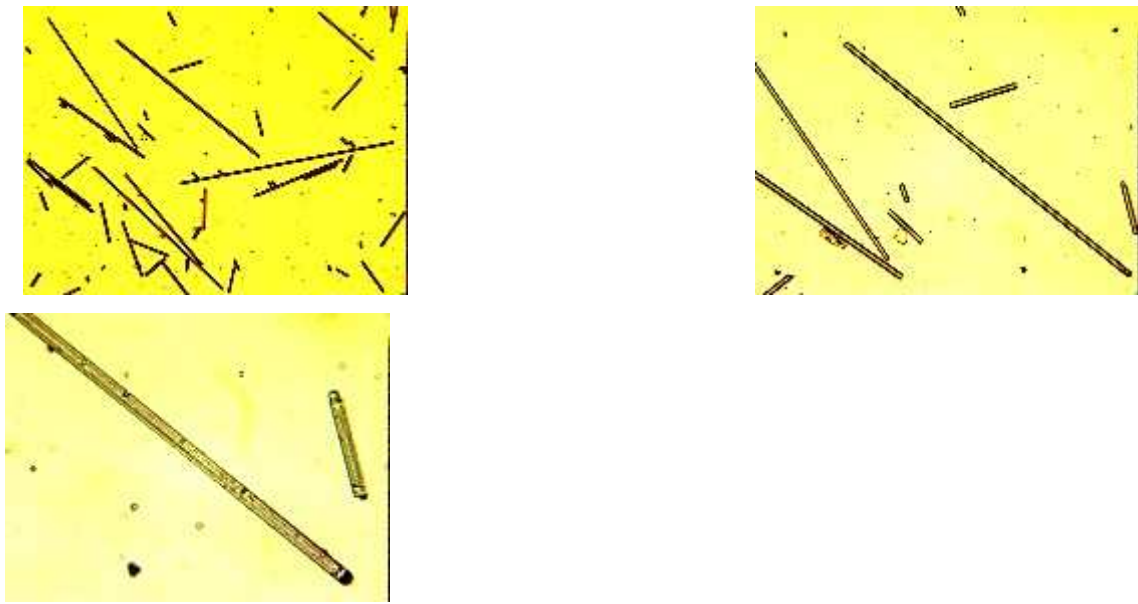


(B)

Figura 5.2 - (A) Comprimento e (B) razão de forma das fibras Silexil.

5.1.1.2 Fibras de vidro antes da incorporação no PU

A Figura 5.3 mostra fotomicrografias das fibras de vidro antes de sua utilização no processamento dos compósitos com PU. A Tabela 5.2 e Figura 5.4 mostram os dados quantificados das imagens.



(a)

(b)

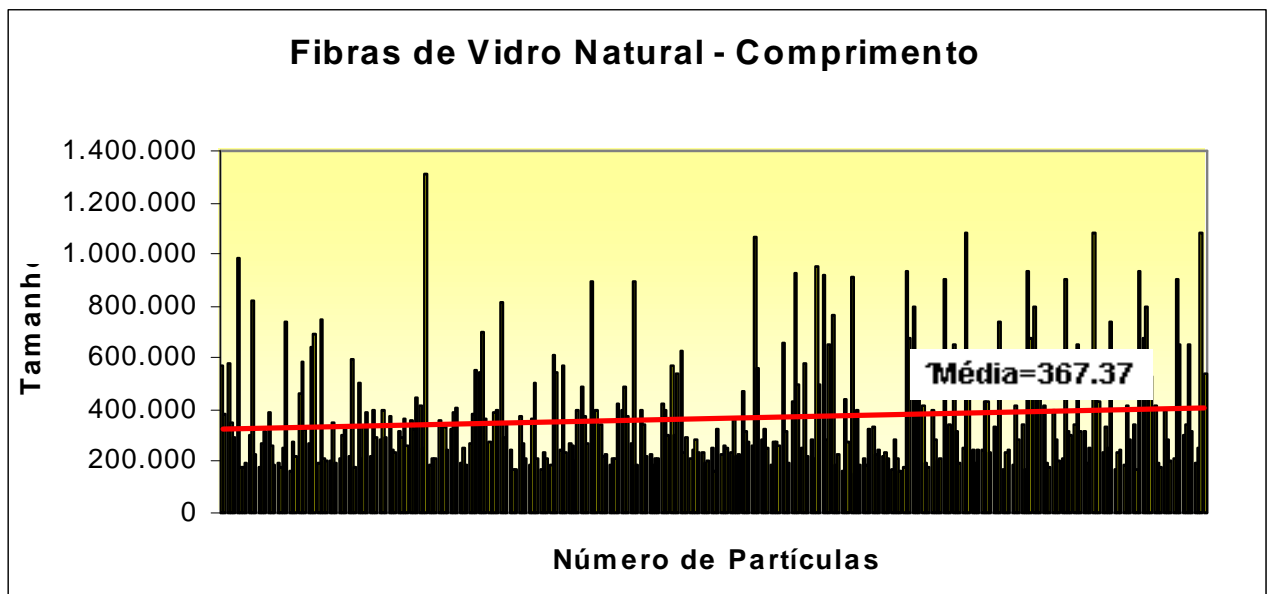
(c)

Figura 5.3 – Fibras de Vidro natural aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

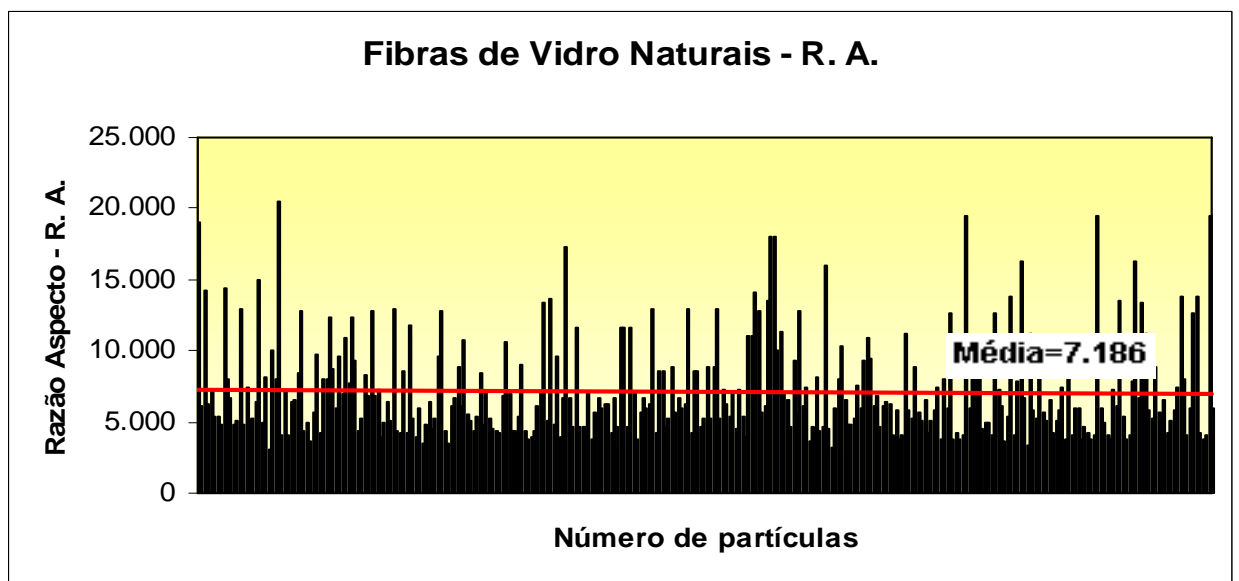
Tabela 5.2 – Tamanho das Fibras de Vidro em sua forma natural.

Features	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	Aspect Ratio
318						
Média	379.226	329.906	367.368	66.707	1.305.607	7.186
Desvio P	175.462	139.171	212.538	54.522	1.000.941	3.451
Mínimo	32.000	64.000	156.962	2.532	326.583	3.047
Máximo	739.000	573.000	1.308.863	445.570	6.035.454	20.444

Os resultados permitem concluir que as fibras de vidro moídas usadas são mais compridas que as fibras Silexil, apresentando um valor médio de 367 μm e uma razão de forma um pouca mais elevada, em torno de 7,1.



(A)



(B)

Figura 5.4 - (A) Comprimento e (B) razão de forma das fibras de vidro.

5.1.1.3 Fibras Lapinus antes da incorporação no PU

A Figura 5.5 revela aspectos morfológicos das fibras Lapinus antes de sua utilização no processamento dos compósitos com PU. A Tabela 5.3 e a Figura 5.6 mostram os resultados do processo de quantificação e análise das imagens.

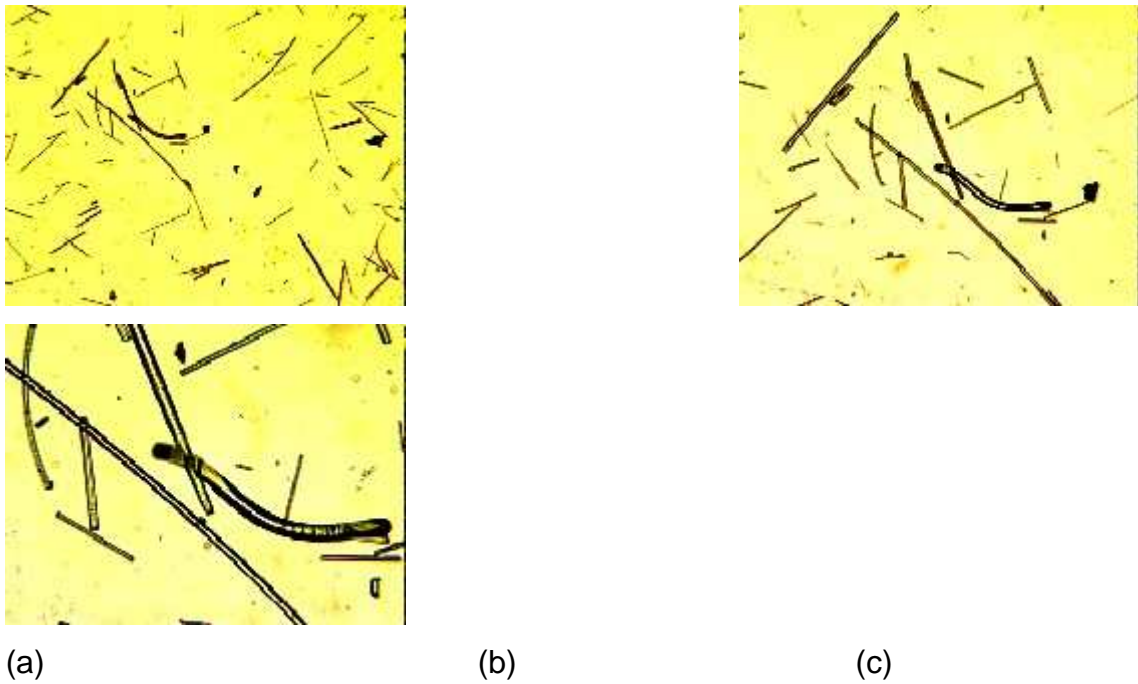
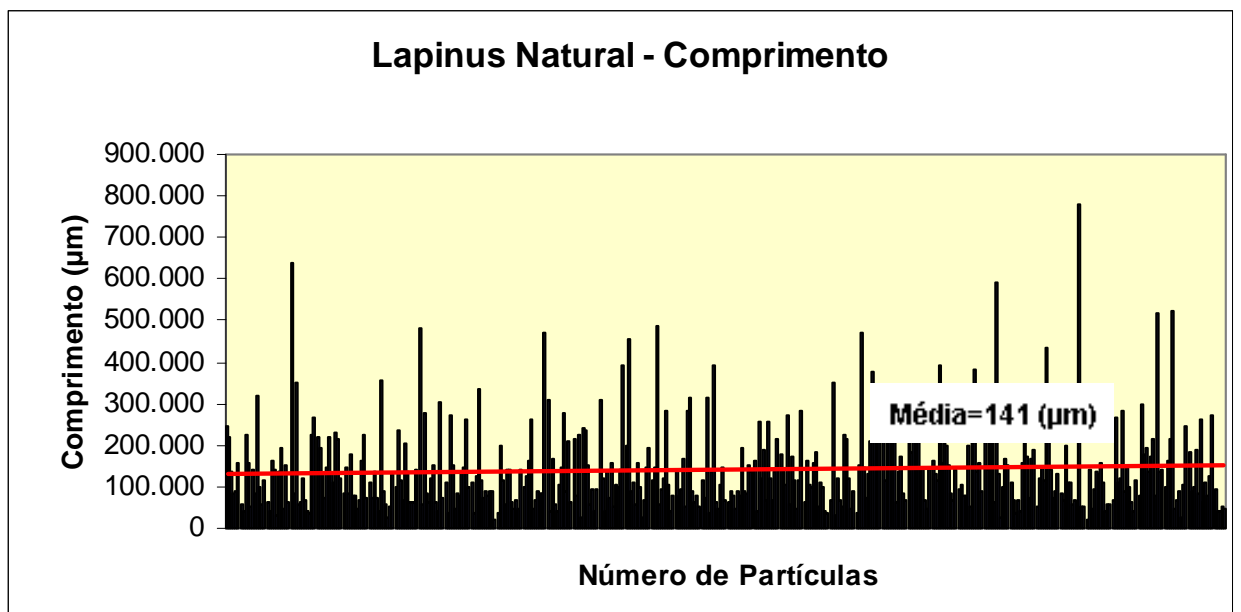


Figura 5.5 – Fibras Lapinus natural aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

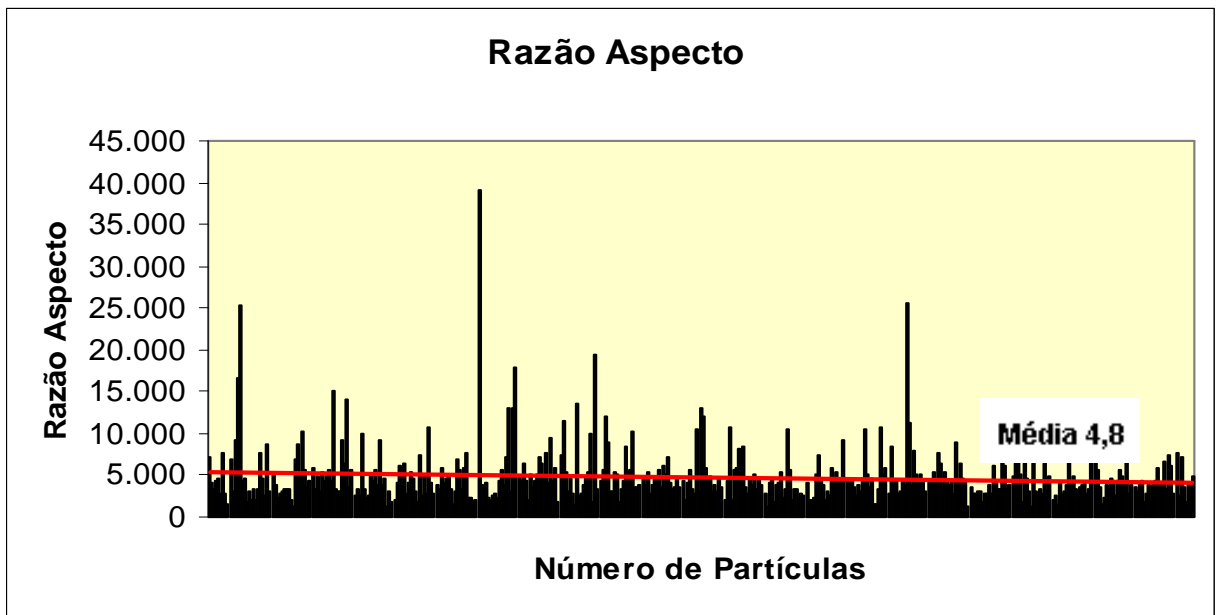
As fibras Lapinus apresentam comprimentos inferiores ($140 \mu\text{m}$) e mais baixas razão de forma (4,8) que as fibras Silexil e de vidro. Pode-se observar ainda uma dispersão maior de tamanhos, incluindo comprimentos e diâmetros (Figura 5.5).

Tabela 5.3 – Tamanho das fibras Lapinus em sua forma comercial

Features	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Roundness	AspectRatio
421						
Média	383.905	317.181	140.597	32.430	10.308	4.804
Desvio P	205.375	141.652	103.467	29.296	8.215	3.394
Desvio Méc	178.752	120.532	74.305	16.300	5.506	2.030
Mínimo	32.000	64.000	22.785	5.063	1.572	1.157
Máximo	739.000	570.000	779.748	435.444	79.292	39.000



(A)



(B)

Figura 5.6 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das fibras Lapinus.

5.1.1.4 Wollastonita antes da incorporação no PU

A morfologia das partículas de wollastonita estão exibidas nas micrografias da Figura 5.7, enquanto os respectivos dados quantificados estão expostos na Figura 5.8 e Tabela 5.4.

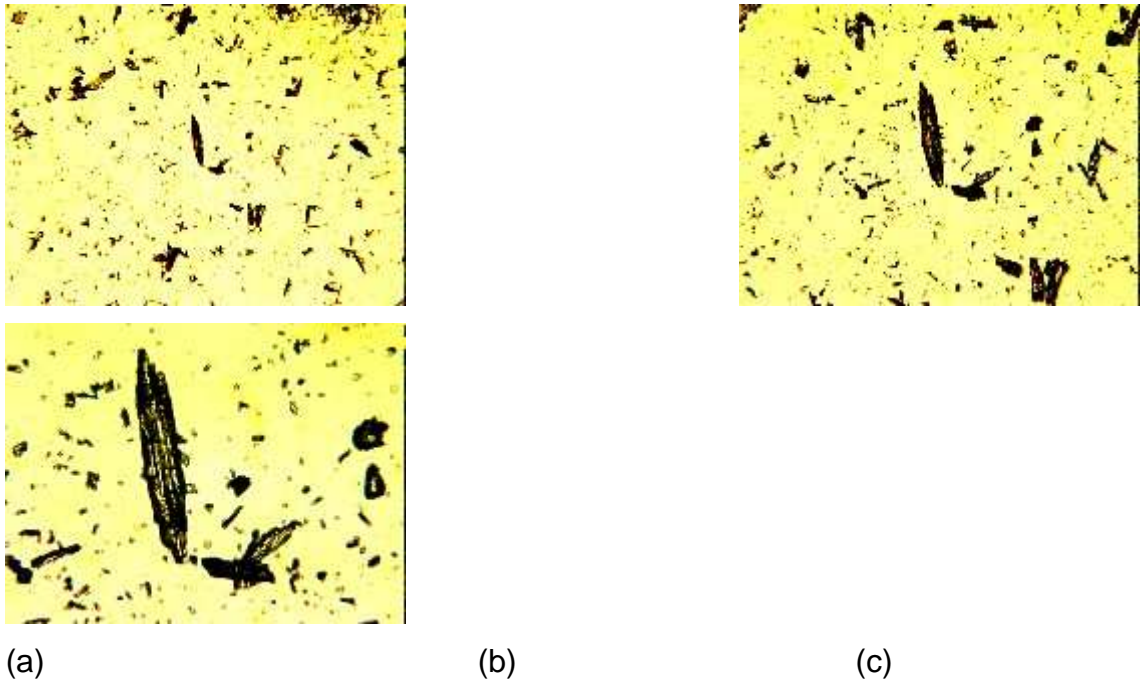
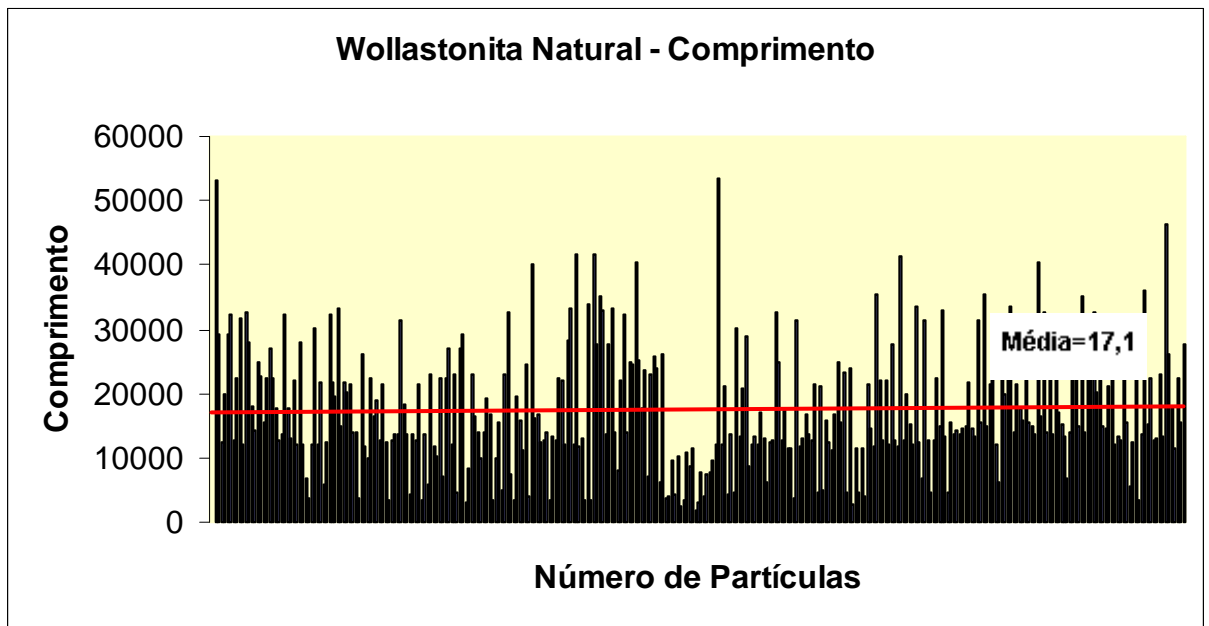


Figura 5.7 – Wollastonita em sua forma comercial aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

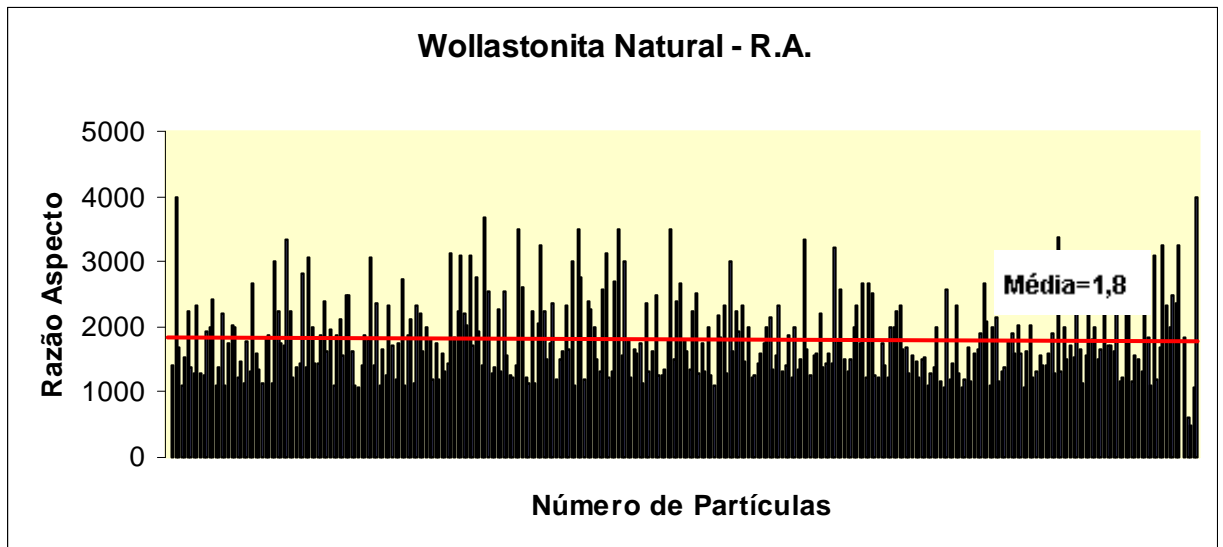
As partículas de wollastonita apresentaram comprimento (17 μm) e razão de forma com valores muito inferiores aos valores relatados para as fibras. Como razões de forma inferiores a 3 são característicos de partículas e não de fibras, a wollastonita usada neste estudo deve ser referida como partícula.

Tabela 5.4 – Tamanho Wollastonita em sua forma comercial

Features 326	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	AspectRatio
Média	412.440	337.179	17.082	3.642	20.839	1.832
Desvio Padrão	205.894	150.449	9.411	3.144	27.137	602
Desvio Médio	177.687	129.291	7.586	1.964	14.913	486
Mínimo	36.000	63.000	1.768	1.010	4.040	1.062
Máximo	739.000	571.000	53.535	27.778	264.394	4.000



(A)



(B)

Figura 5.8 – (A) Comprimento e (B) razão de forma da wollastonita.

5.1.1.5 Talco antes da incorporação no PU

A Figura 5.9 mostra fotomicrografias das partículas de talco antes de sua utilização no processamento dos compósitos com PU. A Tabela 5.5 e Figura 5.10 mostram os dados quantificados das imagens.

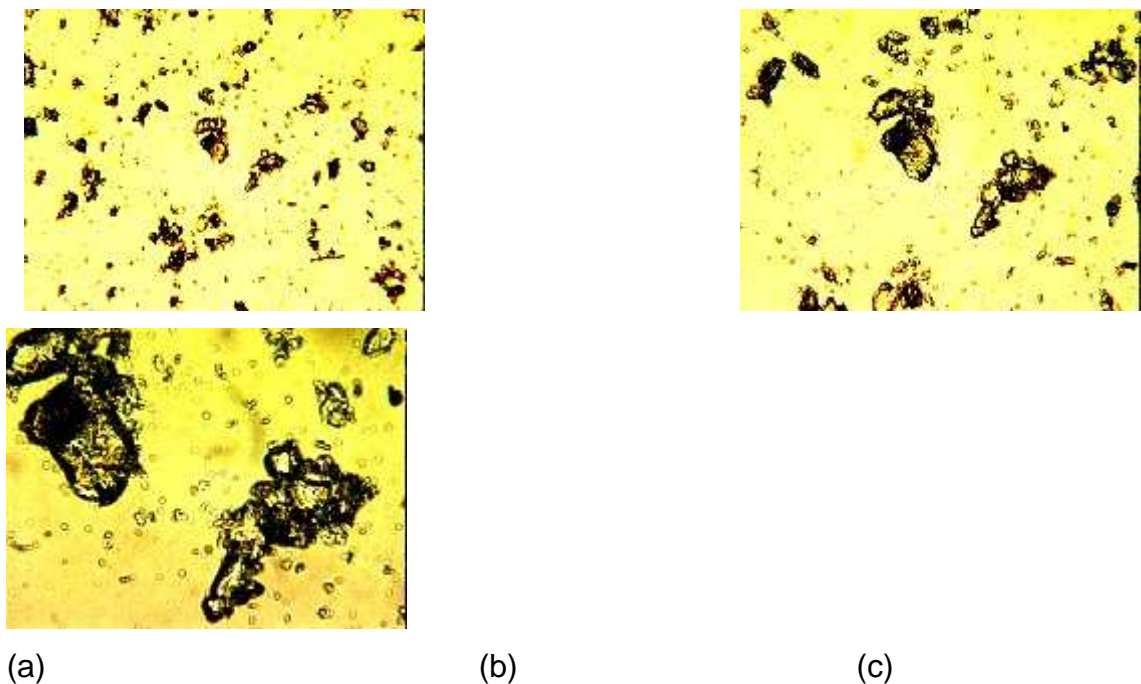
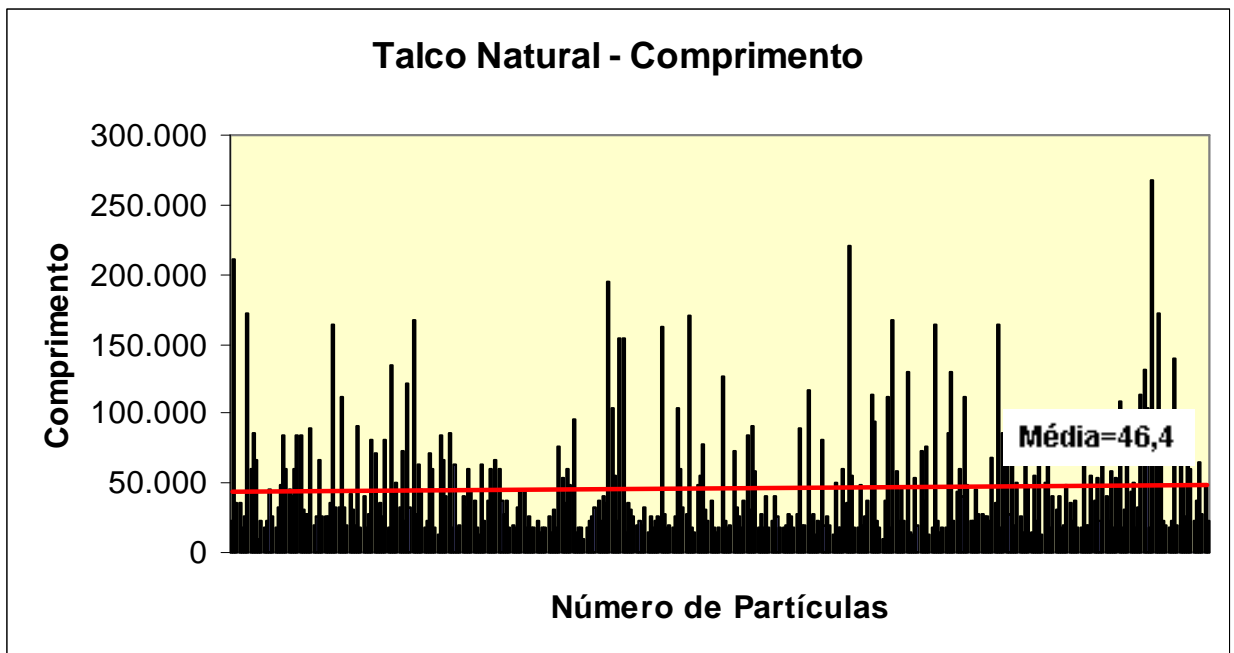


Figura 5.9 – Talco em sua forma comercial aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

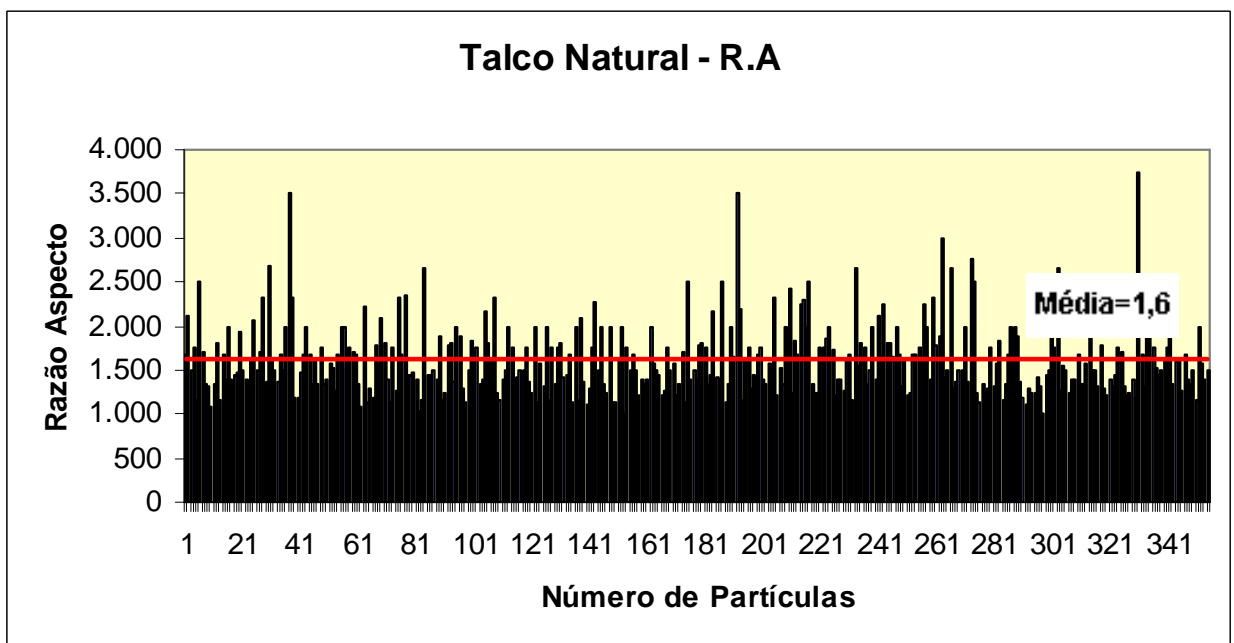
Os resultados permitem visualizar que as partículas de Talco são mais grosseiras que as partículas de wollastonita, apresentando um valor médio de 46 μm e uma razão de forma um pouco mais elevada, em torno de 1,6.

Tabela 5.5 – Talco em sua forma comercial

Features 431	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	AspectRatio
Média	390.248	317.986	46.387	28.961	157.340	1.615
Desvio Padrão	203.724	145.614	39.340	24.427	174.469	405
Desvio Médio	175.468	124.966	28.298	18.436	114.417	306
Max	739.000	572.000	268.355	136.709	1.346.838	3.750
Min	33.000	62.000	10.127	5.063	37.975	306



(A)



(B)

Figura 5.10 – (A) Comprimento e (B) razão de forma do talco.

5.1.2. Microscopia óptica das fibras após processo de injeção

5.1.2.1 Fibras Silexil após processo de Injeção

Compósitos moldados por injeção, baseados em fibras Silexil misturadas com PU, foram submetidos à um tratamento térmico a altas temperaturas que permitiu a queima do polímero e recuperação das fibras. Tais fibras recuperadas foram então examinadas por microscopia óptica. Exemplos de imagens capturadas estão mostradas na Figura 5.11.

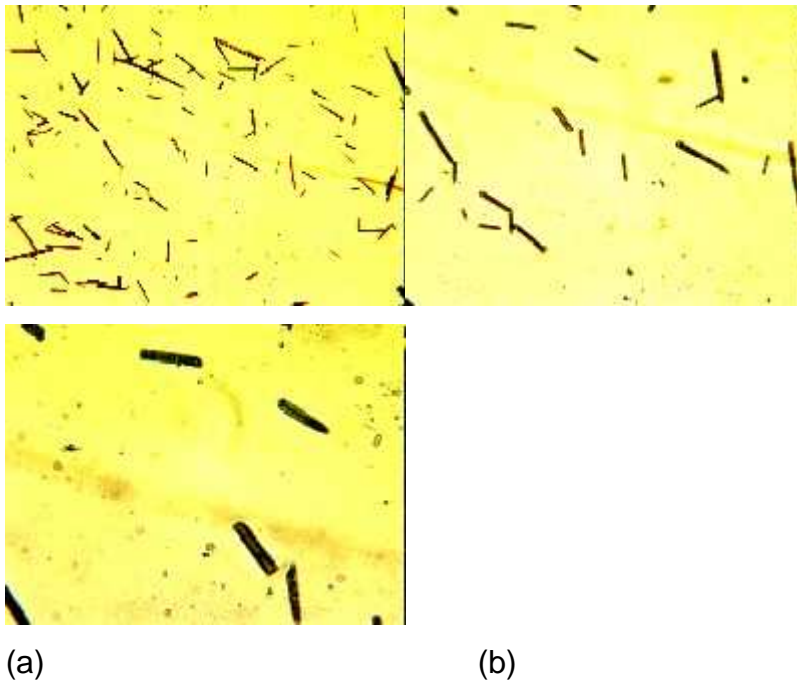
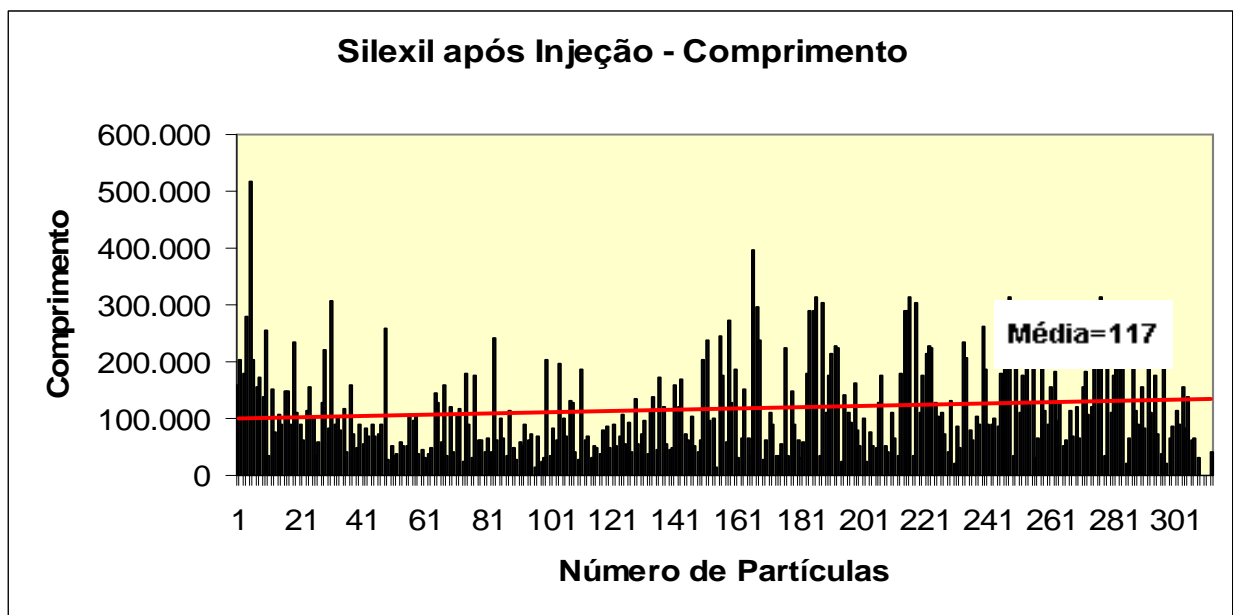


Figura 5.11 – Fibras Silexil após injeção: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

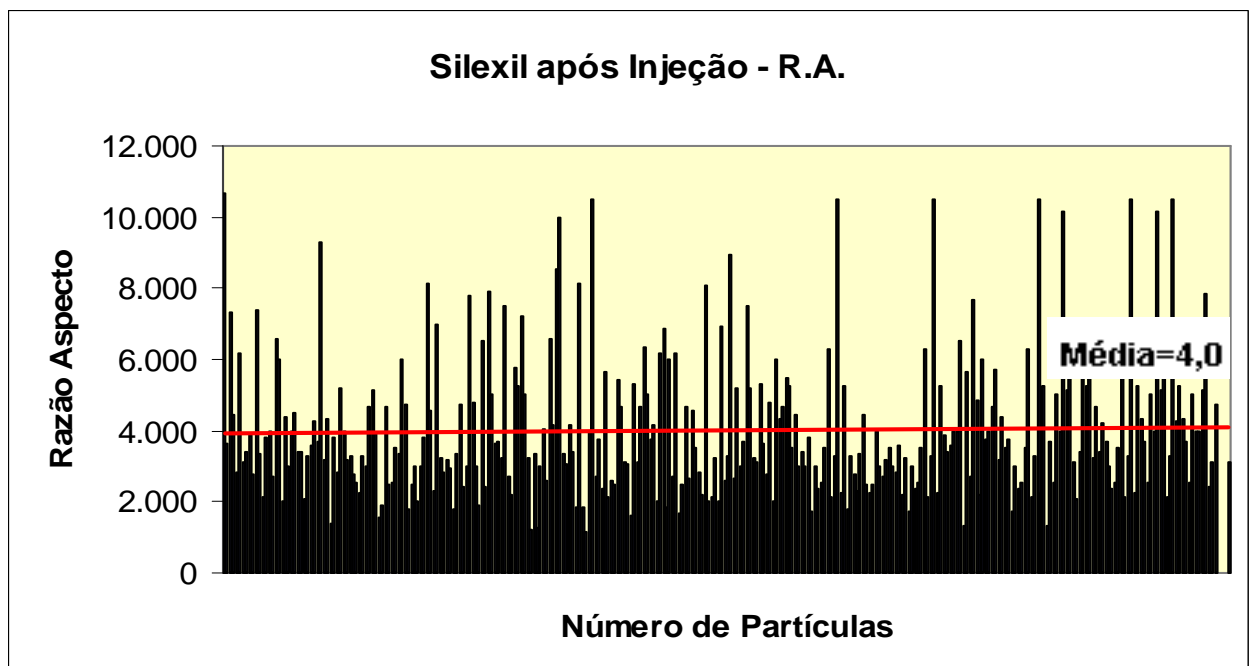
As imagens obtidas, assim como a quantificação das mesmas (Figura 5.12 e Tabela 5.6), permitiu notar que o processo de injeção levou à uma redução drástica do comprimento das fibras (de 250 – comprimento original - para 40 μm) e de razão de forma (de 6 para 3,11). Tal resultado evidencia que as condições rigorosas de atrito, pressão e tensões de cisalhamento entro da injetora, geram processos de degradação das fibras.

Tabela 5.6 – Silexil após injeção.

Features	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	AspectRatio
308	410.000	566.000	40.886	22.785	169.621	3.111
Média	394.790	329.544	117.025	33.665	310.303	4.035
Min	34.000	61.000	15.190	5.063	43.038	1.173
Max	739.000	573.000	518.081	311.393	2.931.651	10.663



(A)



(B)

Figura 5.12 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das fibras Silexil após injeção.

5.1.2.2 Fibras de Vidro após processo de injeção

Micrografias de fibras de vidro, recuperadas após serem usadas na produção de compósitos moldados por injeção com PU, estão mostradas na Figura 5.13. A redução no tamanho das fibras quando comparadas com as fibras originais pode ser notada nesta figura. Os valores medidos para comprimento e razão de forma (exibidos na Figura 5.14 e Tabela 5.7) confirmam uma redução de 370 – comprimento original - para 160 μm e de razão de forma (de 7 para 5). Tal resultado evidencia mais uma vez que as condições rigorosas de atrito, pressão e tensões de cisalhamento dentro da injetora, geram processos de degradação das fibras.

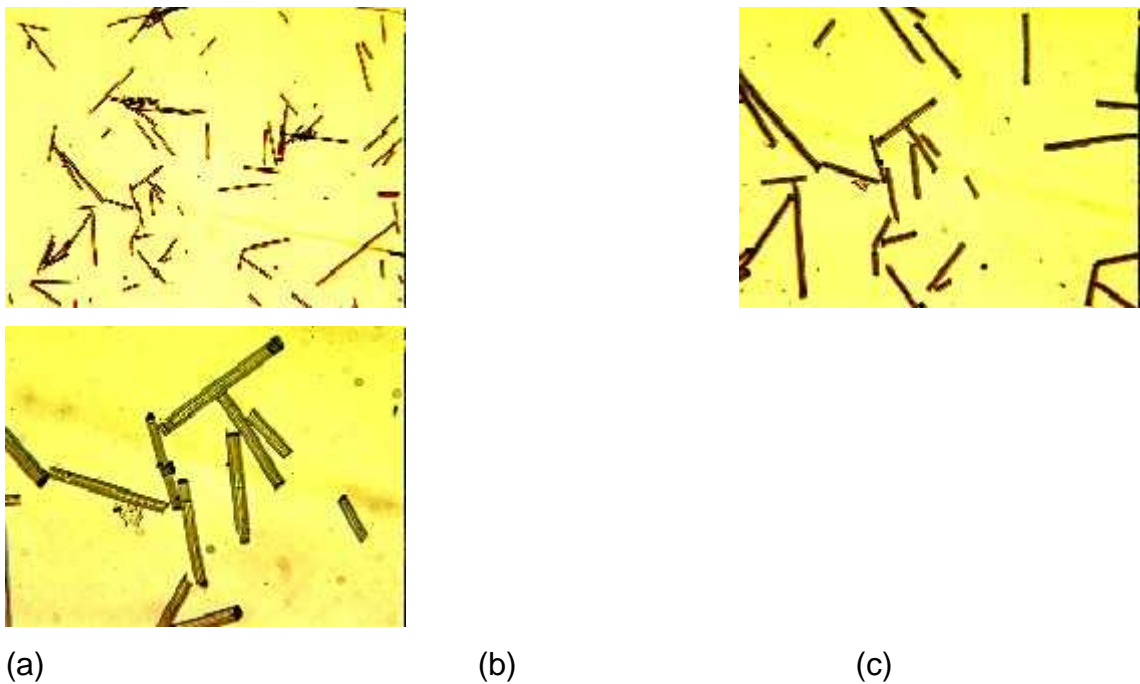
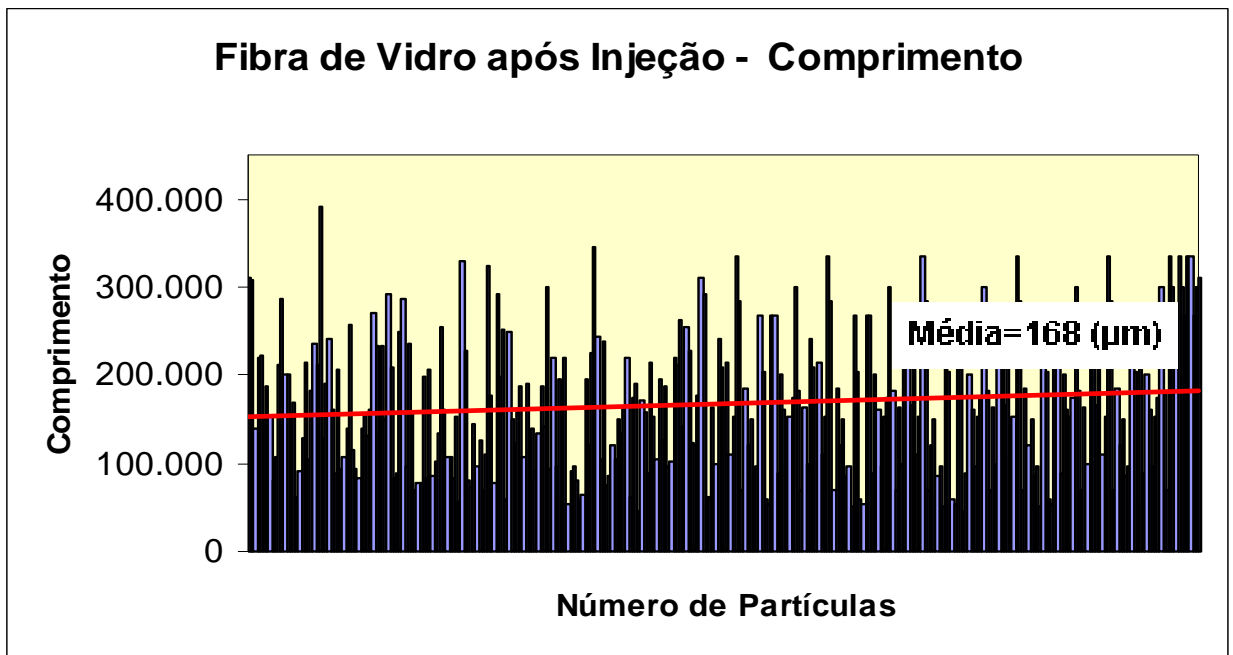


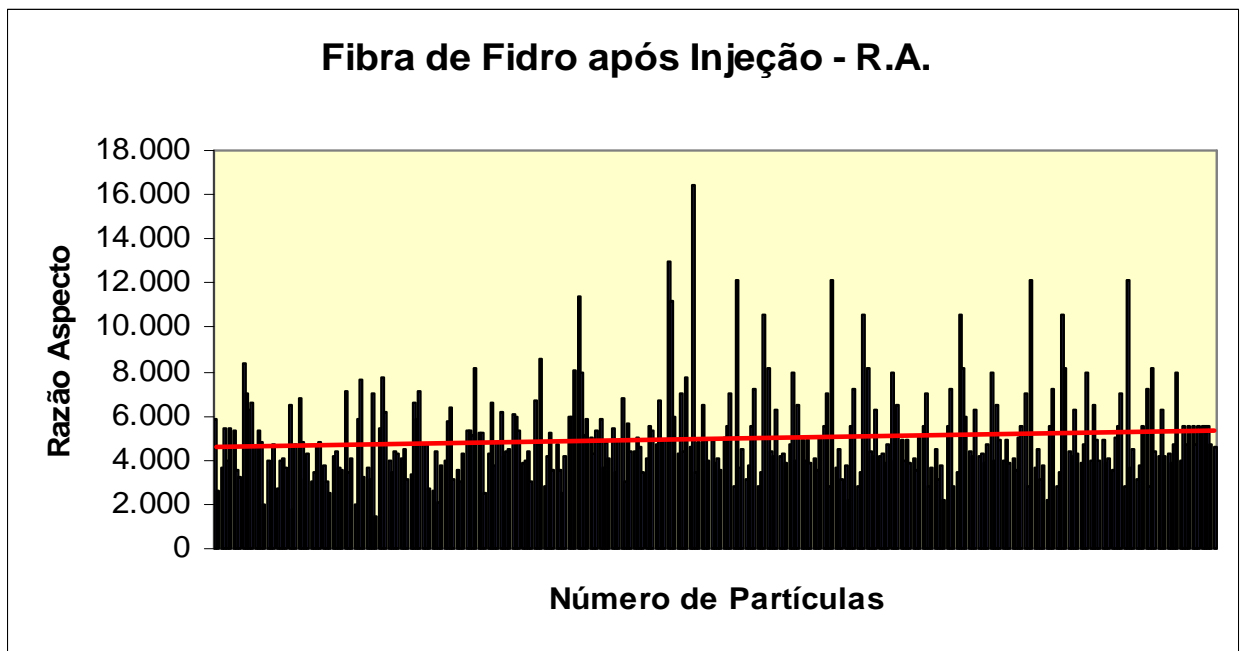
Figura 5.13 – Fibras de vidro após injeção: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

Tabela 5.7 – Fibras de Vidro após injeção.

Features	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	Aspect Ratio
Média	402.452	353.319	168.006	35.043	397.830	5.003
Desvio P	154.528	133.148	65.633	12.748	152.475	1.413
Mínimo	32.000	62.000	45.570	7.595	103.798	1.467
Máximo	738.000	573.000	392.406	194.937	1.308.863	16.428



(A)



(B)

Figura 5.14 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das fibras de vidro após injeção.

5.1.2.3 Wollastonita após processo de injeção

Micrografias das partículas de wollastonita, recuperadas após moldagem por injeção, estão exibidas na Figura 5.15 e, quando comparadas com as partículas de wollastonita originais, denotam uma pequena degradação de seu tamanho e aspecto. A Tabela 5.8 e Figura 5.16 mostram quantitativamente que o tamanho médio das partículas de wollastonita foi de 16 μm e razão de forma igual a 1,6 após participarem da moldagem por injeção em comparação com 17 μm e 1,8 antes desta operação. Neste caso, como as partículas inicialmente já eram menores e de baixa razão forma, mesmo as condições agressivas da moldagem por injeção não foram suficientes para alterar dramaticamente as dimensões e forma das partículas.

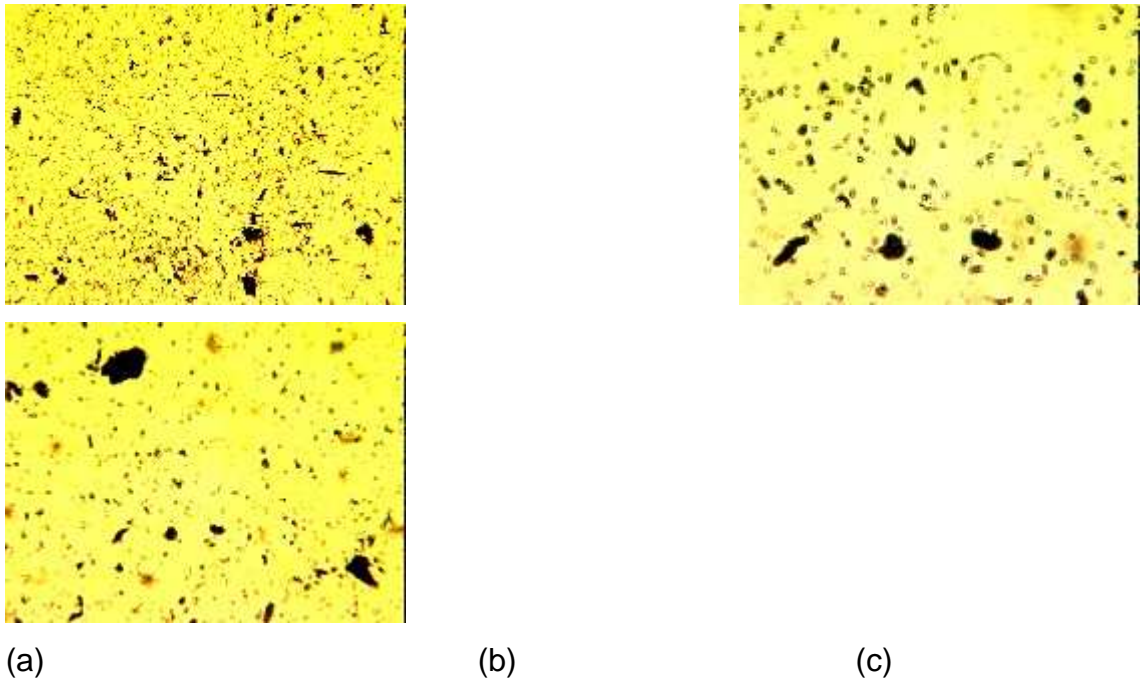
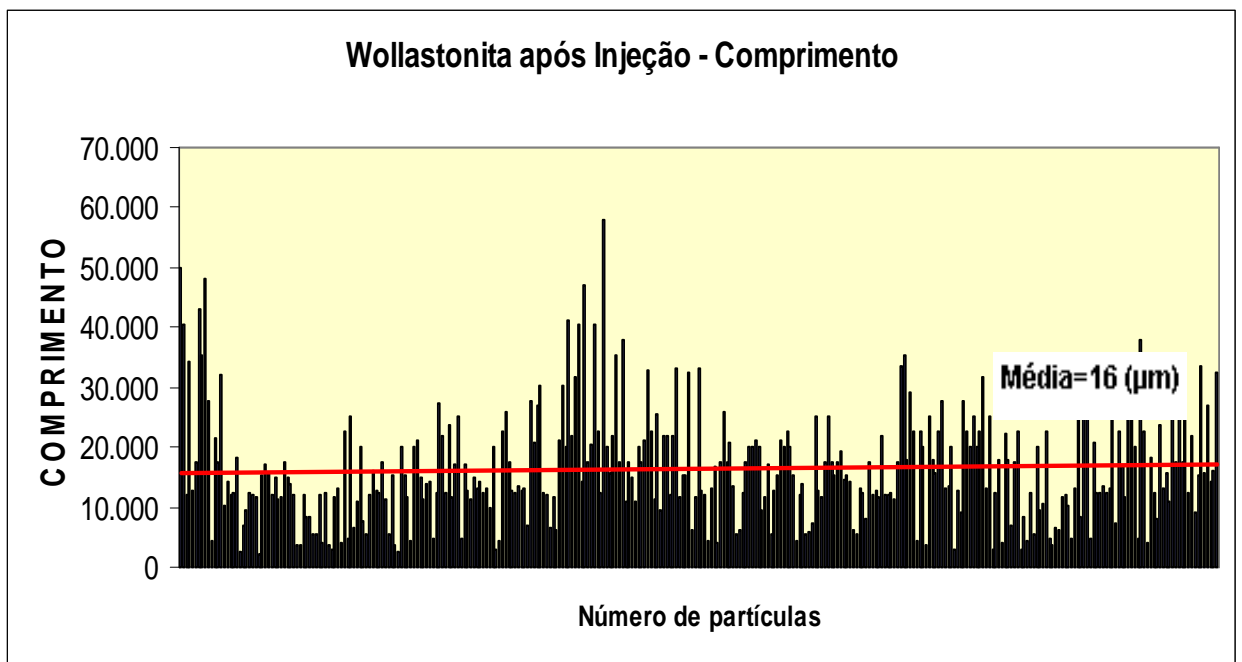


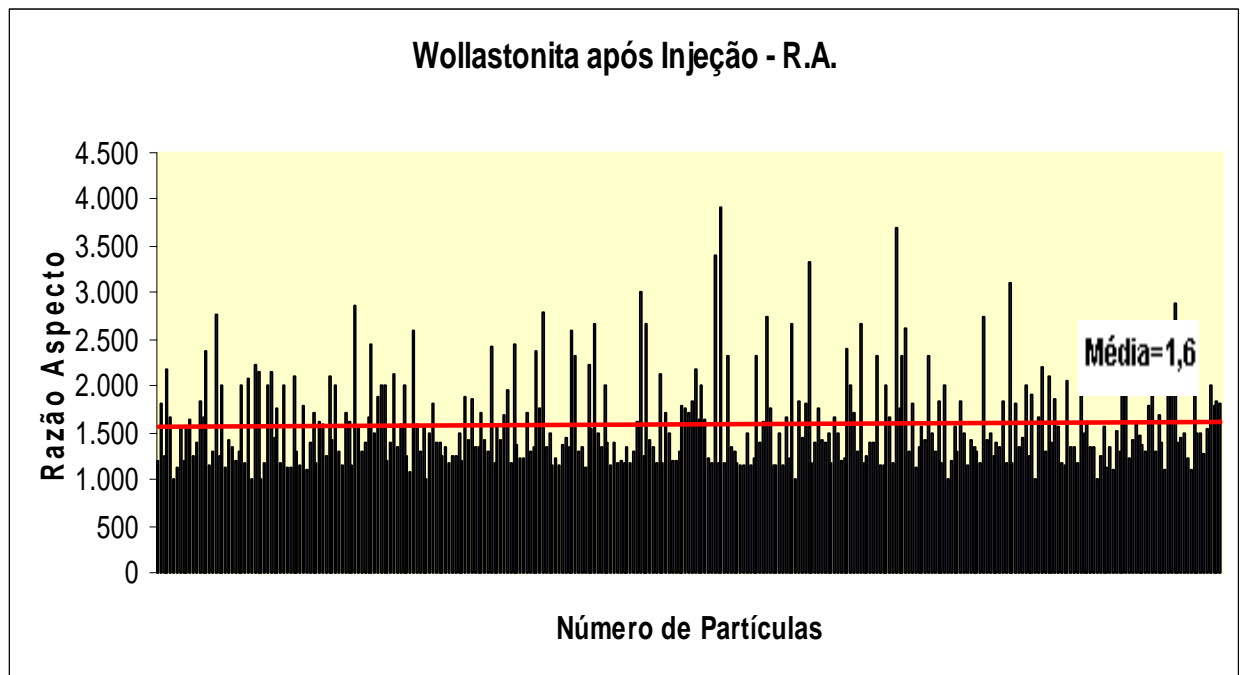
Figura 5.15 – Wollastonita após injeção: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

Tabela 5.8 –Wollastonita após injeção.

Features	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	Aspect Ratio
Média	387.036	310.954	16.451	2.799	16.622	1.591
DesvioMédic	184.353	135.553	7.155	1.468	12.894	375
Desvio Padr	211.392	153.799	9.304	2.226	24.690	489
Mínimo	37.000	61.000	2.273	1.010	3.788	1.000
Máximo	734.000	572.000	58.080	18.182	282.575	3.904



(A)

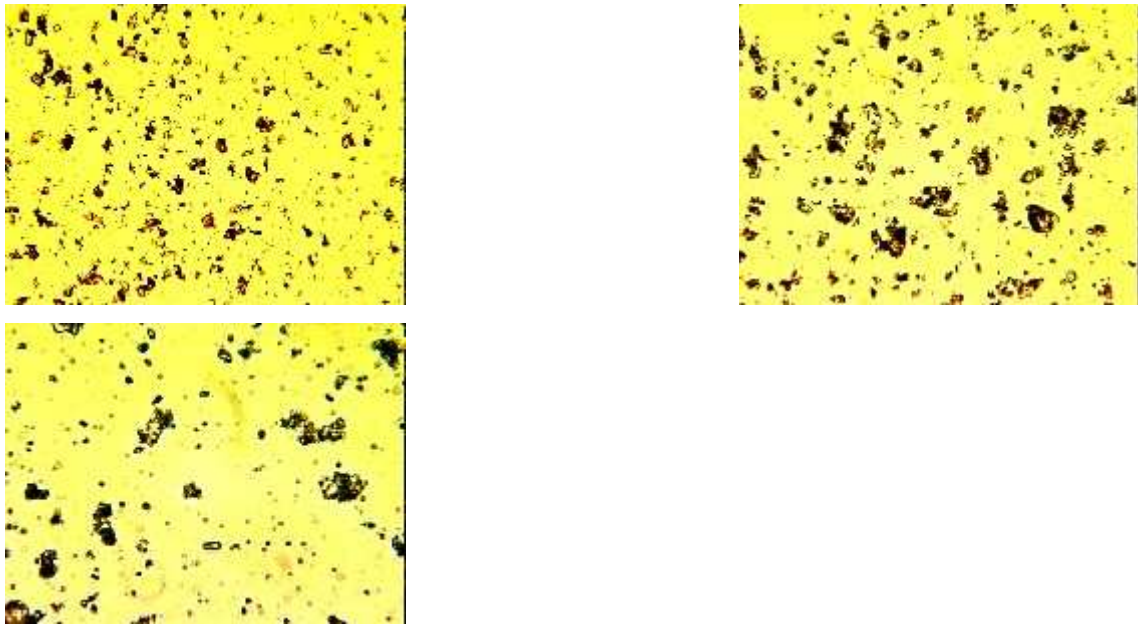


(B)

Figura 5.16 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das partículas de wollastonita após injeção.

5.1.2.4 Talco após processo de injeção

As imagens das partículas de talco após moldagem por injeção estão reveladas na Figura 5.17.

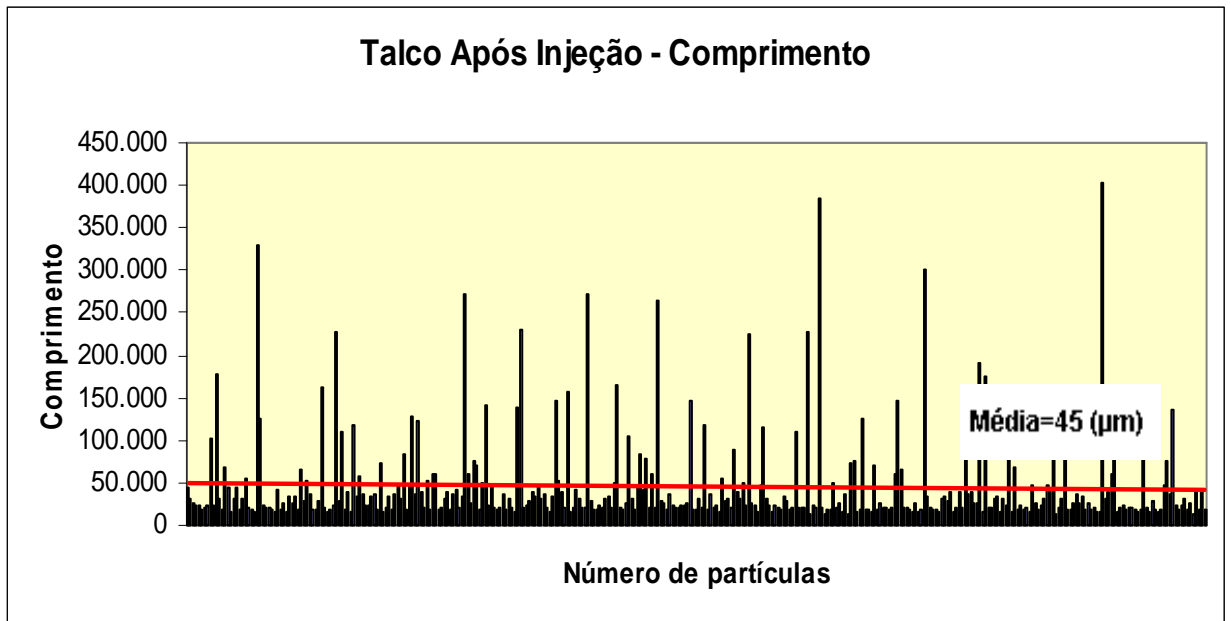


(a) (b) (c)
Figura 5.17 – Talco após injeção: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

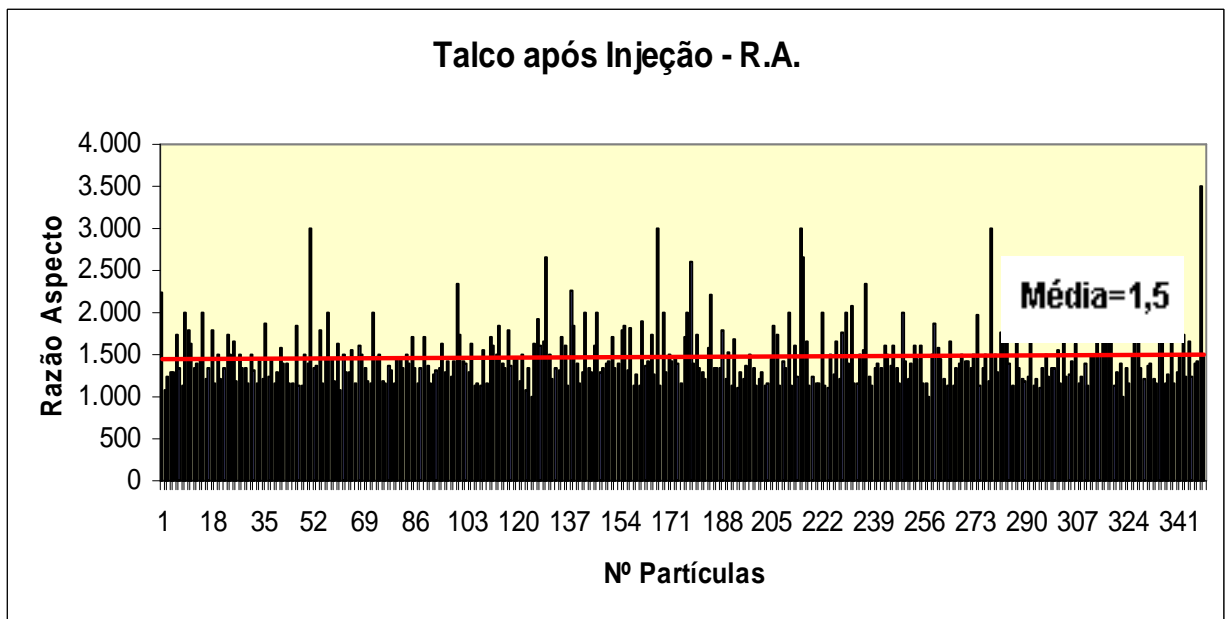
A quantificação das imagens da Figura 5.17 permitiu a confecção da Tabela 5.9 e Figura 5.18. Os resultados comparados com aqueles do talco antes da operação de injeção mostram que não houve redução drásticos nos valores de comprimento e razão de forma: antes da injeção – comprimento igual a 46 μm e razão de forma igual a 1,6; após injeção: comprimento igual a 45 μm e razão de forma igual a 1,47.

Tabela 5.9 – Tamanho das partículas de talco após Injeção.

Features 349	Area (μm^2)	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	AspectRatio
Média	1.716.302	397.364	333.421	45.243	30.402	178.804	1.478
Desvio Padrão	4.816.199	206.806	148.312	55.251	34.735	300.431	357
Desvio Médio	2.289.605	179.805	128.726	33.190	20.824	154.031	256
Mínimo	76.911	37.000	61.000	12.658	5.063	37.975	1.000
Máximo	41.596.047	738.000	571.000	402.532	235.443	2.686.081	3.500



(A)



(B)

Figura 5.18 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das partículas de talco após injeção.

5.1.3. Microscopia óptica das fibras e cargas após processos de mistura e prensagem

A análise do efeito da rota de processamento, que envolveu a utilização do misturador Haake e prensagem para a confecção de amostras de PU com os vários tipos de carga e fibras, foi realizada seguindo o modelo aplicado aos compósitos produzidos por injeção. Assim, os materiais, após conformados, foram submetidos à temperaturas elevadas que possibilitou a queima do polímero e revelação das morfologias das fibras e cargas.

5.1.3.1 Fibras Silexil após processos de mistura e prensagem

As micrografias ópticas, mostradas na Figura 5.19, foram quantificadas e forneceram os resultados expressos na Tabela 5.10 e Figura 5.20.

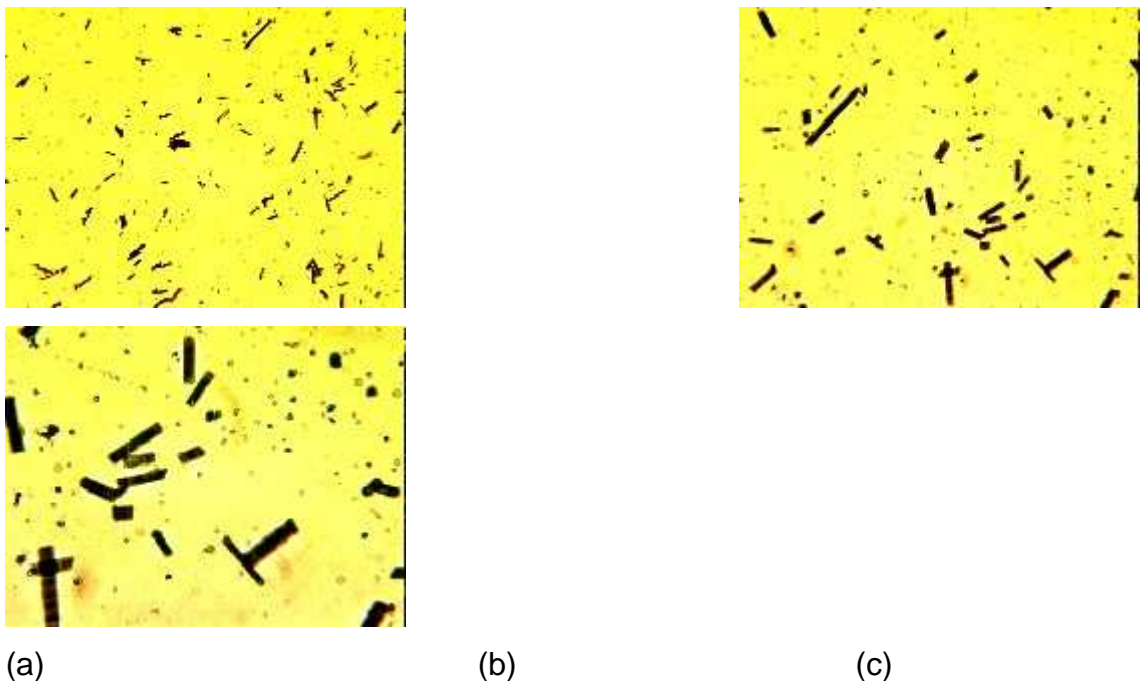
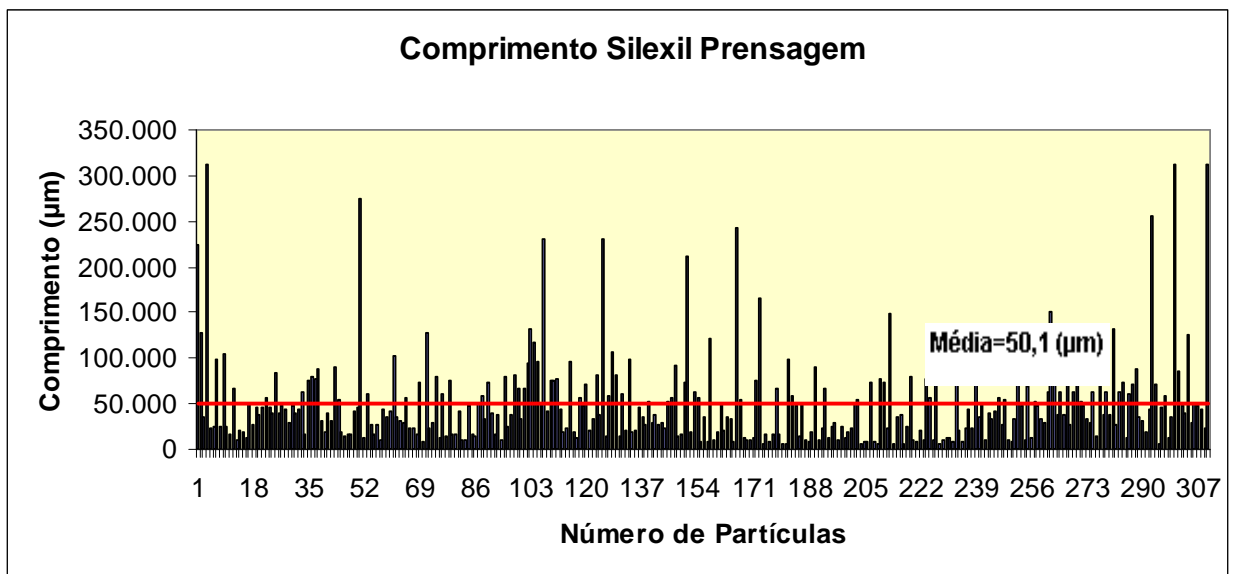


Figura 5.19 – Fibras Silexil após mistura e prensagem: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

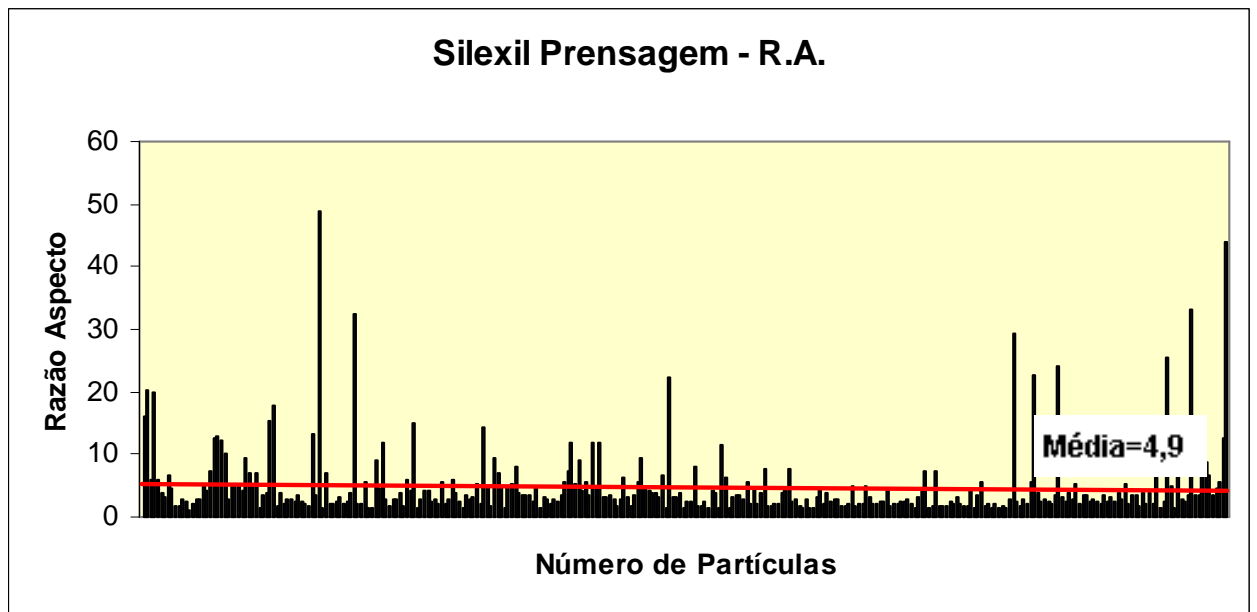
Tabela 5.10 – Tamanho das fibras Silexil após mistura e prensagem.

Features	X FCP	Y FC	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	Aspect Ratio
310						
Média	398.352	311.667	50.111	13.767	207.101	4,855
Desvio Médio	166.548	118.905	32.115	8.038	173.339	3,198
Desvio Padrão	195.272	139.212	49.520	11.199	261.431	5,748
Mínimo	33.000	62.000	5.660	1.887	16.981	2,999
Máximo	737.000	568.000	312.345	80.503	1.695.598	48,670

Tais resultados mostram novamente que as condições mais rigorosas impostas durante as etapas de mistura e prensagem levaram à reduções no comprimento das fibras Silexil (de 250 para 50 μm) e na razão de forma (de 5,6 para 4,8).



(A)



(B)

Figura 5.20 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das Fibras Silexil após mistura e prensagem.

5.1.3.2 Fibras de Vidro após processos de mistura e prensagem

Os efeitos drásticos das condições de mistura e prensagem na morfologia das fibras de vidro podem ser constatados também nas micrografias da Figura 5.21, cujos resultados estão quantificados na Tabela 5.11 e Figura 5.22.

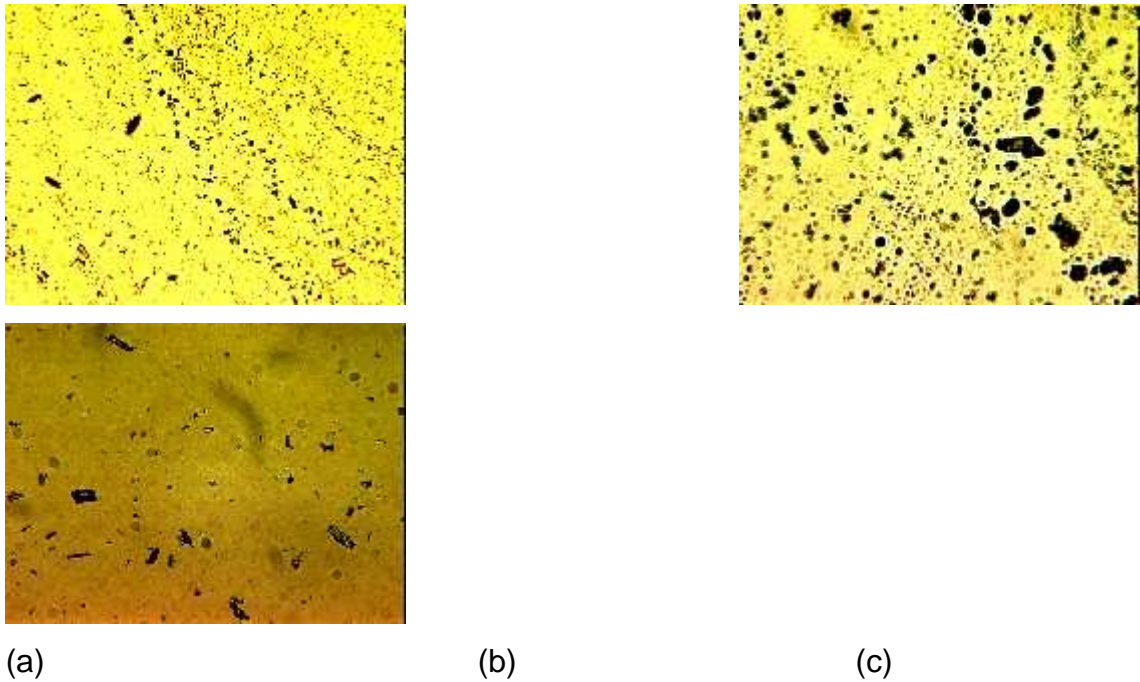
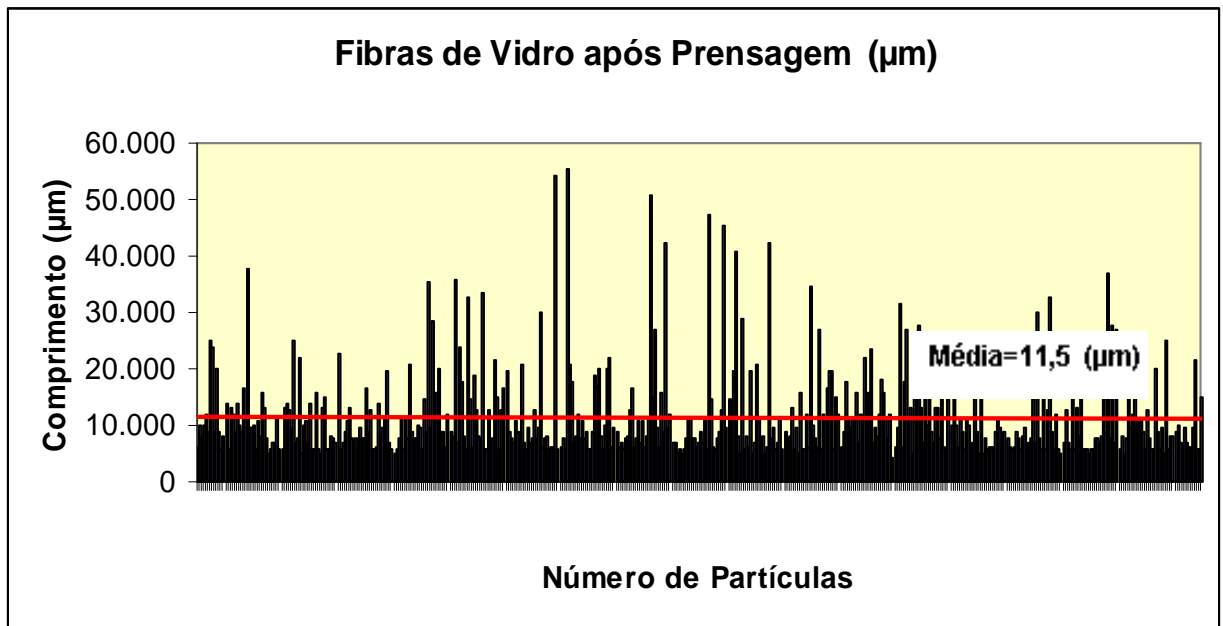


Figura 5.21 – Fibras de vidro após mistura e prensagem: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

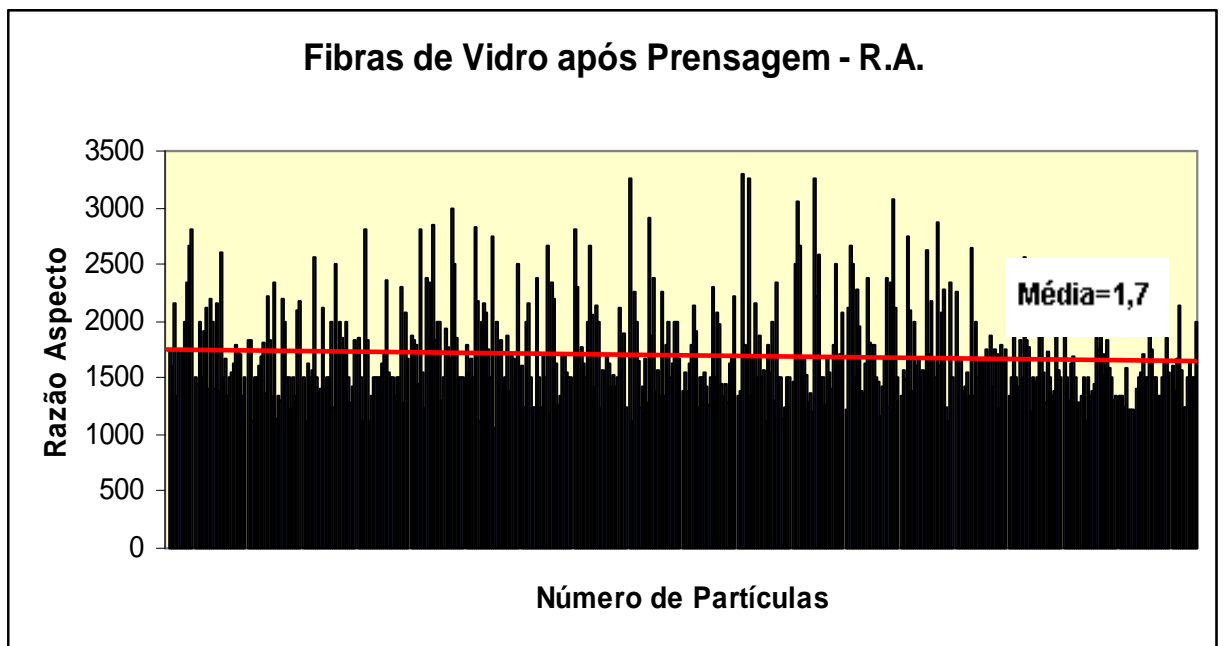
Tabela 5.11 – Tamanho das fibras de vidro após mistura e prensagem.

Features 471	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	AspectRatio
Média	380.331	320.684	11.496	6.575	51.076	1.722
Desvio Padrão	207.231	144.289	8.428	3.950	51.342	437
Desvio Padrão	181.614	124.685	5.530	2.689	30.862	337
Mínimo	32.000	62.000	4.403	2.516	14.465	1.062
Máximo	736.000	570.000	79.245	35.849	550.315	3.705

A quantificação das imagens e comparação com a morfologia inicial das fibras de vidro mostram que houve uma redução no comprimento das fibras (de 360 μm para 11 μm) e redução também na razão de forma (de 7 para 1,7).



(A)



(B)

Figura 5.22 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das Fibras de vidro após mistura e prensagem.

5.1.3.3 Fibras Lapinus após processos de mistura e prensagem

Micrografias de fibras Lapinus, recuperadas após serem usadas na produção de compósitos misturados e prensados com PU, estão mostradas na Figura 5.23. A redução no tamanho das fibras quando comparadas com as fibras originais pode ser notada nesta figura. Os valores medidos para comprimento e razão de forma (exibidos na Figura 5.24 e Tabela 5.12) confirmam uma redução de 140 – comprimento original - para 74 μm e de razão de forma (de 4,8 para 3). Tal resultado evidencia mais uma vez que as condições rigorosas de atrito, pressão e tensões de cisalhamento dentro da câmara de mistura e prensagem, geram processos de degradação das fibras.

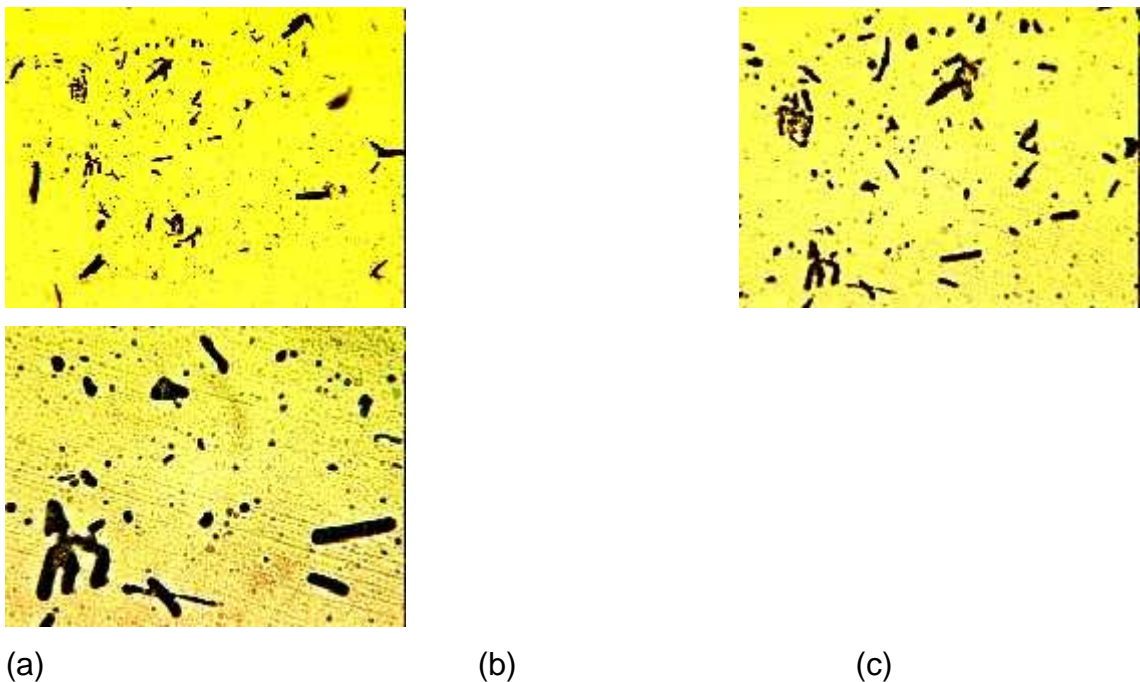
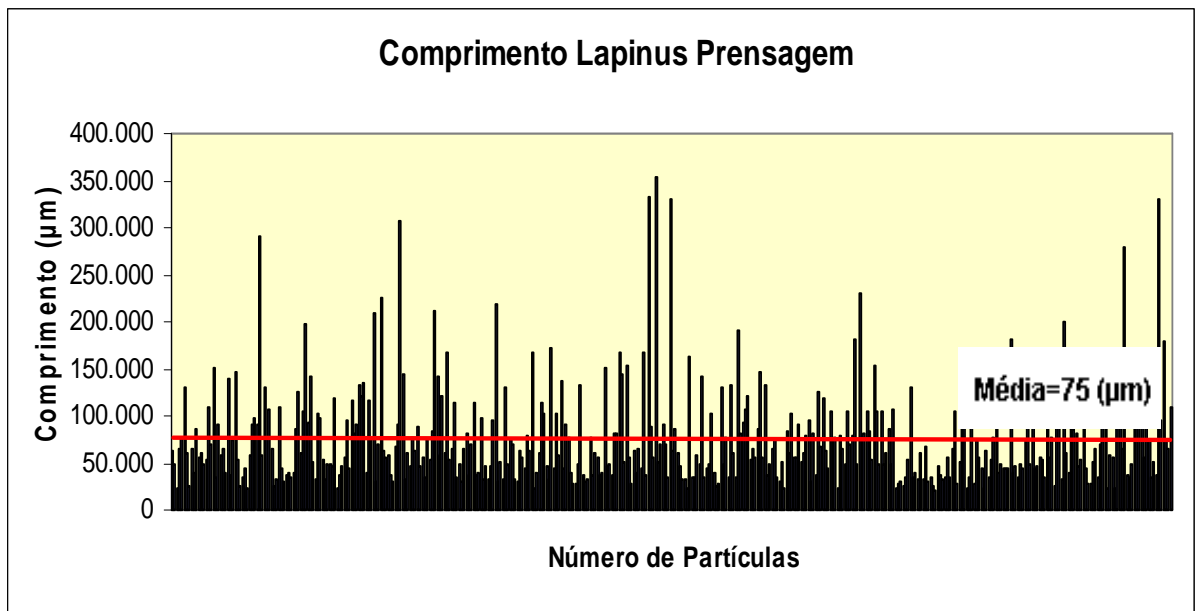


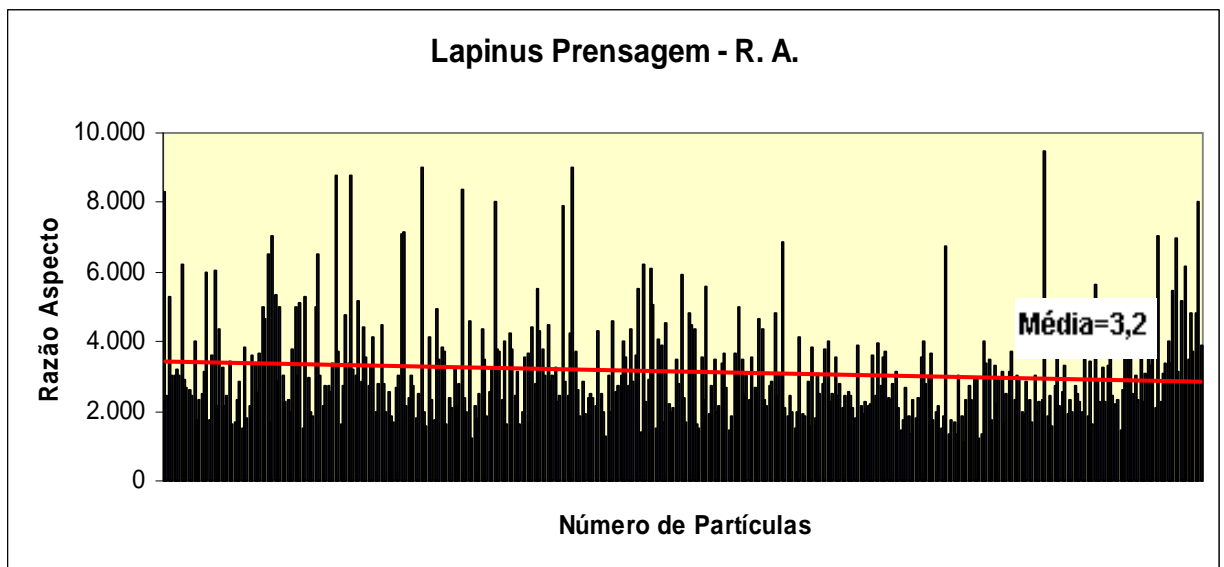
Figura 5.23 – Fibras Lapinus após mistura e prensagem: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

Tabela 5.12 – Tamanho das fibras Lapinus após mistura e prensagem.

Features	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	Aspect Ratio
Média	382.813	296.367	74.909	27.688	287.643	3.153
Desvio Padrão	196.491	139.999	51.754	14.837	233.664	1.467
Desvio Médio	167.561	120.877	36.529	11.026	160.885	1.074
Máximo	738.000	570.000	354.431	131.646	1.878.484	9.500
Mínimo	34.000	62.000	20.253	5.063	68.355	1.083



(A)



(B)

Figura 5.24 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das Fibras Lapinus após mistura e prensagem.

5.1.3.4 Wollastonita após processos de mistura e prensagem

Imagens das partículas de Wollastonita recuperadas após processos de mistura e prensagem podem ser vistas na Figura 5.25. A quantificação dessas imagens (Figura 5.26 e Tabela 5.13) revela que houve uma perda sutil das características morfológicas das partículas (comprimento inicial das partículas = 17 μm ; dimensão após processamento = 10 μm).

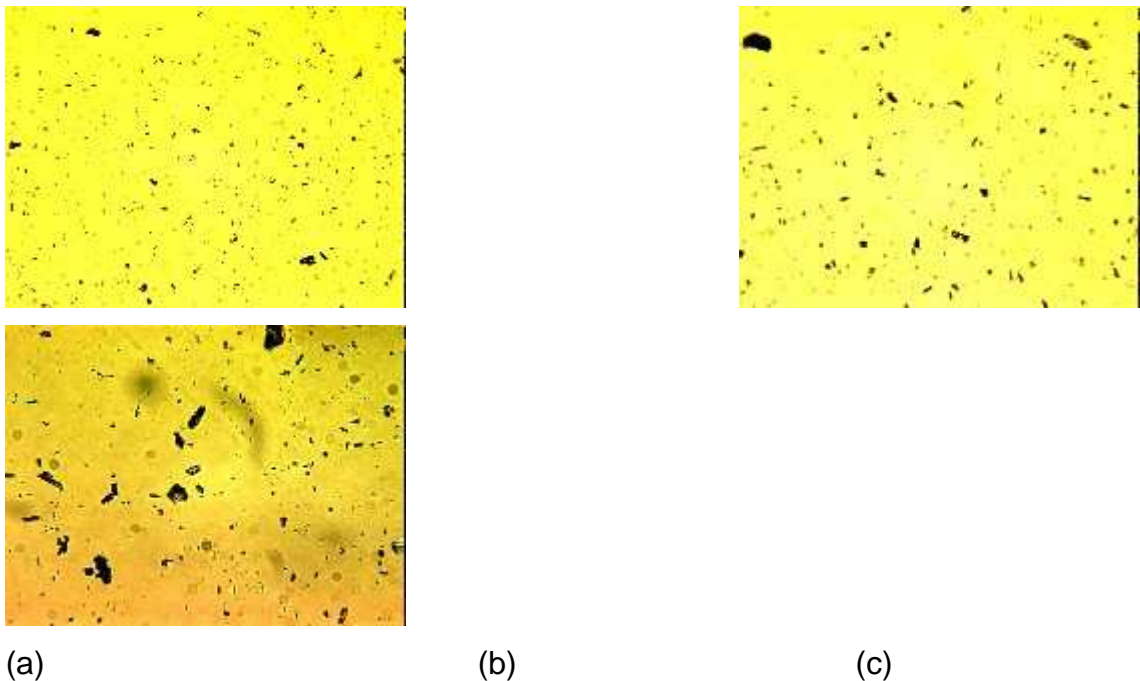
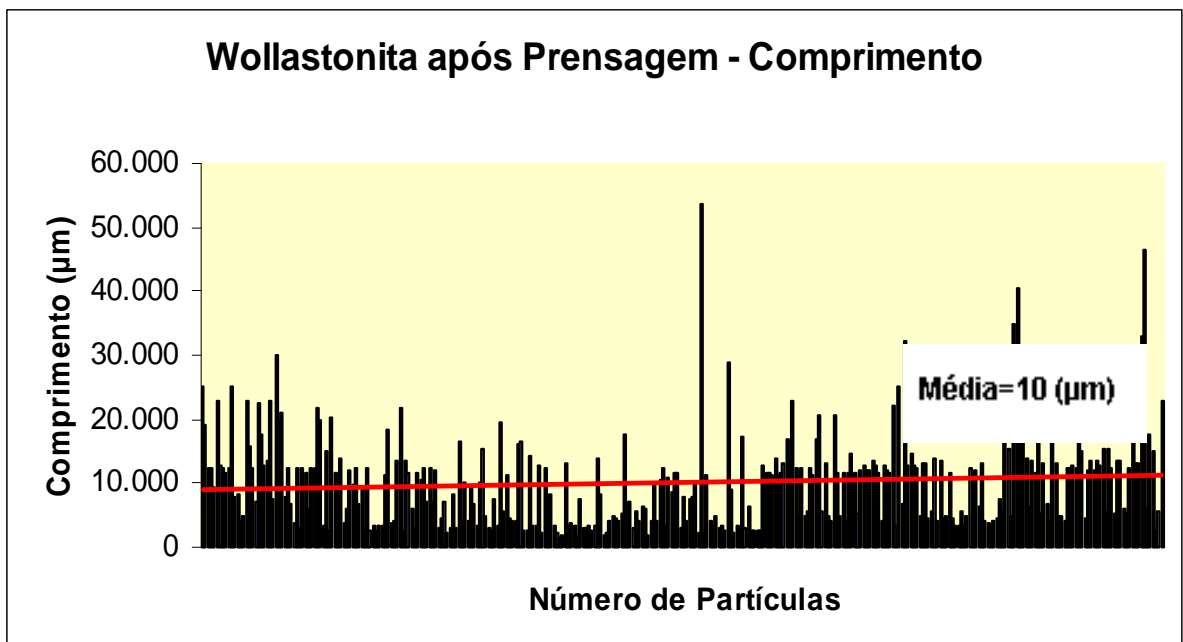


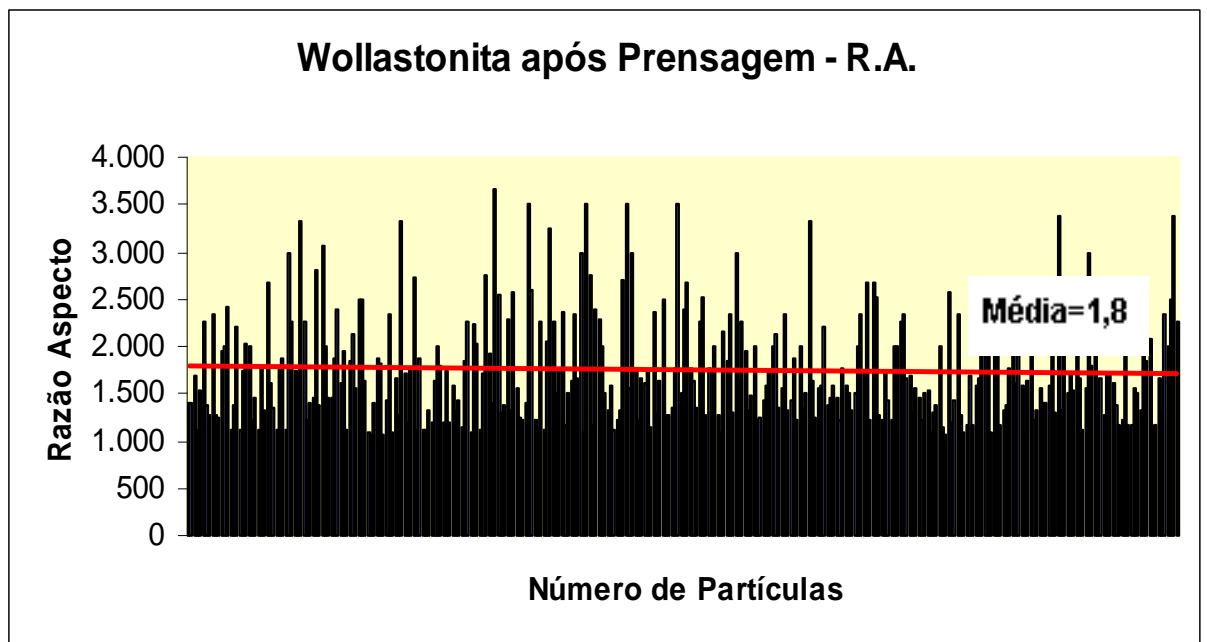
Figura 5.25 – Partículas de wollastonita após mistura e prensagem: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

Tabela 5.13 – Tamanho das partículas de wollastonita após mistura e prensagem.

Features	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	Aspect Ratio
Média	401.534	315.785	9.997	3.659	21.108	1.748
Desvio Médio	177.687	129.291	5.533	1.964	14.913	445
Desvio Padrão	205.894	150.449	7.272	3.144	27.137	563
Mínimo	36.000	63.000	1.515	1.010	4.040	1.062
Máximo	739.000	571.000	53.535	27.778	264.394	3.666



(A)



(B)

Figura 5.26 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das partículas de wollastonita após mistura e prensagem.

5.1.3.5 Talco após processos de mistura e prensagem

A Figura 5.27 exhibe as micrografias de partículas de Talco coletadas após processos de mistura e prensagem com PU. Os valores dimensionais obtidos (mostrados na Tabela 5.14 e Figura 5.27) denotam uma redução módica da maior dimensão das partículas durante as operações de mistura e prensagem: de 46 para 44 μm .

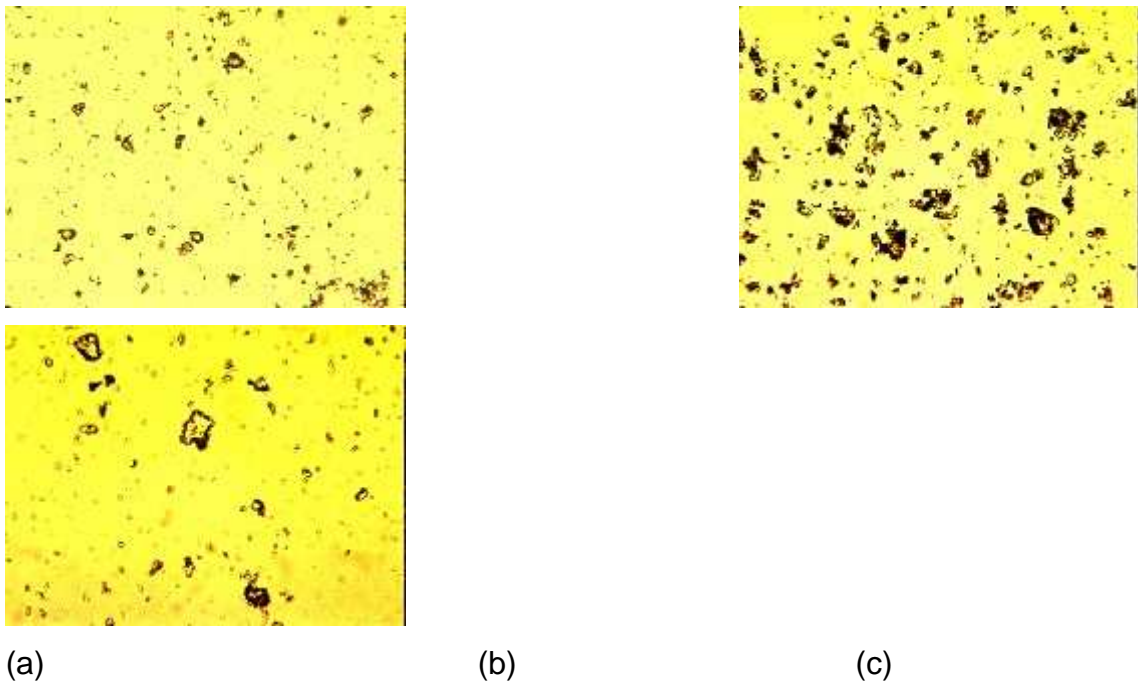
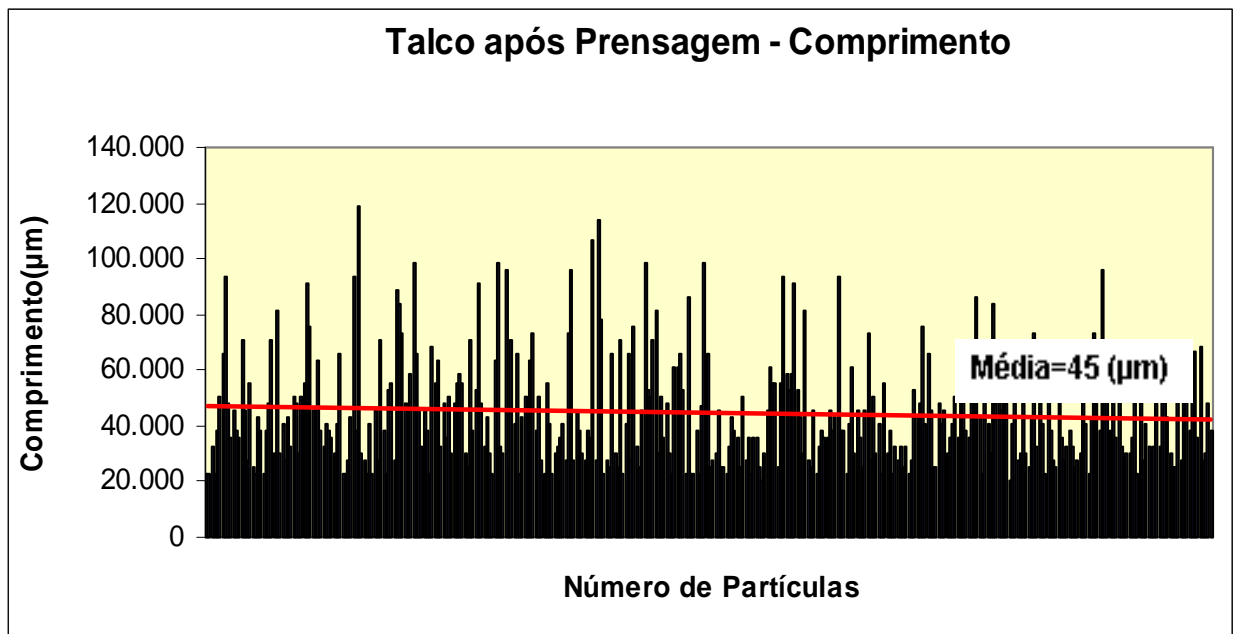


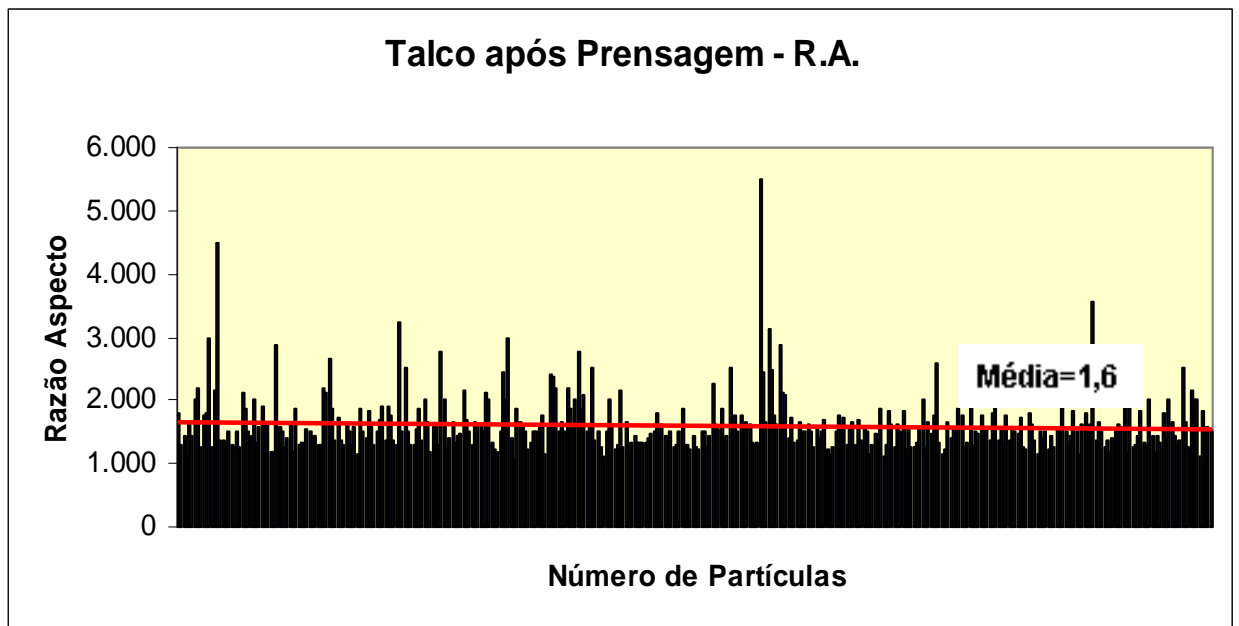
Figura 5.27 – Partículas de talco após mistura e prensagem: aumento 5x (a), 10x (b) e 20x (c).

Tabela 5.14 – Tamanho das partículas de talco após mistura e prensagem.

Features	X FCP	Y FCP	Length (μm)	Breadth (μm)	Perimeter (μm)	Aspect Ratio
370						
Média	375.522	311.176	44.583	29.162	205.118	1.613
Desvio Padrão	202.094	150.511	19.413	14.323	134.781	460
Desvio Médio	174.496	133.104	15.257	11.258	98.282	300
Mínimo	32.000	62.000	19.413	10.127	63.291	460
Máximo	736.000	570.000	118.988	91.139	977.217	5.500



(A)



(B)

Figura 5.28 – (A) Comprimento e (B) razão de forma das partículas de talco após mistura e prensagem.

5.1.4. Análise do efeito do processamento na morfologia das cargas e fibras

Tabela 5.15 – Redução do tamanho médio das fibras (μm) após processamentos

Fibras/Processo	Silexil	F. Vidro	Lapinus	Wollastonita	Talco
Natural	250	367	141	17	46
Após Injeção	117	168	**	16	45
Após Prensagem	50	12	75	10	45

** Não foram geradas amostras no processo de injeção por falta de Lapinus

As Figuras 5.1 a 5.28 evidenciam que as amostras usadas neste trabalho como aditivo no PU, dotadas inicialmente de mais elevadas razões de forma, ou seja as fibras de vidro, Silexil e Lapinus, sofreram redução drástica (quebras) após processamentos de injeção ou mistura/prensagem. Já as amostras com razões de forma mais baixas, partículas de Wollastonita e de Talco, não exibiram uma redução tão nítida nas suas dimensões, já que suas características isotrópicas dimensionais e suas dimensões mais reduzidas permitem uma melhor adequação aos processos de escoamento do fluido polimérico.

A leitura das dimensões das fibras e cargas, antes da incorporação ao PU, permitiu notar que as fibras de vidro foram as que apresentaram maiores comprimentos médios, seguidas em ordem decrescente por Silexil, Lapinus RF 860, Talco Talmag 325 e Wollastonita SHAN M200.

Após processamentos de incorporação destas á matriz polimérica tanto por injeção em injetora monorosca quanto por mistura e prensagem foram observadas quebras significativas nos tamanhos das fibras de vidro, Lapinus e Silexil, sendo o processo de mistura e prensagem ligeiramente mais agressivo que o de injeção.

Observamos também que quanto maior o comprimento da fibra maior foi a redução sofrida independente do processo de incorporação utilizado. A Figura 5.29 (apresentada também neste trabalho como Figura 3.1), ressalta o fato de que é reconhecidamente atribuído ao comprimento das fibras o papel de reforçar matrizes poliméricas.

Fibras curtas são menos eficientes que as longas para este papel. Assim sendo, a redução no comprimento das fibras durante o processamento dos compósitos PU-fibras reduz dramaticamente a capacidade das fibras de atuarem como agentes de reforço do PU.

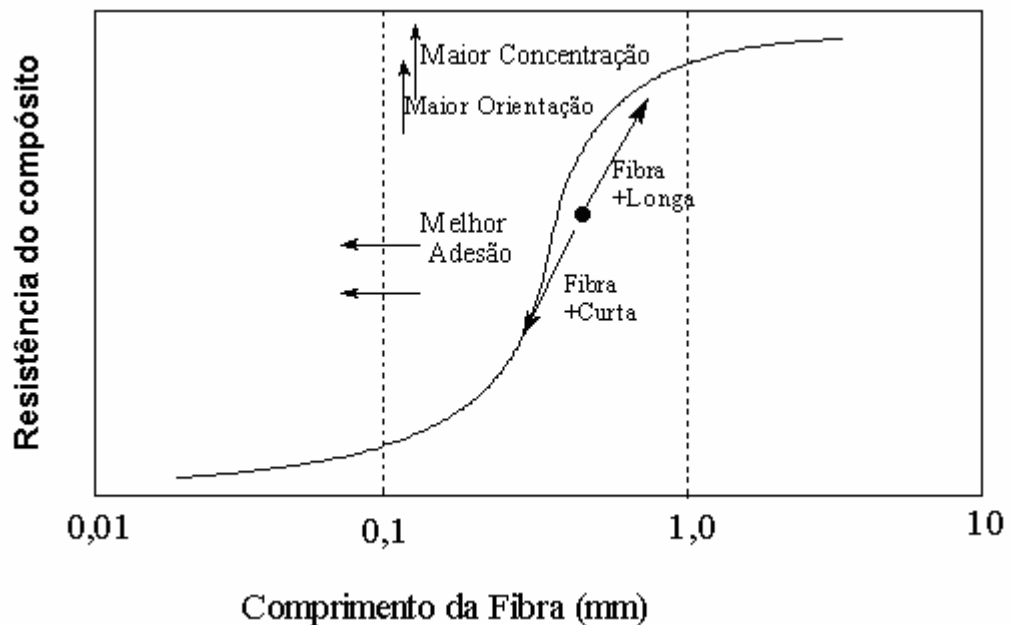


Figura 5.29 - Efeito do comprimento da fibra na resistência mecânica de polímeros (efeito geral).

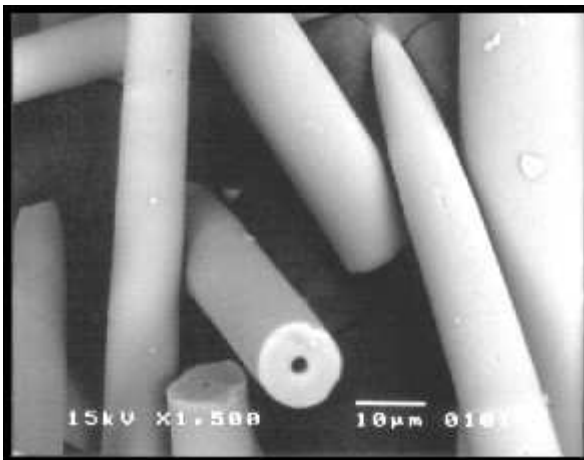
5.2 - Análise por microscopia eletrônica de varredura – MEV

5.2.1- Análise por MEV das fibras e cargas em seu estado comercial

As Figuras 5.30 e 5.31 mostram micrografias de fibras Silexil (Figura 5.30-a), fibras de vidro (Figura 5.30-b), fibras Lapinus (Figura 5.31-a), Wollastonita (Figura 5.31-b) e Talco (Figura 5.31-c) como foram recebidas dos fabricantes. Pode-se notar que as fibras Lapinus se parecem mais com as fibras de vidro que com as fibras silexil que possuem o orifício central peculiar.

A Wollastonita e o Talco se apresentam bem diferente dos demais amostras inorgânicas usadas, não se assemelhando a uma fibra, fato como pode ser constatado pela razão de forma menor que 3 para ambas.

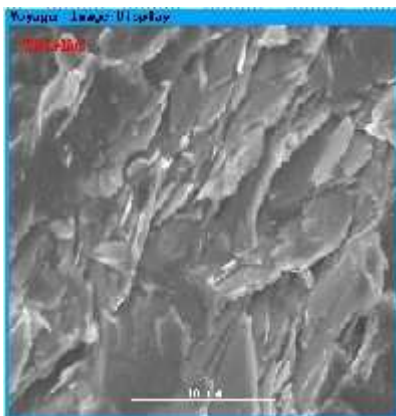
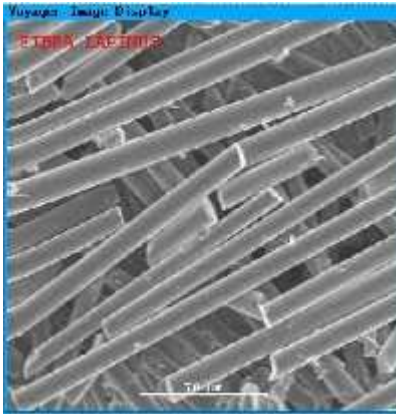
Pode-se observar a existência de um orifício central natural em todas as fibras Silexil, com diâmetro aproximado de 1 μm , o qual é responsável pela baixa densidade constatado no item 5.3, deste capítulo.



(a)

(b)

Figura 5.30 - (a) Fibras Silexil e (b) Fibras de vidro analisadas por MEV como recebidas (aumento 1500 X).



(a)

(b)

(c)

Figura 5.31 - (a) Fibras Lapinus, (b) Wollastonita e (c) Talco analisadas por MEV como recebidas (aumento 500 X).

Devido às suas características morfológicas (elevada razão de forma e comprimento), as fibras Silexil podem potencialmente atuar como um típico agente de reforço para reforço utilizado em compósitos poliméricos (Milewsky, 1992).

Observa-se nitidamente na Figura 5.30-a o formato da extremidade de uma fibra natural (Silexil), suave e ligeiramente arredondado ou com fratura lisa.

Já nas fibras de vidro, como observado na Figura 5.30-b, ocorre fratura mista tipo vítrea-conchoidal, fato que provavelmente proporcionará ao compósito, quando comparado ao reforçado com o Silexil, menor resistência à fadiga em situação de esforços cíclicos, devido ao desgaste da matriz em contato com a fratura da fibra.

5.2.2 – Análise da superfície de fratura dos compósitos de PU com fibras e cargas

Foram realizadas micrografias da superfície de fratura criogênica (as amostras dos compósitos foram resfriadas a -150°C e depois fraturadas), por microscopia eletrônica de varredura, dos compósitos de PU reforçados com Silexil, FV, Lapinus, Wollastonita e Talco.

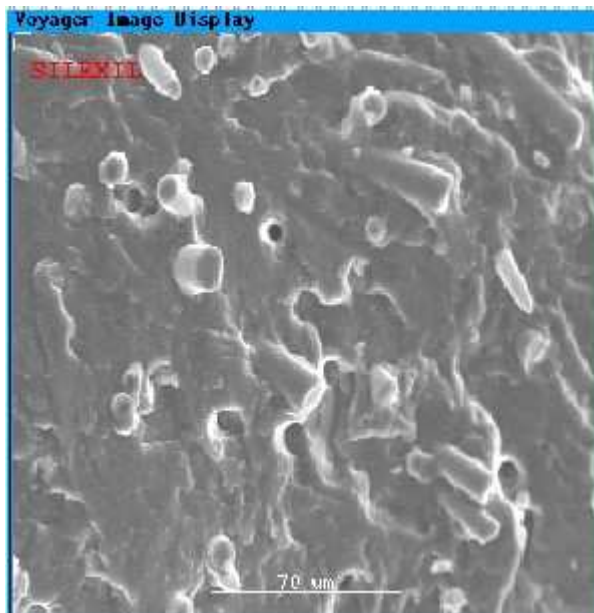
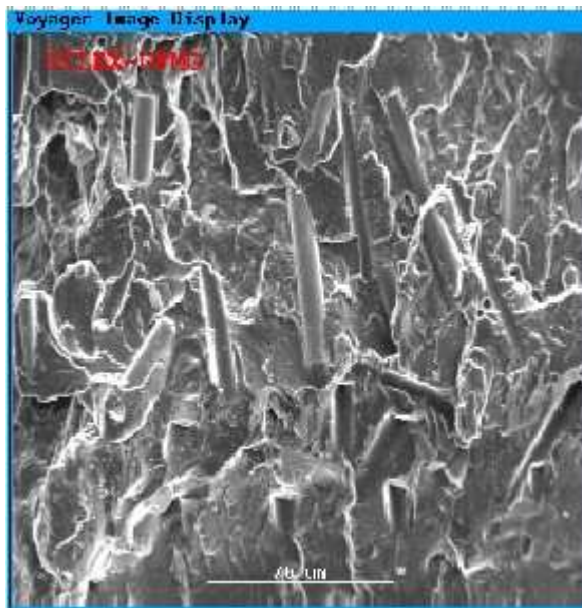
As micrografias exibidas nas Figuras 5.32 a 5.36 mostram que grande parte das fibras/cargas foi arrancada da matriz, evidenciando que a interação fibra/carga matriz para os sistemas estudados foi pequena.

Esta afirmação pode ser constatada nos resultados resistência à tração estudados neste capítulo a seguir. Tal resultado revela que a adesão interfacial das fibras/cargas com a matriz de PU é pequena e necessita ser aprimorada através de tratamento superficial ou modificação da superfície das fibras inorgânicas. Para tanto, faz-se necessário um tratamento superficial adequado das fibras, visando um enriquecimento das propriedades da região interfacial fibra-matriz, garantindo assim uma melhor transferência de tensões para as mesmas.

O tratamento superficial adequado das fibras visando fortalecer a interação fibra matriz não foi estudado por ser não ser escopo deste trabalho.

Pode-se notar ainda nestas micrografias os seguintes aspectos:

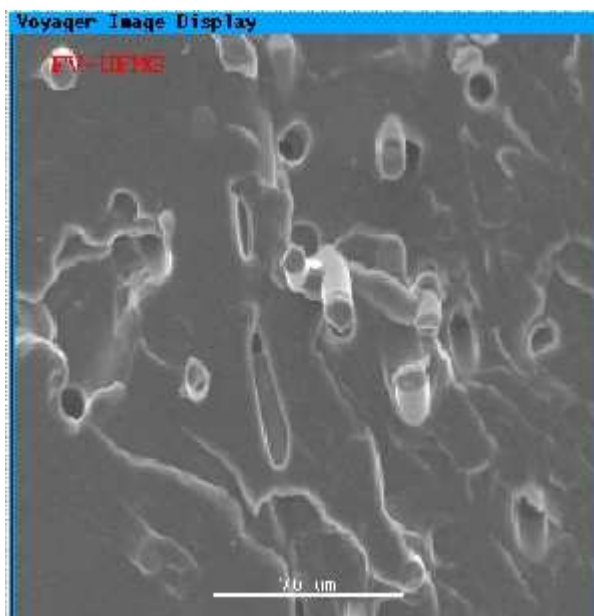
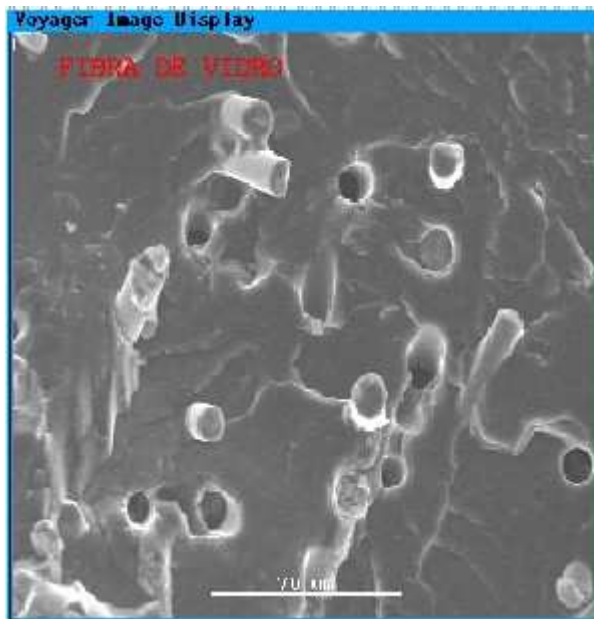
- Fibras não sofreram orientação em nenhum dos processos de incorporação utilizados, evidenciando a eficiência do processo de produção de amostras isotrópicas (Figuras 5.32 a 5.36);
- O polímero puro proporciona fratura semelhante independente do processo de conformação utilizado (Figura 5.37);
- Número acentuado de vazios nas matrizes poliméricas, principalmente nas reforçadas com Silexil, FV e Lapinus, devido ao arrancamento das fibras (Figuras 5.32, 5.33 e 5.34);
- Para ambos processos de incorporação utilizados, as análises fractográficas não evidenciaram diferenças significativas - ambos acarretam quebra das fibras.



(a)

(b)

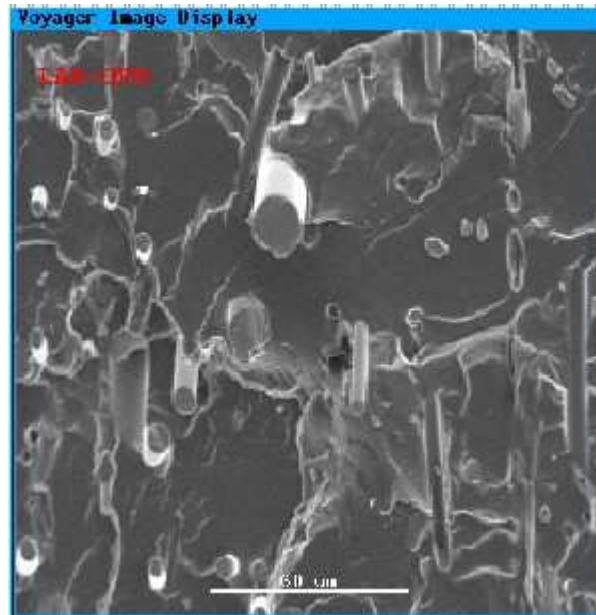
Figuras 5.32 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 500X), de amostras de PU com fibras de Silexil após processos de injeção (a) e mistura/prensagem (b).



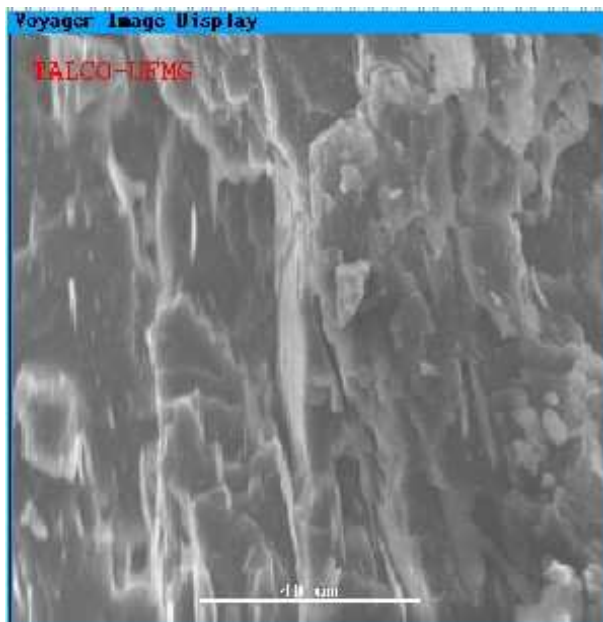
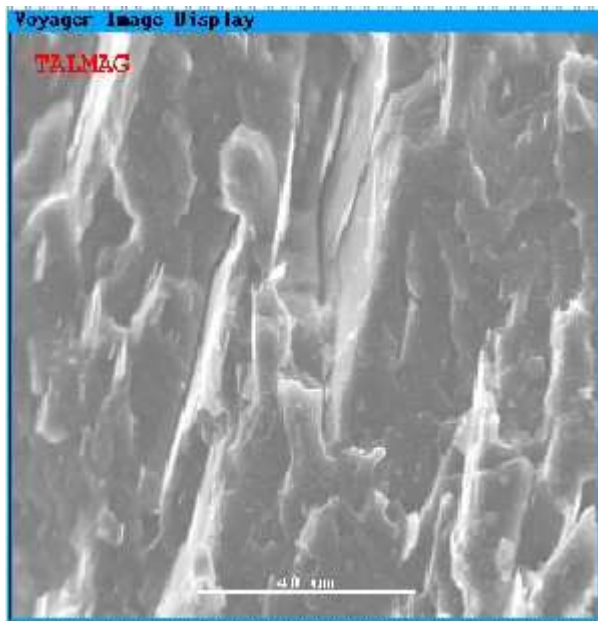
(a)

(b)

Figuras 5.33 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 500X), de amostras de PU com fibras de vidro após processos de injeção (a) e mistura/prensagem (b).



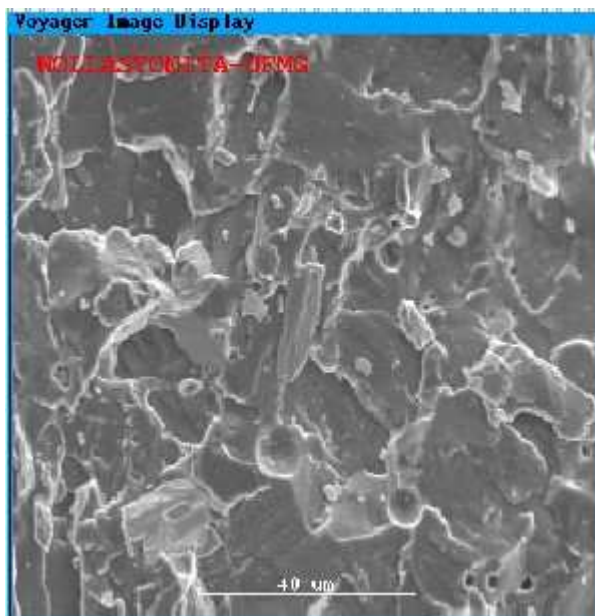
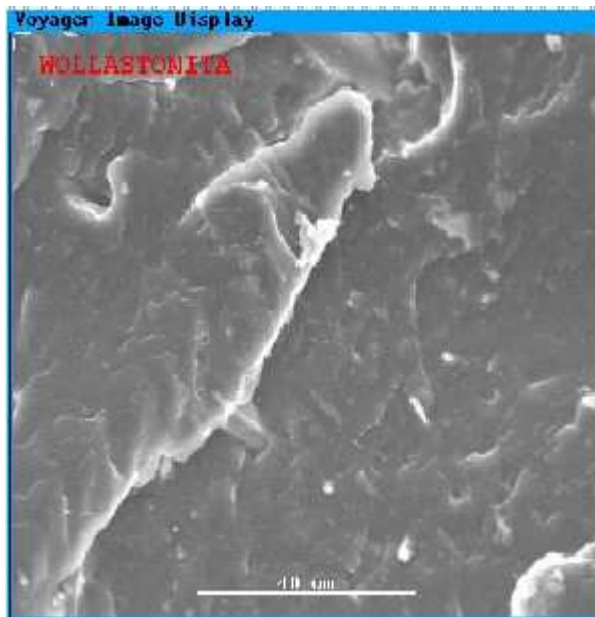
Figuras 5.34 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 500X), de amostras de PU com fibras Lapinus após processos de mistura/prensagem.



(a)

(b)

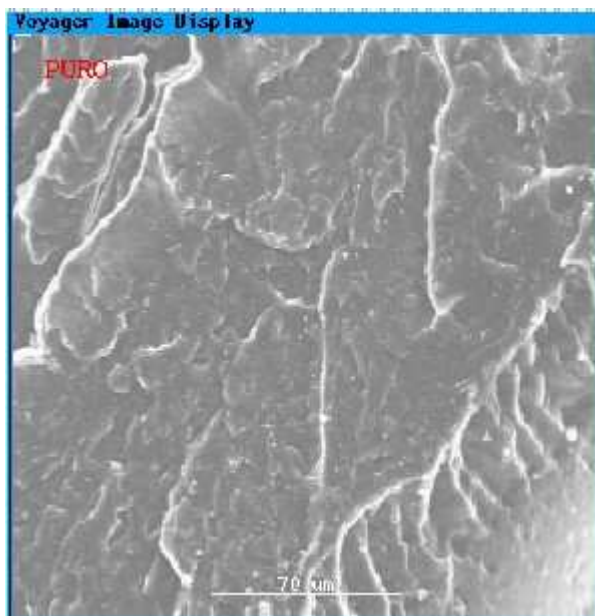
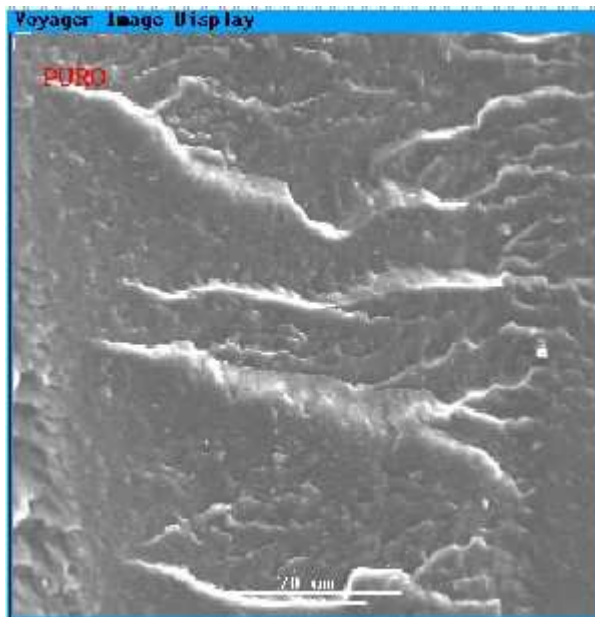
Figuras 5.35 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 500X), de amostras de PU com Talco após processos de injeção (a) e mistura/prensagem (b).



(a)

(b)

Figuras 5.36 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 500X), de amostras de PU com wollastonita após processos de injeção (a) e mistura/prensagem (b).



(a)

(b)

Figuras 5.37 - Análise de fratura criogênica, por MEV (aumento 500X), de amostras de PU puro após processos de injeção (a) e mistura/prensagem (b).

5.3 - Avaliação das densidades das fibras

As densidades das fibras/cargas foram comparadas por três métodos distintos visando conhecer a diferença apresentada em cada um deles. Esta diferença se

deve à basicamente à morfologia das mesmas e presença de capilaridades, característica de cada tipo de fibra/carga estudadas.

Várias medições foram realizadas para cada um dos tipos de fibras/cargas e, em cada método, os valores médios estão descritos nas Tabelas 5.15, 5.16 e 5.17.

5.3.1 – Densidade relativa volumétrica (via picnometria de água)

Tabela 5.16 – Densidades volumétricas(g/cm³).

	Silexil	F. Vidro	Lapinus	Wollastonita	Talco
Média	1,77	2,12	1,89	1,95	1,92
Desvio	0,084	0,103	0,106	0,114	0,117

A densidade volumétrica das fibras Silexil é menor dentre as fibras/cargas estudadas, apresentando-se em termos percentuais aproximados 23% menor em relação fibra de vidro comercial; 7% menor em relação à Lapinus; 10% menor em relação à wollastonita e 8,5% menor em relação ao talco. Como, neste trabalho, definiu-se uma base em massa para adição dessas fibras/cargas no PU (foi fixado um valor de 17% em massa de fibras/cargas), percebe-se que a fração em volume das fibras/cargas no PU deve obedecer a seguinte ordem: fibras Silexil > Fibras Lapinus > Talco > Wollastonita > Fibras de vidro. Em geral, a fração volumétrica de fibras/cargas (ou seja porção em volume ocupada pelo aditivo) no polímero melhor representa sua participação nas propriedades do compósito.

As implicações destes resultados permitem prever que as mesmas frações volumétricas de fibras serão obtidas na medida apenas em que um conteúdo em massa bem inferior de Silexil for utilizado.

Em termos numéricos, tem-se que, para se obter uma mesma fração volumétrica de fibras, o conteúdo em massa de Silexil deve ser, por exemplo, dois terços (67%) daquele correspondente a fibra de vidro.

5.3.2 – Peso Específico (Via picnometria de hélio)

Tabela 5.17 – Pesos específicos(g/cm³).

	Silexil	F. Vidro	Lapinus	Wollastonita	Talco
Média	2,16	2,67	2,85	2,97	2,85
Desvio	0,038	0,042	0,042	0,046	0,045

O peso específico das fibras Silexil também é menor dentre as fibras/cargas estudadas, apresentando-se, em termos percentuais aproximados, 23% menor em relação à fibra de vidro comercial; 32% menor em relação à Lapinus; 37,5% menor em relação à wollastonita e 32% menor em relação ao talco.

5.3.3 – Densidade Aparente Solta (Via Proveta)

Tabela 5.18 – Densidades aparente solta(g/cm³).

	Silexil	F. Vidro	Lapinus	Wollastonita	Talco
Média	0,37	0,73	0,42	0,75	0,40
Desvio	0,122	0,232	0,132	0,233	0,144

A densidade aparente solta das fibras SILEXIL também é menor dentre as fibras estudadas, apresentando-se em termos percentuais aproximados 97% menor em relação à fibra de vidro comercial; 13,5% menor em relação à Lapinus; 103% menor em relação à wollastonita e 8% menor em relação ao talco.

5.4 – Avaliação espectroscópica por infravermelho (FTIR)

5.4.1 – FTIR das fibras/cargas como recebidas

A Figura 5.38 mostra os espectros na região do infravermelho das fibras/cargas usadas neste trabalho, da forma como foram recebidas (antes de serem incorporadas em PU). Pode-se perceber que todos os espectros apresentam bandas de absorção de infravermelho abaixo de 1200 cm^{-1} , que são características de ligações inorgânicas. Os espectros relativos às fibras de vidro (Figura 5.38-b) e fibras Lapinus (Figura 5.38-c) são muito parecidos e denotam a presença de uma ampla faixa de absorção em torno de 900 cm^{-1} , que é característica de ligações Si-O-Si extensamente modificadas com elementos como alumínio, cálcio, etc. Já, as fibras Silexil (Figura 5.38-d) apresentam bandas de absorção típicas de um material baseado em ligações Si-O-Si sem modificações (sílica pura): bandas a 1080 e 780 cm^{-1} .

Os espectros de infravermelho da Wollastonita (Figura 5.38-a) e Talco (Figura 5.38-e) apresentam as bandas características de alumino-silicatos a 1016 (Si-O) e 670 cm^{-1} (OH – vibração em flexão).

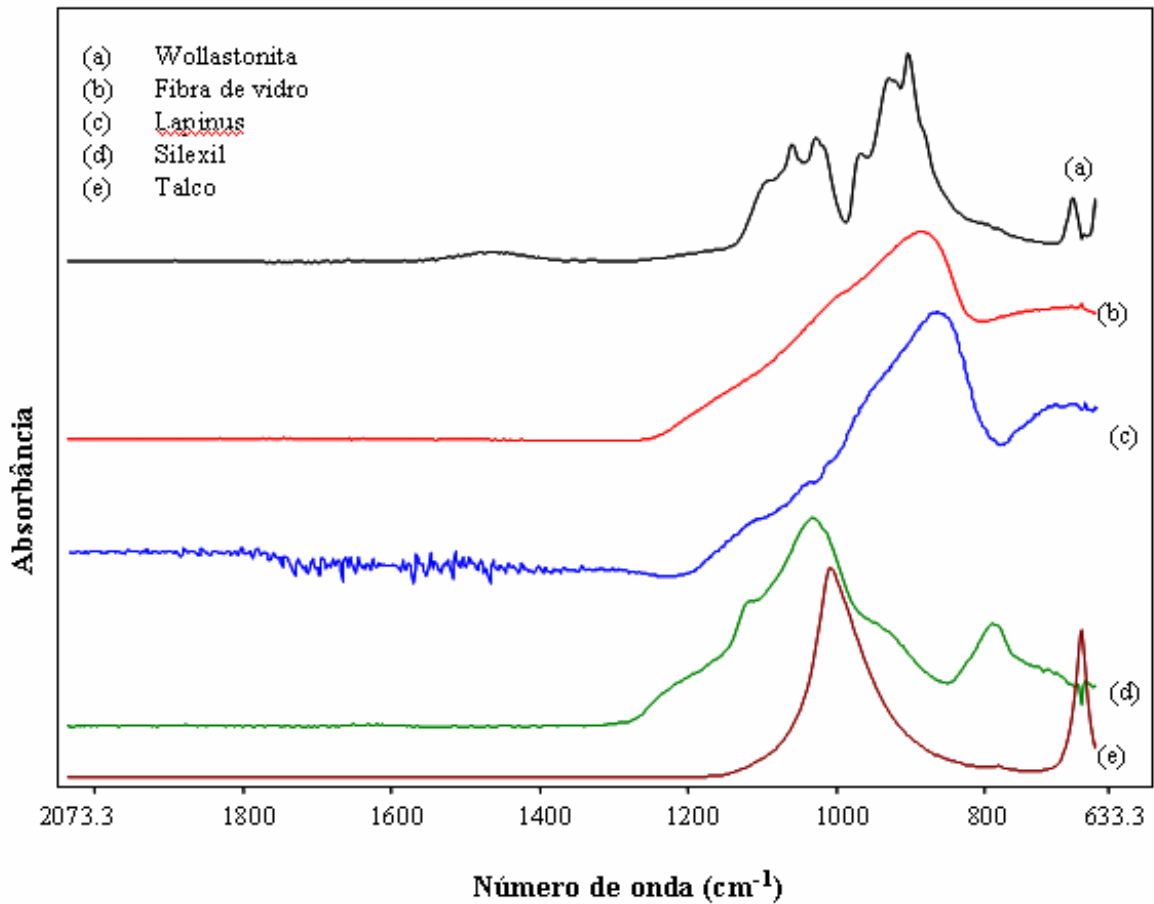


Figura 5.38 – Espectros de FTIR das fibras/cargas estudadas.

5.4.2 – Análise FTIR do efeito do processamento no PU

FTIR foi usado neste trabalho para estudar possíveis efeitos das condições de processamento dos compósitos na estrutura do PU. Assim, a Figura 5.39 mostra espectros FTIR do PU após mistura à 180°C sob diferentes tempos de mistura: 3 minutos e 20 segundos (Figura 5.39-a) e 20 minutos (Figura 5.39-b). Nestes dois espectros pode-se notar as bandas características de absorção do infravermelho para PU. Conforme pode ser observado, a banda de absorção na região de 1100 cm^{-1} é relativa ao estiramento da ligação C-O do éter. A formação de ligações do tipo uréia é demonstrada pela presença da banda de absorção na região de 1640 cm^{-1} . A formação de ligação uretano pode ser confirmada, notando-se a presença da banda de absorção na região de 1730 cm^{-1} correspondente a carbonila da ligação uretano e também na região de

1540 cm^{-1} correspondente a amida secundária. Outras bandas de absorção características de polímeros, tais como a região de 2800-3000 cm^{-1} relativo ao estiramento C-H e a região de 1430-1470 cm^{-1} relativo ao grupo metileno também se fazem presentes.

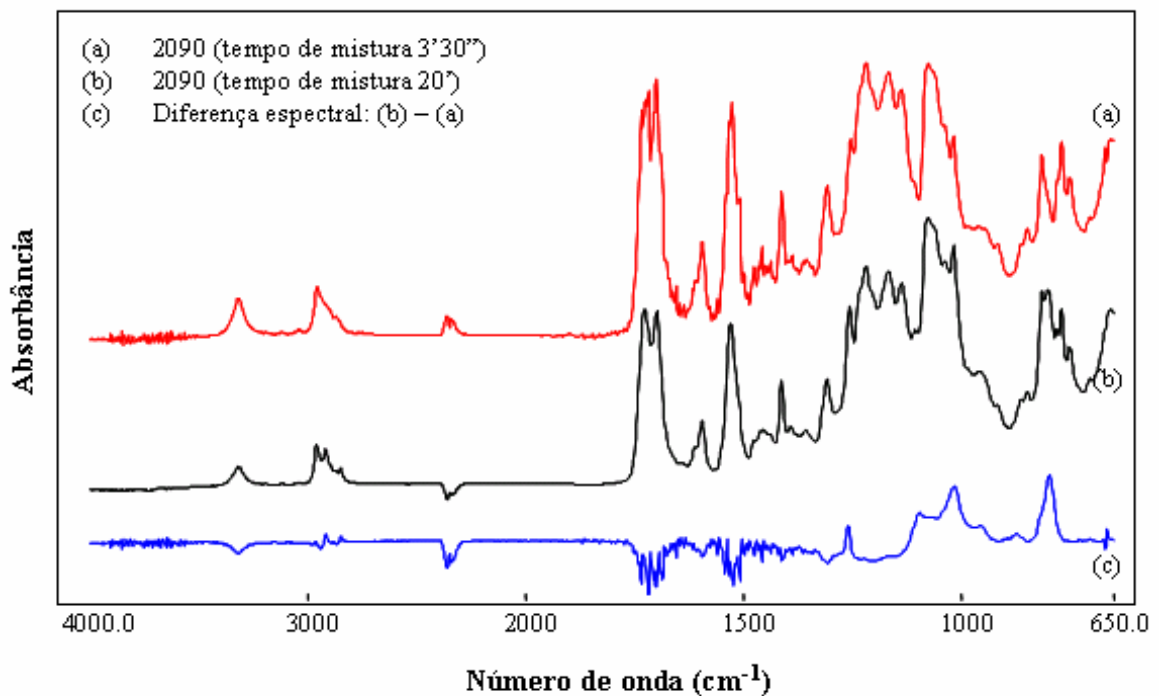


Figura 5.39 – Espectros de FTIR para PU 2090 com diferentes tempos de mistura.

Na Figura 5.39-c, foi realizada uma operação aritmética espectral na qual se subtraiu o espectro do PU processado por 3 minutos e 20s do espectro do PU misturado por 20 minutos. Tal novo espectro evidencia diferenças espectrais entre as amostras de PU2090 após diferentes tempos de processamento. Regiões entre 1100-1000 e 800 cm^{-1} normalmente são associadas a ligações éteres (C-O). A presença dessas novas bandas indica que este polímero sofreu uma alteração molecular durante o processamento, apresentando novas ligações químicas, provavelmente resultantes de um processo de termooxidação que inseriu entidades oxidadas no material e que favoreceu a quebra de cadeias. Assim sendo, tem-se evidências que, para o PU usado

neste trabalho, o tempo e temperatura de processamento afetaram drasticamente a estrutura macromolecular do polímero, levando possivelmente a profundas alterações nas suas propriedades em relação ao polímero original.

5.4.3 – Análise FTIR da incorporação de cargas/fibras no PU

A Figura 5.40 mostra os espectros de FTIR relativos a compósitos contendo fibras Silexil (Figura 5.40-b), das fibras Silexil como recebidas (Figura 5.40-c) e do PU puro (Figura 5.40-a). Pode-se notar que o espectro do compósito é uma combinação dos espectros do PU puro e fibras Silexil. Tal fato é evidenciado na Figura 5.40-d, onde subtraiu o espectro do PU puro daquele relativo ao compósito com Silexil. O resultado desta subtração espectral evidencia a presença de Silexil (já que este espectro é muito similar ao espectro das fibras Silexil puras – Figura 5.40-c) na amostra e prova o sucesso da incorporação.

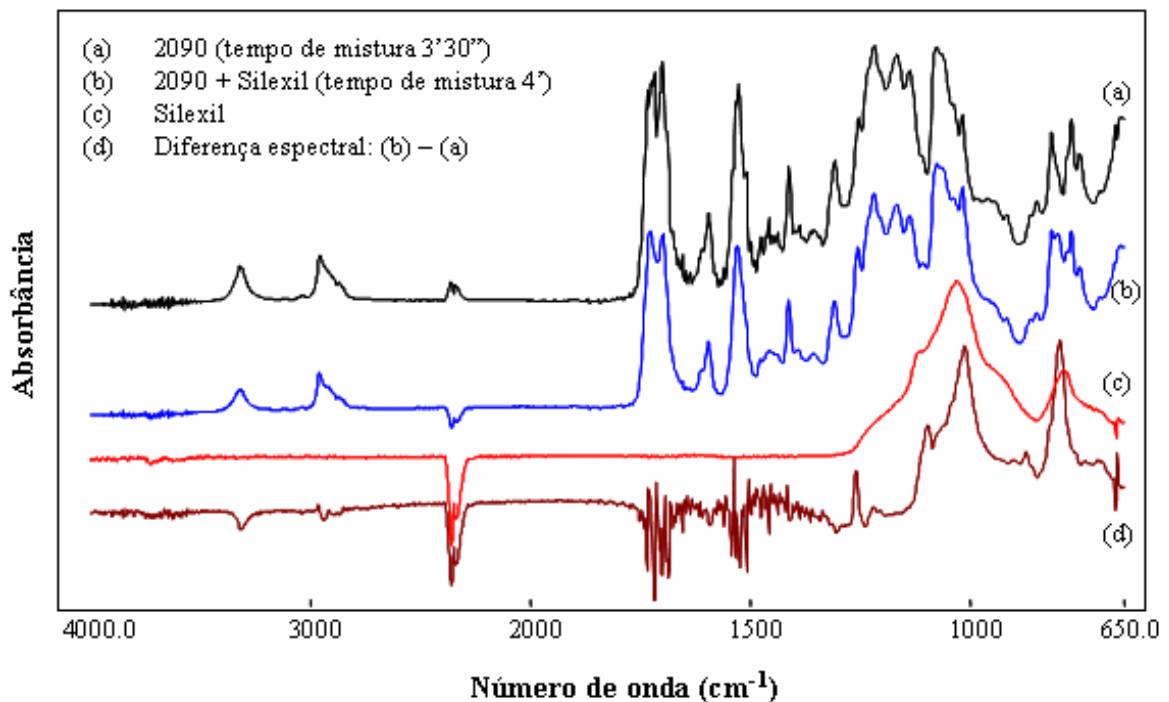


Figura 5.40 – Espectros FTIR para PU 2090, Silexil e do Compósito PU/Silexil.

A Figura 5.41 mostra como o tempo de mistura afeta também a estrutura macromolecular do PU presente nos compósitos com Silexil. Os espectros de FTIR realizados em amostras submetidas a tempos de mistura de 4 e 5 minutos apresentam diferenças que são evidenciadas na Figura 5.41-c (espectro resultados de subtração espectral). Tais diferenças novamente sinalizam para a presença de bandas de absorção no infravermelho características de ligações C-O. Tais mudanças no polímero indicam que variações sutis nas condições de processamento levam a processos de degradação evidentes no PU que podem afetar suas propriedades.

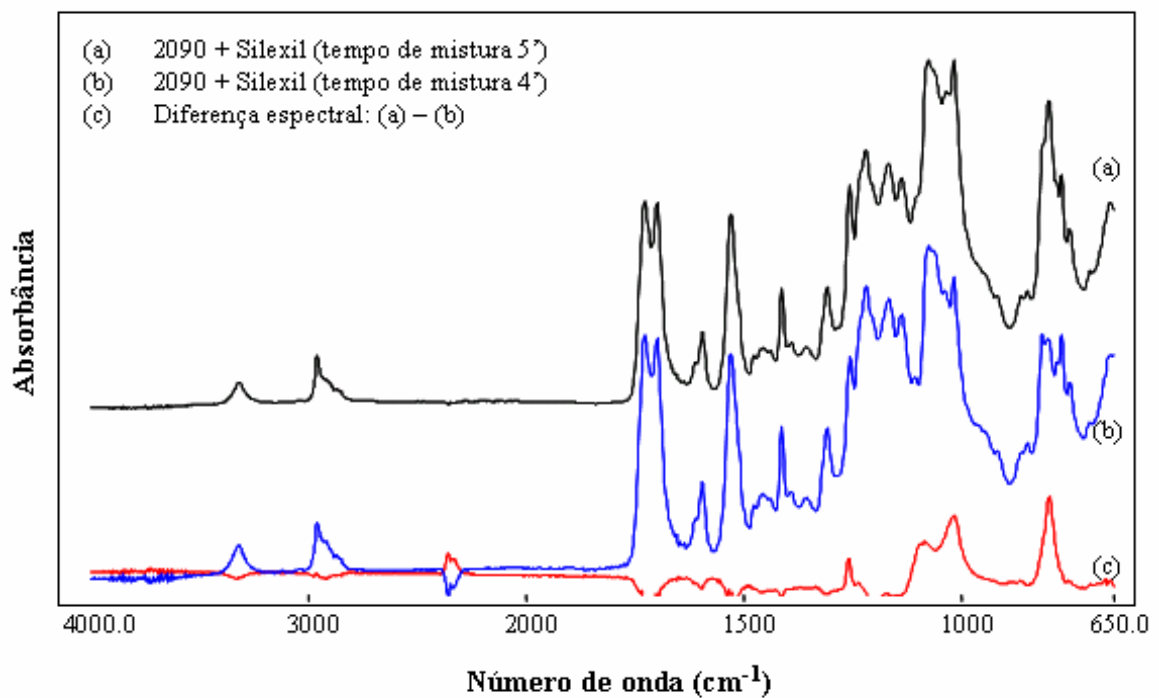


Figura 5.41 – Espectros FTIR do compósito PU2090/Silexil, produzidos sob diferentes tempos de mistura.

A Figura 5.42 mostra espectros FTIR de compósitos contendo wollastonita incorporada em PU. As diferenças espectrais entre o compósito com

wollastonita e o PU puro produzido com um tempo de processamento de 3 minutos e 20s confirmam a presença da wollastonita no compósito e mostram novamente nas bandas de absorção típicas dos processos de termooxidação do PU. Assim, o compósito produzido com PU e wollastonita apresenta indícios de degradação do polímero que podem estar relacionados com uma possível redução de suas propriedades.

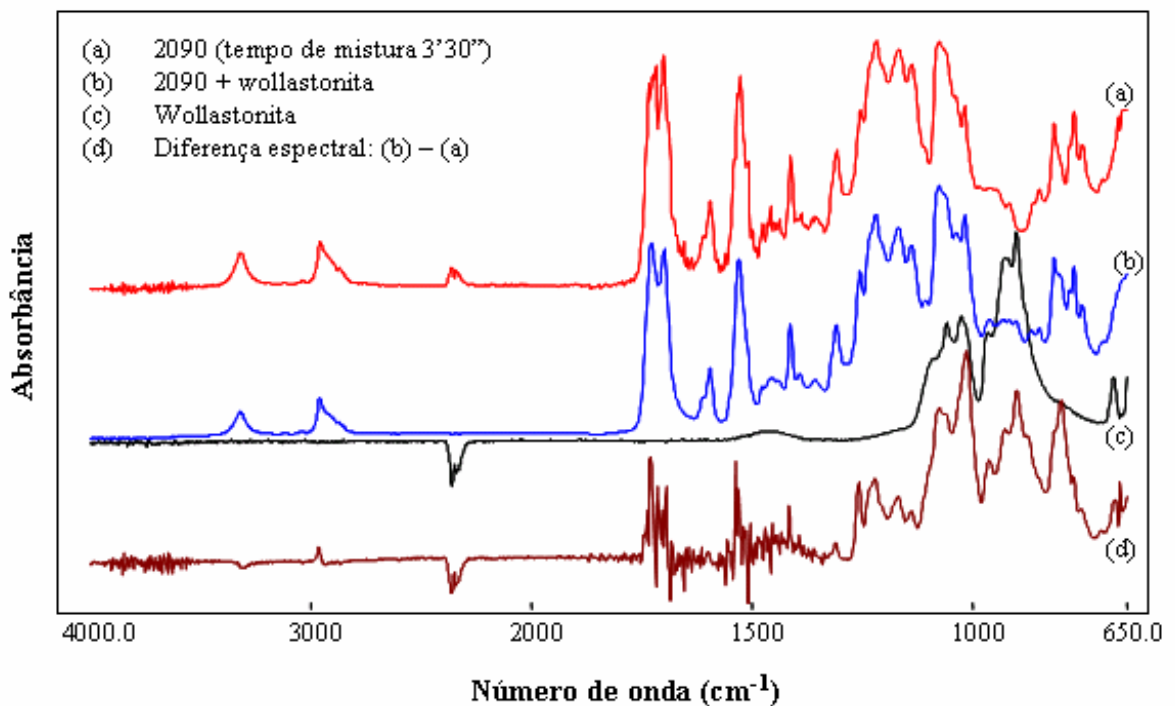


Figura 5.42 - Espectros FTIR PU 2090, Wollastonita e do compósito PU Wollastonita.

Os espectros de FTIR do sistema PU/Talco estão exibidos na Figura 5.43. A subtração espectral realizada, mostrada na Figura 5.43-d, demonstra a incorporação com sucesso do talco no PU e ainda identifica regiões de absorção no IR, já caracterizadas como resultantes de um processo de degradação do PU durante o processamento.

A Figura 5.44 revela os espectros FTIR relativos ao sistema fibra de vidro (FV)-PU. A subtração espectral novamente (Figura 5.44-d) realça o sucesso do processo de incorporação de FV no PU e ainda indica a existência de processos de degradação do PU durante a formulação dos compósitos.

Os espectros FTIR relativos ao sistema fibras Lapinus-PU (Figura 5.45), mais uma vez, mostram que houve incorporação das fibras no PU (banda de absorção em torno de 960 cm^{-1} na Figura 5.45-d). Além disso, a presença das bandas de absorção típicas de processos de termooxidação do PU revela a ocorrência de um extensivo processo de degradação do polímero.

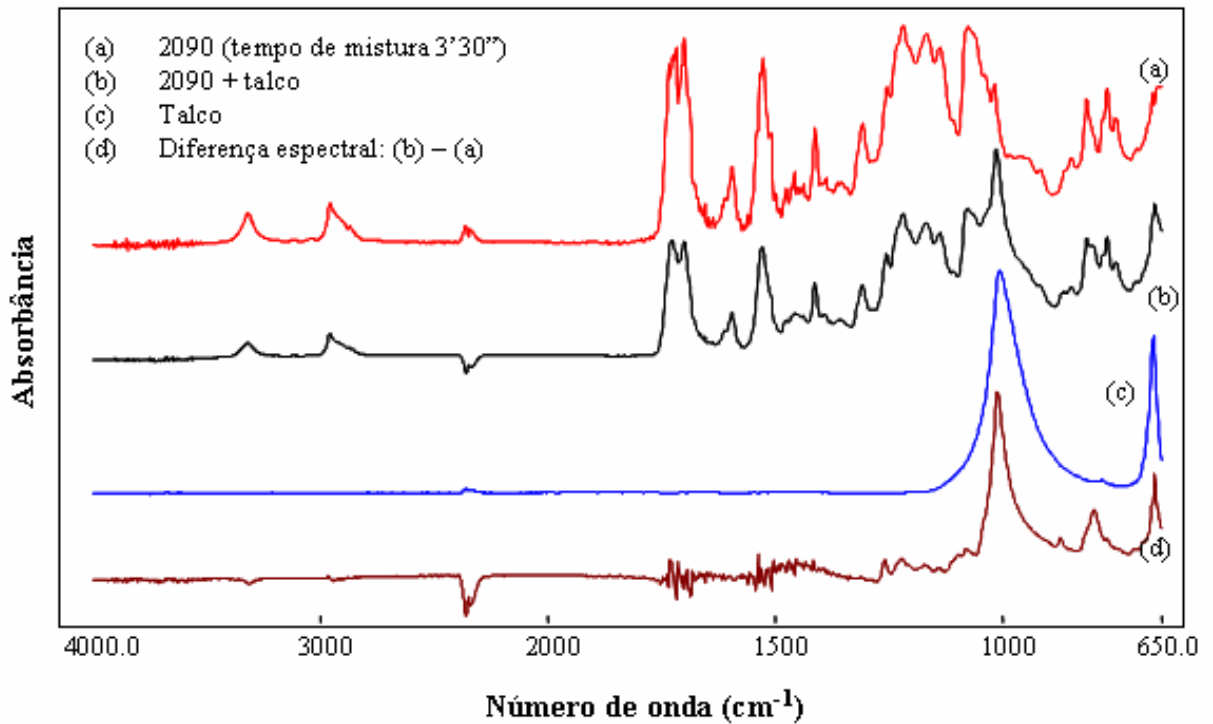


Figura 5.43 - Espectros FTIR do PU 2090, Talco e do compósito PU/Talco.

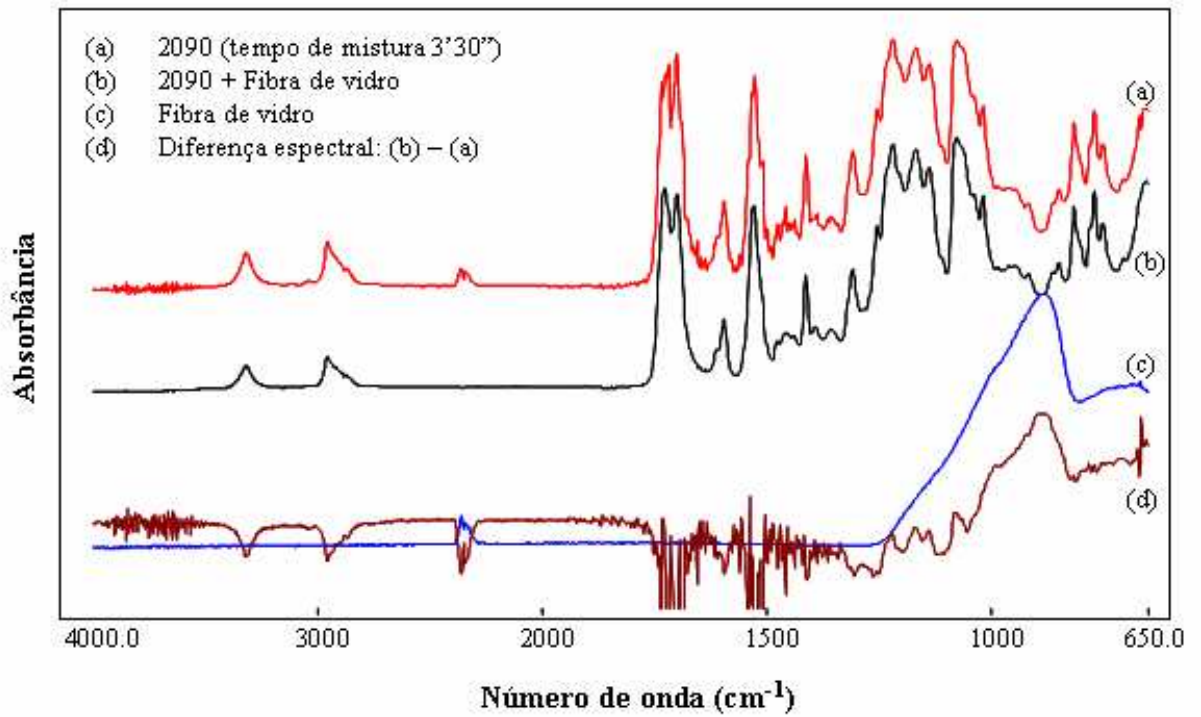


Figura 5.44 – Espectros FTIR PU2090, FV e do compósito PU2090/FV.

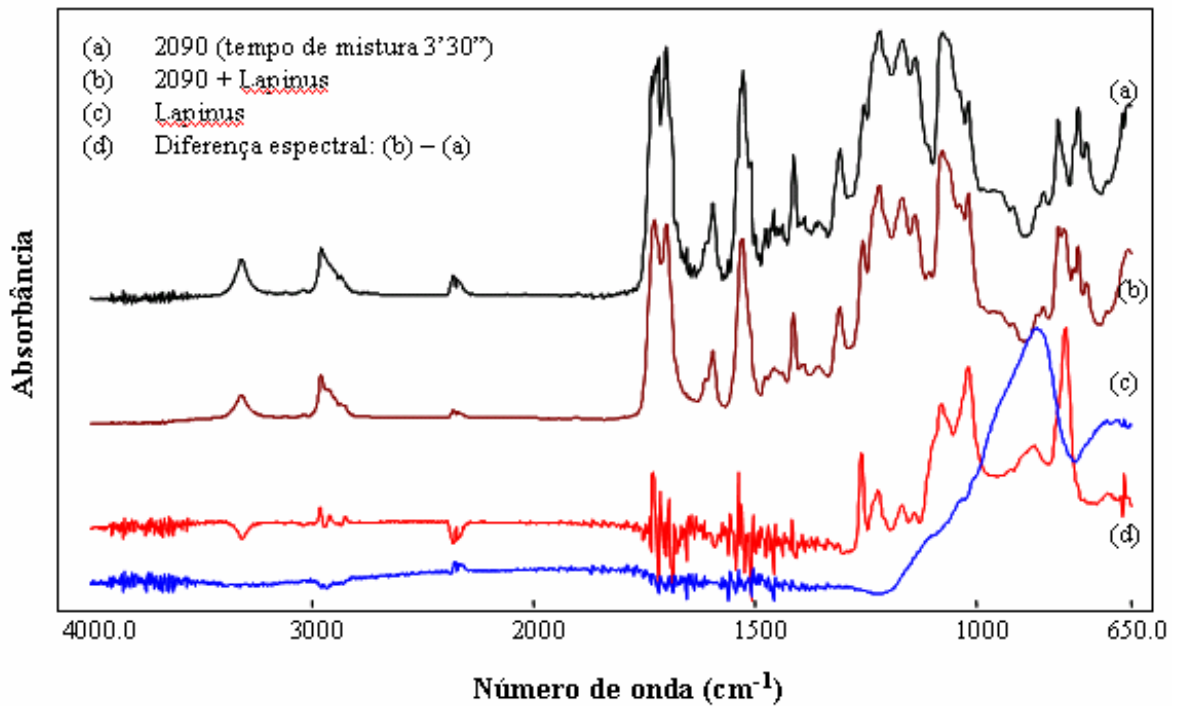


Figura 5.45 – Espectro FTIR PU 2090, Lapinus e do compósito PU/Lapinus.

5.5- Análise química pontual via EDS

Os resultados de análise química elementar de fibras Silexil estão exibidos na Figura 5.46. Em termos de óxidos as fibras são 100% constituídas de sílica (SiO_2) pura. Os traços de carbono encontrados são provenientes da fita adesiva utilizada para fixar as amostras e os metais Nb e Pd são provenientes da metalização das mesmas.

A ausência de elementos lixiviáveis em alta concentração como sódio e cálcio pode favorecer uma maior estabilidade química das fibras, quando em contato com meios aquosos, em comparação com fibras de vidro comerciais, wollastonita, talco e Lapinus que, em geral, apresentam tais elementos.

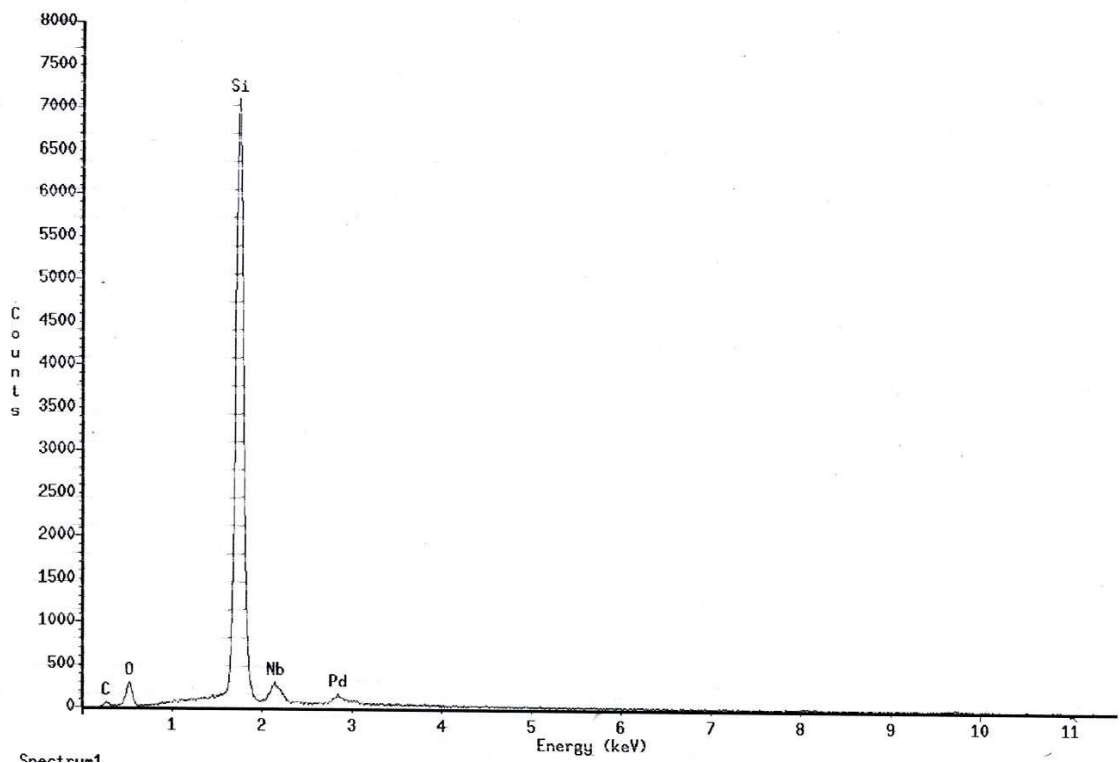


Figura 5.46 – Análise química das fibras Silexil - método EDS.

5.6 - Análise termogravimétrica das fibras/cargas e Compósitos

Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) em amostras como recebidas do PU e das fibras/cargas e dos compósitos produzidos visando conhecer os seus respectivos comportamentos com o aumento contínuo da temperatura, em uma atmosfera oxidante.

A Tabela 5.19 mostra os dados de perda de massa no final do ensaio, para as fibras e para o PU 2090 antes e depois dos processos de incorporação por prensagem.

Nota-se de uma maneira geral que as fibras não apresentaram perda de massa significativa ($< 1\%$) até 800°C , que estaria relacionada à presença de materiais orgânicos, voláteis e água livre e molecular, com exceção do Silexil que apresentou perda de massa de $7,3\%$ e do Lapinus que apresentou pequeno ganho de massa.

Esta perda no Silexil se deve principalmente à:

1. Presença de água livre aprisionada no interior das capilaridades de suas fibras, só sendo eliminadas em temperaturas superiores à 100°C , devido a pressão de vapor do líquido se tornar menor que a pressão de vapor, quando este se encontra dentro de uma capilaridade como é o caso das fibras de silexil (Teoria de Young-Laplace).
2. Presença de materiais orgânicos remanescentes (não eliminados durante o processo hidrometalúrgico de concentração do minério espongilítico).
3. Presença de água molecular na cristalização do mineral opala.

O pequeno ganho aparente de massa apresentado pelas fibras Lapinus ($0,5\%$) pode estar relacionado à uma possível reação de oxidação ocorrida em torno

de 700°C. A Tabela 5.19 mostra ainda que as composições projetadas (17% em massa de carga/fibras) foram obtidas.

Tabela 5.19 – Perda de peso após finalização do ensaio de TGA (900°C).

Materiais	Silexil	F V	Lapinus	Wollastonita	Talco	PU puro
% Perda de massa Antes do processo	7,31	0,08	-0,55	0,97	0,64	100,00
% Perda de massa do compósito	85,64	83,22	82,31	81,67	82,02	99,92

5.7 - Resultados dos testes mecânicos de tração nos compósitos de PU estudados

As figuras a seguir exibem os resultados médios dos testes mecânicos de tração realizados nos diversos compósitos produzidos via injeção e mistura/prensagem baseados em PU misturados com as várias fibras/cargas.

A Figura 5.47 mostra curvas tensão-deformação para cada sistema de incorporação estudado. Os resultados relatados nesta figura dizem respeito a compósitos fabricados por mistura/prensagem, onde foram usadas temperaturas de processamento próximas a 190°C e tempos de mistura elevados (acima de 10 minutos).

Pode-se notar que a incorporação de todos os tipos diferentes de fibras/cargas levou a um aumento suave na resistência mecânica em relação ao PU puro. Os valores obtidos de resistência mecânica para os compósitos girou em torno de 25-26 MPa, enquanto a resistência do PU puro (processado sob as condições citadas anteriormente) foi de 22 MPa. Além disso, a tendência geral dos

compósitos, em termos da deformação na fratura, foi a de apresentar valores elevados próximos àqueles exibidos pelo polímero puro.

A Tabela 5.20 resume as principais propriedades mecânicas dos compósitos obtidos por prensagem, sob condições definidas anteriormente.

Pode-se observar que não houve diferença sensível entre as propriedades de todos os compósitos. Ou seja, as cargas/fibras usadas reforçaram de maneira semelhante o polímero. Estes resultados revelam que os compósitos se comportaram mecanicamente de forma muito parecida com o polímero e, dessa forma, as fibras e cargas não exibiram as suas capacidades potenciais intrínsecas mais estendidas de reforço.

Tal fato pode ser explicado a partir de vários resultados já constatados anteriormente, são eles:

1. Fraca adesão fibras/carga matriz (observada pelo grande arrancamento de fibras/cargas das superfícies de fratura investigadas por MEV);
2. Grande degradação das fibras durante o processamento que reduziu a razão de forma e favoreceu sua atuação como elementos de preenchimento, ao invés de agentes de reforço.

Tabela 5.20 - Propriedades mecânicas de compósitos de PU processados por mistura/prensagem à 190°C e longos tempos de mistura.

Material	Módulo de elasticidade (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Resistência mecânica (MPa)
PU 2090	9,07	1622	22,27
PU + Silexil	16,4	1567	26,08
PU + Talco	15,7	1382	23,1

PU + Fibra de vidro	16,23	1419	23,84
PU + Wollastonita	16,0	1751	26,13
PU + Lapinus	16,5	1743	25,31

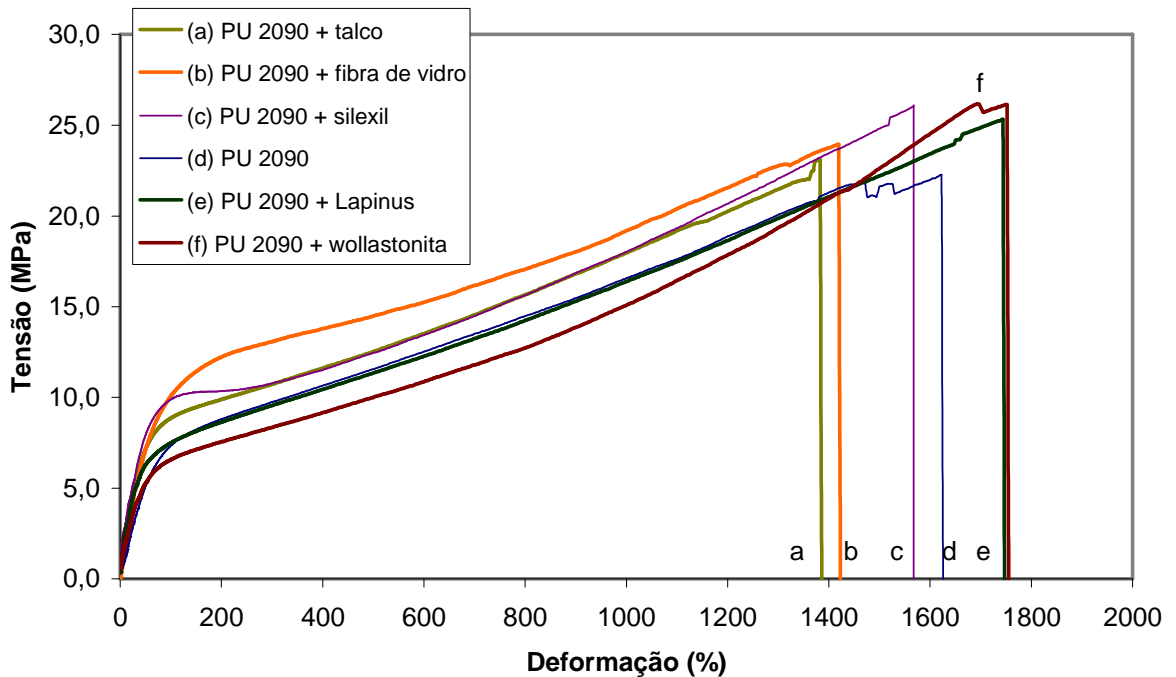


Figura 5.47 - Curvas tensão-deformação para compósitos de PU processados por mistura/prensagem à 190°C e longos tempos de mistura.

A Figura 5.48 revela a parte inicial das curvas tensão-deformação da Figura 5.47 para permitir a identificação do efeito das cargas/fibras no módulo de elasticidade (rigidez) que pode ser avaliado pela inclinação das curvas. Percebe-se que todas cargas/fibras foram capazes de aumentar o módulo de 9 (PU puro) para 16 MPa. Este aumento de mais de 60% do módulo mostra que as cargas/fibras sem distinção são eficientes em aumentar a rigidez do material.

Um aspecto importante que deve ser comentado decorre do fato de que, segundo o fabricante, o PU puro deveria apresentar resistência mecânica em torno de 50 MPa. Como os valores obtidos no PU processado, em condições definidas inicialmente (190°C e longos tempos de mistura > 10 minutos), foram inferiores a 23 MPa (metade daquele divulgado pela fabricante) decidiu-se avaliar o efeito do processamento nas propriedades do PU. A Figura 5.49 mostra claramente que a redução do tempo e temperatura de processamento levou a um aumento substancial das propriedades do PU puro que atingiu valores próximos àqueles divulgados pelo fabricante, ou seja, 50 MPa de resistência mecânica.

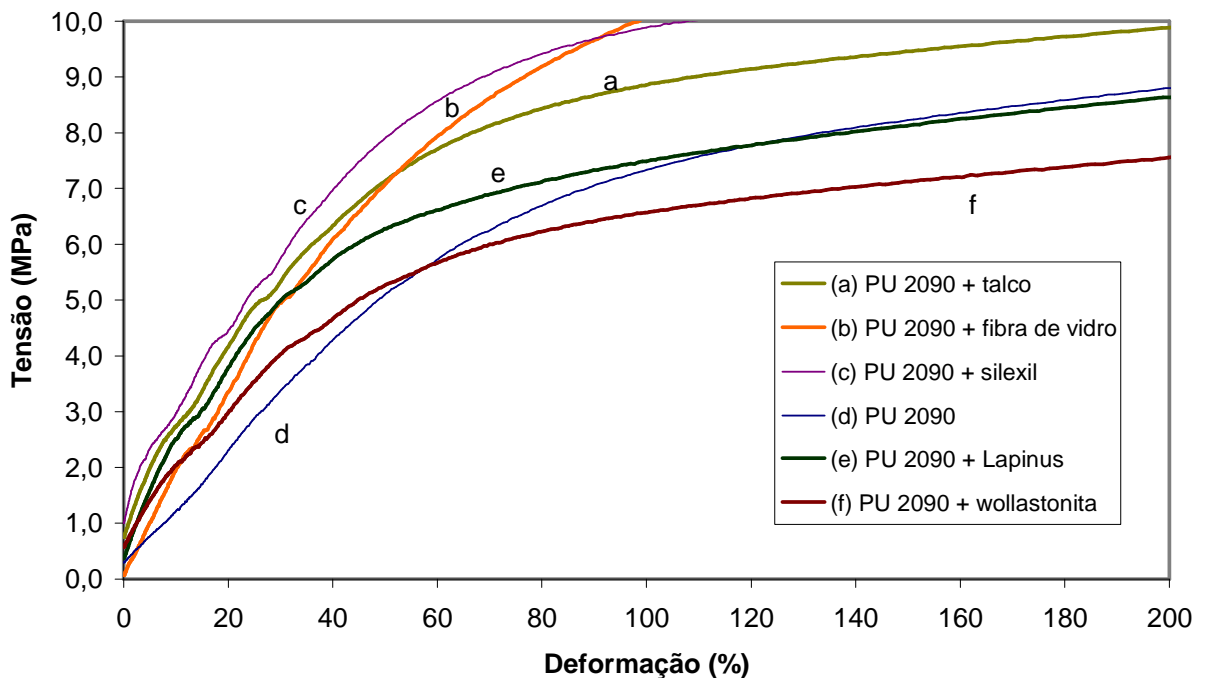


Figura 5.48 – Porção inicial das curvas tensão-deformação da Figura 5.47 para compósitos de PU processados por mistura/prensagem à 190°C e longos tempos de mistura.

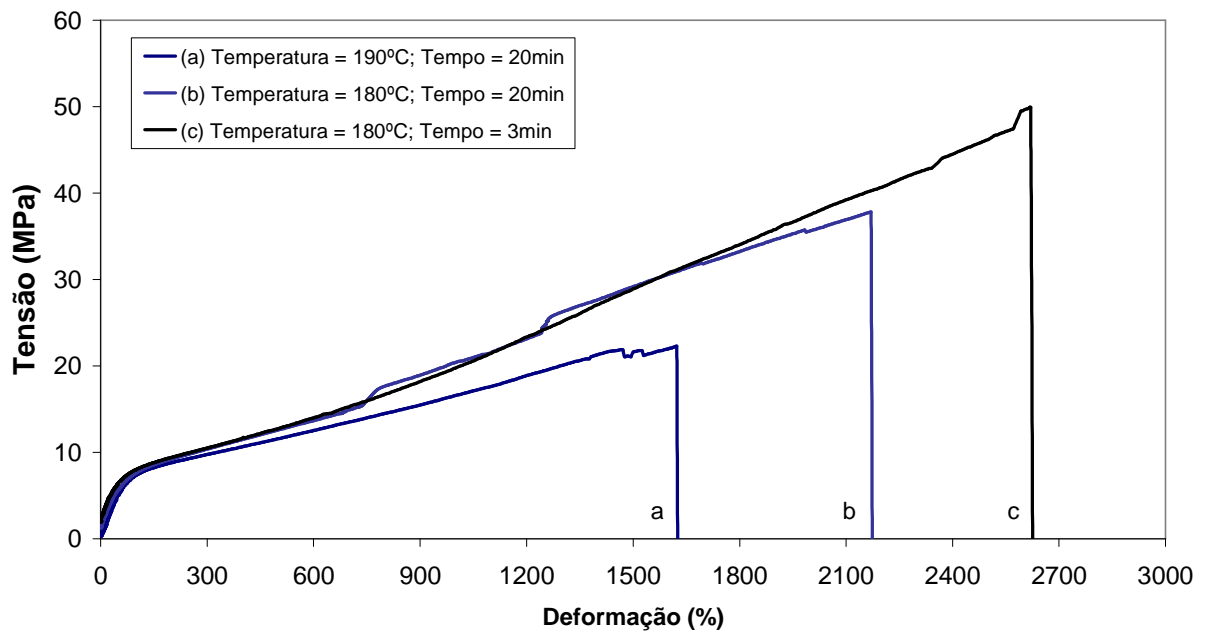


Figura 5.49 – Efeito das condições de processamento nas curvas tensão deformação para o PU 2090 (puro).

Tal aumento de propriedades pode ser conectado aos resultados de FTIR que mostraram que tempo prolongados a elevadas temperaturas levam a degradação termooxidativa do PU. Dessa forma, condições mais rigorosas de processamento levaram a oxidação das cadeias poliméricas e redução da massa molar média. Tais fatos possivelmente foram responsáveis pela queda das propriedades mecânicas observadas.

A tabela 5.21 apresenta a razão F para testar a hipótese H_0 , tomando –se 5% como nível de significância. $F(0,05;1;6)= 3,750589672$ e o F calculado foi $F=4,213150833$ rejeitando-se a hipótese da igualdade das médias.

Podemos afirmar, baseados nesta técnica estatística que existe realmente uma diferença da média de tensão do compósito produzido com Silexil em relação às médias de tensão para os compósitos estudados.

Podemos afirmar então que o Silexil reforçou ligeiramente o compósito, nas mesmas condições não otimizadas das demais fibras/cargas.

Tabela 5.21 – ANOVA para a variável Tensão

TENSÃO					k=6
	Tensão Média (Xi)	(Xi-Xm)^2	Desvio Padrão	Variância	n=5
PU 2090	21,9	4,9729	2,057	4,231249	
Fibra de vidro	23,76	0,1369	1,843	3,396649	
Silexil	25,95	3,3124	2,487	6,185169	
Wollastonita	25,97	3,3856	2,797	7,823209	
Lapinus	24,91	0,6084	1,295	1,677025	
Talco	22,29	3,3856	1,402	1,965604	
Soma	144,78	15,8018	11,881	25,278905	
Média (Xm)	24,13				
Soma(C)/K-1		3,16036			
Se^2 =(Soma((Xi-Xm)^2)/K-	Média das variâncias	15,8018			
Sr^2=Somatório Si^2/K	média dos grupos			4,213150833	
F	3,750589672				

A tabela 5.22, abaixo também apresenta a razão F para testar a hipótese H_0 , tomando –se 5% como nível de significância. $F(0,05;1;6)= 4,402$ e o F calculado foi $F= 474,779$ rejeitando-se a hipótese da igualdade das médias.

Podemos afirmar, baseados nesta técnica estatística que existe realmente uma diferença da média do Módulo de Elasticidade do compósito com Silexil em relação às médias dos Módulos de Elasticidade para os compósitos estudados.

Tabela 5.22 – ANOVA para a variável Módulo de Elasticidade

MÓDULO DE ELASTICIDADE				
	Média (Xi)	(Xi-Xm) ²	Desvio Padrão	Variância
PU 2090	81,750	729,450	17,650	311,523
Fibra de vidro	129,600	434,375	17,130	293,437
Silexil	119,900	124,137	24,040	577,922
Wollastonita	84,100	608,033	32,390	1.049,112
Lapinus	118,300	91,043	16,510	272,580
Talco	118,900	102,853	18,550	344,103
Soma	652,550	2.089,892	126,270	2.848,676
Média (Xm)	108,758			
Soma((Xi-Xm) ² /K-1		417,978		
Se ² =(Soma((Xi-Xm) ² /K-1	Média das variânc	2.089,892		
Sr ² =Somatório Si ² /K	média dos grupos		21,045	474,779
F	4,402			

k=6
n=5

Esta mesma estratégia aplicada ao PU puro, de se determinar o efeito das condições de processamento nas propriedades dos materiais, foram implementadas também nos compósitos PU reforçados com fibras de Vidro e Silexil.

As Figuras 5.50 e 5.51 mostram curvas tensão-deformação para estes compósitos produzidos sob tempos de mistura e pressões de prensagem diferentes (otimizadas). Percebe-se claramente que menores tempos de mistura e pressões de prensagem mais elevadas permitiram a produção de compósitos com propriedades mais elevadas, por exemplo: a resistência mecânica do compósito com Fibra de Vidro foi ampliada de 23 para 40 Mpa e Silexil foi ampliada de 18 para 34 MPa. Assim, tempo menores limitam os processos de degradação do polímero, enquanto pressões de prensagem mais elevadas garantem ausência de defeitos, como vazios.

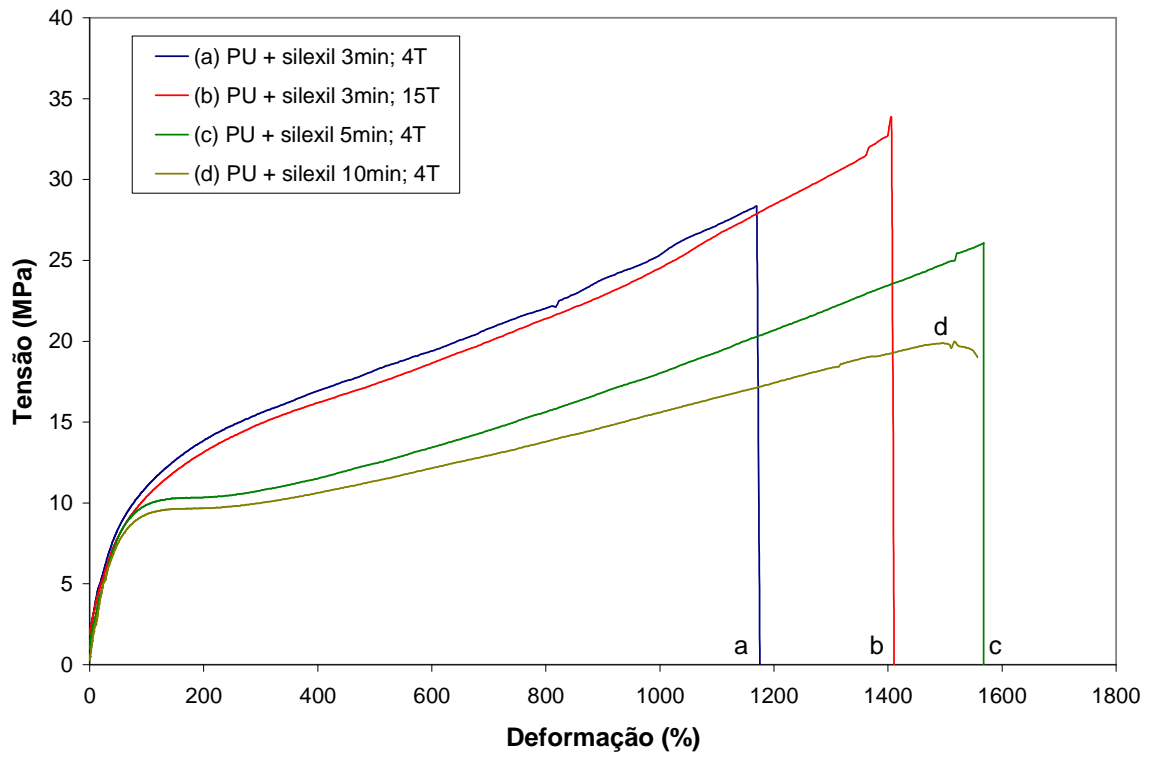


Figura 5.50 - Influência do processo nas propriedades do compósito PU/Silexil temperatura 180°C.

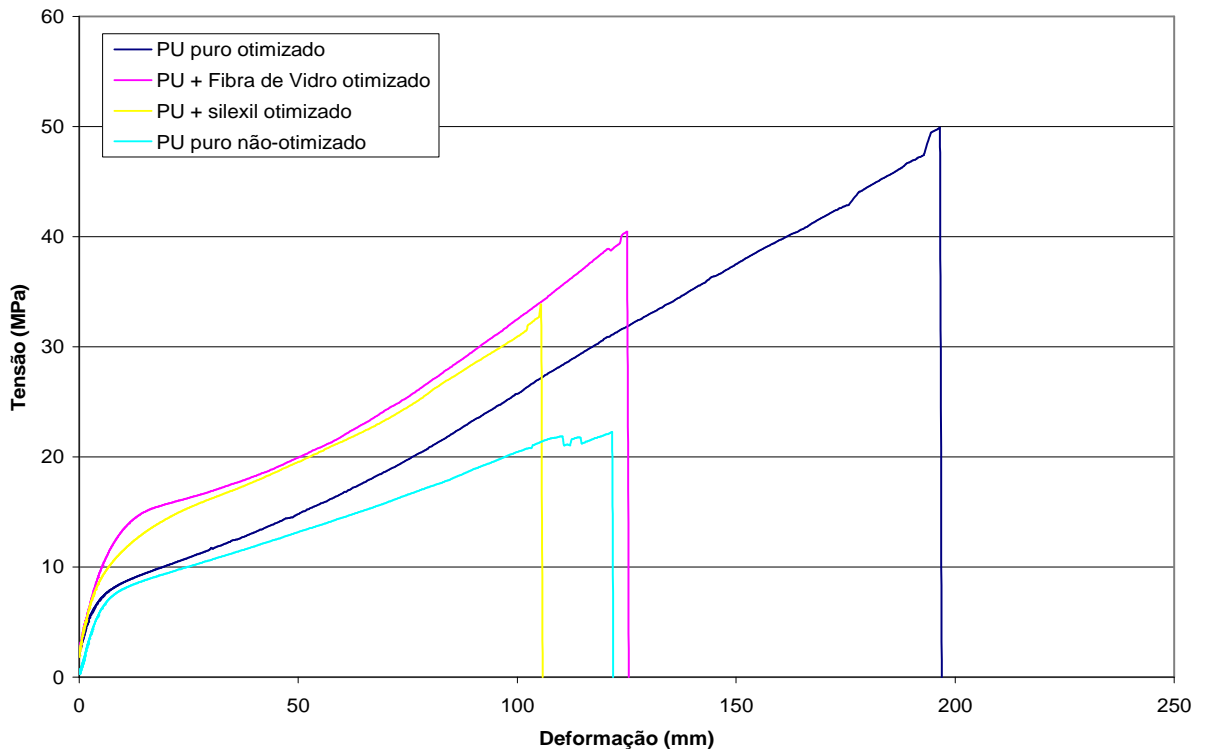


Figura 5.51 - PU e PU puro reforçado com fibra de vidro e silexil nas condições otimizadas.

Condições otimizadas : Mistura: Temperatura 180°C; Tempo 3'

Prensagem: Pressão 15t; Tempo 20'

Tais resultados sugerem que uma otimização das várias operações ligadas ao processamento dos compósitos PU-fibras/cargas poderá levar a produção de sistemas com elevados graus de reforço. Essas variáveis incluiriam: tempo e temperatura de processamento (para minimizar processos de degradação do polímero) e torques de mistura (para se minimizar as quebras de fibras). Além dessas variáveis de processamento, sistemas de união polímero cargas/fibras (como os agentes silano) podem incrementar as interações interfaciais e assim ampliar a eficiência de reforço de cada agente.

Pode-se ainda notar pelos resultados apresentados que as fibras Silexil, em comparação com as outras fibras/cargas estudadas, se mostra equivalente ou até maior, no que diz respeito à eficiência de reforço.

Figura 5.52 exhibe as curvas tensão-deformação para os compósitos obtidos pelo processo de injeção. A ausência de um processo de pré-mistura antes da alimentação na injetora resultou na produção de amostras com graus de homogeneidade diferentes em termos da distribuição das fibras/cargas.

As curvas tensão-deformação mostram resultados similares àqueles exibidos na Figura 5.47 para as amostras prensadas sob condições rigorosas. Os valores de resistência mecânica avaliados (25 MPa) são bastante inferiores àqueles divulgados pelo fornecedor (50 MPa), indicando a necessidade de otimização das condições de injeção (tempo, temperatura e pressão) para permitir a obtenção de melhores resultados. O grau de eficiência das várias cargas/fibras foi inferior àquele obtido por mistura/prensagem, mostrando que as condições de operação da injeção levaram a produção de sistemas menos integrados e com defeitos (degradação do polímero, quebra de fibras, baixa adesão polímero- carga/fibra e baixa homogeneidade de distribuição dos aditivos).

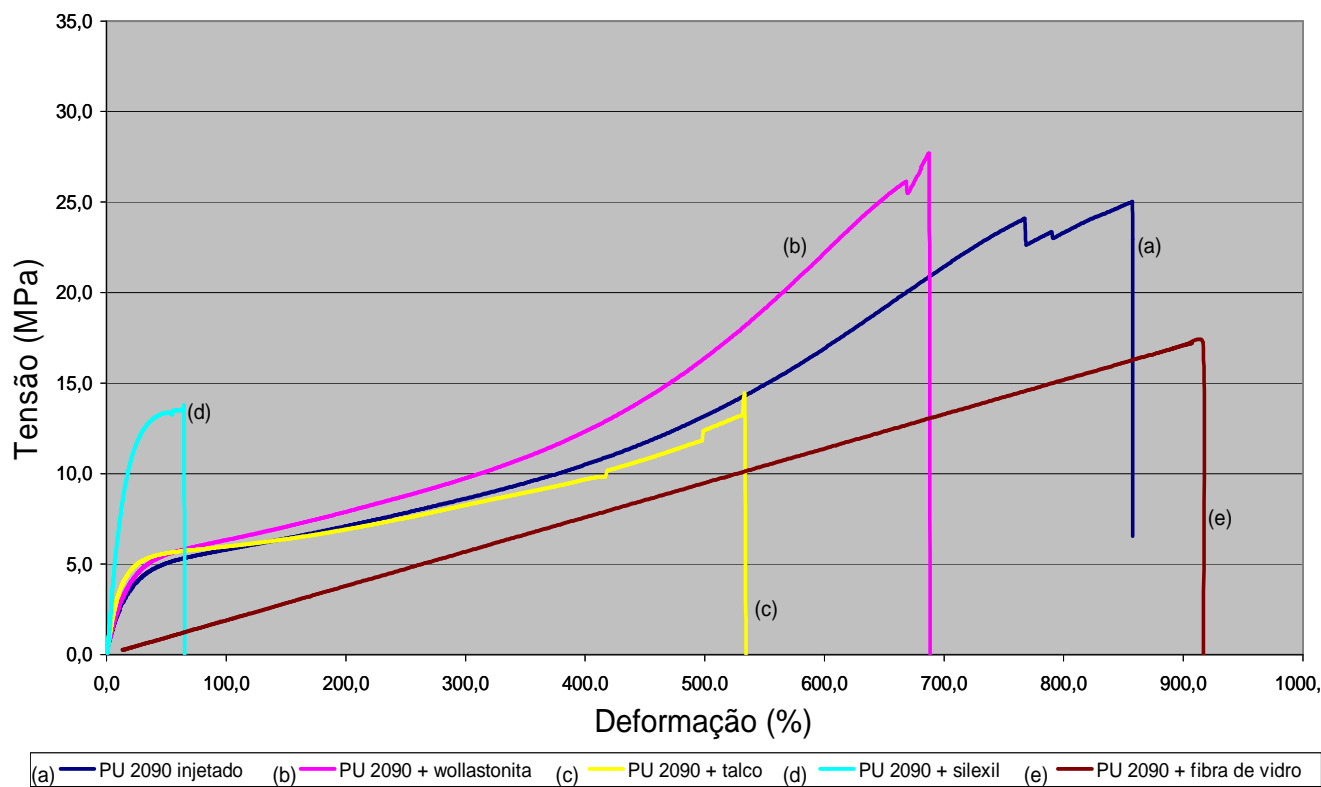


Figura 5.52 - Curvas tensão-deformação para compósitos injetados.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

Foram produzidos e analisados compósitos de poliuretano termoplástico contendo as seguintes fibras/cargas: fibras Silexil, fibras de vidro moídas, fibras Lapinus, partículas de Wollastonita e partículas de Talco. Duas rotas de processamento foram usadas e depois comparadas em termos dos materiais produzidos: (1) mistura dos componentes em misturador Haake seguida de prensagem; (2) moldagem por injeção de uma mistura física dos componentes.

As fibras Silexil, como recebidas, possuem comprimentos médios e diâmetros intermediários aos das fibras Lapinus e de vidro comerciais. Já a wollastonita e talco mostraram razão de forma inferior a 2, se caracterizando como partículas isotrópicas.

A análise da morfologia das fibras/cargas, após as etapas de processamento que levaram a sua incorporação no PU, permitiu notar que o comprimento das fibras sofreu reduções drásticas após processamentos, com o tamanho final atingindo valores inferiores a 10% do comprimento inicial para algumas delas, e quanto maior a fibra, maior foi a redução de tamanho sofrida. Este processo de degradação se deveu às condições rigorosas de torque e tensões de cisalhamento envolvidas nos processos de mistura e injeção. As partículas de wollastonita e talco não sofreram alterações drásticas na sua morfologia.

As investigações por microscopias óptica e eletrônica de varredura das superfícies de fratura permitiram constatar que a distribuição das fibras na matriz polimérica se deu de forma homogênea e aleatória, principalmente nas amostras confeccionadas por mistura/prensagem, em comparação com as amostras injetadas. Além disso, as interfaces entre fibras/cargas e PU se mostraram com grau de adesão pequeno.

Medições de densidade das fibras/cargas mostraram que as fibras Silexil apresentam densidades volumétricas inferiores à das outras fibras/cargas. Em termos numéricos, tem-se que, para se obter uma mesma fração volumétrica de fibras, o conteúdo em massa de Silexil deve ser, por exemplo, dois terços (67%) daquele correspondente ao da fibra de vidro.

As curvas de perda de massa com a temperatura (TGA) mostraram que a incorporação das cargas/fibras se deu nas proporções inicialmente projetadas, ou seja, 17% em massa.

As análises por espectroscopia de infravermelho mostraram que houve degradação do PU quando foram usadas condições de mistura mais agressivas: tempos e temperaturas mais elevados.

Os ensaios mecânicos nos compósitos mostraram que as cargas/fibras aumentaram apenas levemente a resistência mecânica do PU puro. Esta fraca eficiência de reforço se deveu a uma série de fatores: degradação das fibras durante o processo; fraca adesão interfacial fibras/cargas-matriz; degradação do PU durante o processo. Por outro lado, o módulo de elasticidade foi ampliado significativamente quando houve a introdução das cargas/fibras no PU. Estes resultados mostraram que as fibras Silexil podem ser usadas como agentes de reforço/preenchimento, substituindo outras fibras/cargas mais comuns.

As propriedades mecânicas dos compósitos produzidos foram bastante afetadas pela temperatura, tempo e pressão usadas no processamento. O PU usado se mostrou muito sensível em relação a essas variáveis e propriedades superiores para os materiais puderam ser alcançadas com uma otimização nas condições de fabricação.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 6220:1997 – Materiais Refratários Densos conformados, **Determinação da massa específica aparente , porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida.**

ABREU, S.F. **Isolantes e abrasivos: diatomito. Recursos Minerais do Brasil.** 2.ed. Edgard Blücher Ltd., São Paulo, 1973, p. 225-233.

ALFREY, T. A. 1948 – **“Mechanical Behavior of High Polymers”** – John Wiley and Sons, Inc. NY.

ARNOLD, S. 1989 - **“Competition between polymeric materials and steel in car body application”**. Materials and Society, v. 13, n. 3, p. 247-285.

ASKELAND, D. R. 1998 - **“The Science and Engineering of Materials”**, 3^o Edition, Boston, PWS.

ASTM D 638. 1994 - **"Standard test Method for Tensile Properties of Plastics"**, V.08.02, p. 52 - 64.

BILLMEYER, F. W.- **“Textbook of Polymer Science”**. John Wiley and Sons, NY, 1984.

CALLISTER, W. D. - **“Materials Science and Engineering”**. Wiley, NY, 1997.

CAMARA, A. L. – **Uso de Talco nacional como aditivo adsorvente de piche e materiais pegajosos no processo de fabricação do papel**, Universidade

Federal de Minas Gerais, Dissertação de Mestrado , Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, 2003, 143p.

CANSADO, R. Z. L. - **Caracterização de sílica livre em poeira ambiental.** Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. Tese, Doutorado, Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, 1996, 190p.

CARVALHO, G. M. X. - **Projeto UFMG - Magnesita, relatórios técnicos Internos.** 2002.

CASTELLANOS, O. L. - Revista Polímeros Aplicados, Barcelona, **Artigo técnico “Materiales Compuestos: Matrices, Refuerzo e Interfase”** publicado na seção Materiales, ciência y tecnologia, 2002, pp. 19 - 22.

CROSSLEY,P., **Artigo “Opportunities in energetic growth Markets Propel the Glass Fiber Industry Onwards, as Minerals Suppliers Face up to Changing Batch Formulations”**, Revista Industrial Minerals, Ed. Feb. 2003, p. 34-41.

CULLITY, B. D. - **Elements of X-Ray Diffraction** – 2nd .Ed.Addison-Wesley Publ.Co. Inc., Reading, Mass., 1978, 555p.

DANA, J.D. - **Manual de Mineralogia**, 9ª ed. LTC Editora S.A., Rio de Janeiro,1984, p.423-564

EISENSTADT M. . - **“Introduction to Mechanical Properties of Materials”**. The Micmillan Company, NY, 1971.

ESPER,J.A.M..M- **Caracterização mineralógica de esponjilto da região de João Pinheiro,MG**, Universidade Federal de Minas Gerais, Dissertação de Mestrado , Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, 2000, 126p.

FARMER, V.C. - **The Infrared Spectra of Minerals**. Mineralogical Society, London, 1974, 538p

FEIPLAR - Trabalho apresentado – título: **Microfibra de Sílica Amorfa – Nova Fibra Inorgânica: Aplicações como Reforço em Matrizes Poliméricas**, Nov/2002.

GJOSTEIN, N.A, “**Automotive Materials usage Trends**” Materials and Society, v.10, 1980, p. 360-404.

GOLDSTEIN. J.I et alii. - **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis - 2nd**. Ed.Plenum Press, New York, 1992, 820p

GORNI, A. A. - **Artigo “Dossiê PU”**, 2001, website:
www.gorni.hpg.ig.com.br/pu.htm

ISHAU, O .- “**Mechanical Properties of Epoxi Resin**” . J. Applied Poyimer Sci., 1970, 14, p 2729.

JIANG X.; GAO Q. - **Stress-transfer analysis for fibre/matrix interfaces in short-fibre-reinforced composites**, Composites Science and Technology, 2001,61p, 1359–1366.

JORNAL Gazeta Mercantil – **Artigo “O Plástico invade automóveis e caminhões”**, Publicação de 06 de março de 2002, p 7.

JÚNIOR, C.C.S, .- **Avaliação das propriedades Mecânicas de Poliuretano tendo como agente de reforço uma nova fibra inorgânica natural**, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Pós graduação em engenharia mecânica, Dissertação de Mestrado, outubro de 2003, 93p.

KAPLAN, A. - **Modern Plastics Enciclopedia '99**, McGraw-Hill Book Company, Highstown, November, 1998.

KOO, J.C.M.;BEYER,M.B.;LEONTIEF, W.- **“Economic impacts of changes in automotive materials use”**. Materials and Society, v.12, n.2, 1998, p. 93-123.

LIVROS - **Recursos Minerais do Brasil**, Vol. I pag.168 à 175.

MALLICK, P.K. .- **Fiber-Reinforced Composites**. Marcel Dekker, New York, 1993.

MAGNESITA S.A.- **Relatórios Técnicos Internos**, 1998 à 2001.

MAGNESITA S. A - **Relatório de Atividades Desenvolvidas** Jun/99-Julho'2000

MENDES, R. - **Patologia de Trabalho**, Ed. Atheneu, 2003

MILEWSKI, J. V. , **“Whiskers and Short Fiber Tecnology”**, Polymer Composites, vol.13, n.3, p223-236.

MORTON-JONES, D.H & ELLIS, J.W. - **Poymer Products: Deign, Materials and Processing**. Chapan and Hall LTD., London - 1986.

OREFICE, R. L.; Hench, L.; Brennan, A. B. .- **Effect of Particle Morphology on the Mechanical and Thermo-Mechanical Behavior of Polymer Composites**. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences, v. XXIII, n. 1, p. 1-8, 2001.

OREFICE, R. L. - **Notas de aula das disciplinas Física de Polímeros e Processamento de Polímeros**, UFMG, 2001.

POTT et al. 1989b - **IARC MONOGRAPHS VOLUME 42**, tabela 22.2

ROSENBERG D.M. – **Silica expoure and silicosis**. American Ceramic Society Bulletin. 79, 60-63 (2000).

ROTHON, Roger Editor .- **Particulate – Filled Polymer Composites**, Polymer Science and Technology Series

SOUSA, J.A .- **Desenvolvimento de compostos de polipropileno com talcos para aplicações técnicas** Projeto do Convênio de Cooperação Tecnológica FAI/UFSCar.

SOUZA, D.D.D., JORDÃO, M.A.P., DIAS, E.G.C., NEVES, M.R..- **Caracterização Geológica e Tecnológica do Espongilito da Lagoa Araré (Parnaíba – MS) Visando sua Utilização Industrial**. Anais do IV Encontro Nacional do Talco – II Simpósio Cargas Mineraias, Ponta Grossa, Brasil, 1988,p.285- 310.

TOBOLSKY– **Variação do módulo de relaxação do poliestireno para diferentes estruturas poliméricas** (Tobolsky, 1981).

VOLKMER-RIBEIRO, C., MOTTA, J.F.M – **Esponjas formadoras de espongilitos em lagoas no Triângulo Mineiro e adjacências, com indicação de preservação de habitat**. Biociências, Porto Alegre, 1995, 3, p145-169.

VOLKMER-RIBEIRO, C., MOTTA, J.F.M., CALLEGARO, V.L.M. .- **Taxonomy and Distribution of Brazilian Spongillites**, Anais da International Conference on Sponge Science, Springer .- Verlag, Tokyo, 1996, p 271-278

WUNDERLINCH B.- **“Thermal Analysis”**, Academic Press, NY, 1983.

www.basf.com, 1998

www.freedonia.com, 2002

www.metalstatistics.com, 2002