
**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
DE MATRIZES POLIMÉRICAS REFORÇADAS
COM FIBRAS DE SISAL E DE VIDRO**

**Guaratinguetá
2008**

ANDRESSA CECÍLIA MILANESE

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS
REFORÇADAS COM FIBRA DE SISAL E DE VIDRO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais.

Orientador: Profa. Dra. Maria Odila Hilário Cioffi

Co-orientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Wanderley Terni

Guaratinguetá
2008



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS
REFORÇADAS COM FIBRA DE SISAL E DE VIDRO**

ANDRESSA CECÍLIA MILANESE

DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: PROJETOS E MATERIAIS

PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. MARIA ODILA HILÁRIO CIOFFI
Orientador / UNESP-FEG

Profa. Dra. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
CTA

Prof. Dr. JOSÉ ARANA VARELA
UNESP-IQ

Fevereiro de 2008

DADOS CURRICULARES

ANDRESSA CECÍLIA MILANESE

NASCIMENTO	19.04.1980 – FLORIANÓPOLIS / SC
FILIAÇÃO	Edio João Milanese Eva Albertina Medeiros Milanese
1998/2002	Curso de Graduação em Engenharia Civil Universidade Federal de Santa Catarina
2005/2007	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da UNESP

DEDICATÓRIA

de modo especial, aos meus pais Edio e Eva, e ao meu esposo
Marcelo, meus amores e grandes incentivadores...

AGRADECIMENTOS

A Deus, em quem sempre confio e ilumina meu caminho...

Aos meus pais, Edio João Milanese e Eva Albertina Medeiros Milanese pelo incentivo e apoio;

Ao meu esposo, Marcelo Bailone Alvares Leite pela compreensão e carinho;

A todos que de alguma forma contribuíram à realização desta pesquisa;

Especialmente, às professoras,

M^a Odila Hilário Cioffi, minha orientadora e amiga por me fazer amar a pesquisa;

Rosa M^a Bittencourt, pela motivação e incentivos;

Mirabel Cerqueira Rezende, pela colaboração e apoio;

M^a Lúcia Caetano Pinto da Silva, pela dedicação;

Aos professores,

Herman Jacobus Cornelis Voorwald, pelos ensinamentos e incentivos;

Carlos Yujiro Shigue, Paulo Atsushi Suzuki e Edson Cocchieri Botelho, pelos esclarecimentos;

Às empresas,

Indústrias Kehl, representada por Ricardo Vicino, pelo fornecimento da poliuretana à base de óleo de mamona;

Owens Corning Fiberglass A. S. Ltda, representada pelo Sr. Angelo, pelo fornecimento da fibra de vidro;

Aos técnicos,

Manoel Francisco dos Santos Filho, Domingos Hasmann Neto, Maria Lúcia Brison de Mattos, Andreza de Moura, Rodolfo de Queiroz Padilha e Suellen Cristina dos Santos, pelo esforço e dedicação;

E aos meus amigos,

Midori Yoshikawa Pitanga Costa, Daniella Regina Mulinari, Tessie Gouvêa da Cruz e Paulo Henrique Fernandes Pereira pelo apoio e amizade.

APOIO FINANCEIRO

Este trabalho contou com o apoio:

- CNPq – através dos contratos nº 134015/2005-3 e nº 310215/2006-4

MILANESE, A. C. **Caracterização de compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibras de sisal e de vidro.** 2008. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

RESUMO

A madeira foi o material mais empregado em estruturas, sendo amplamente encontrada em edificações históricas. Esse material sofre constantemente com a atuação de agentes físicos, químicos e biológicos que comprometem sua durabilidade, por isso muitas vezes, as peças estruturais acabam sendo restauradas e reforçadas com materiais que apresentam alta densidade, baixa resistência às altas temperaturas, no caso de incêndios, e susceptibilidade às intempéries, tornando complexo seu trabalho de recuperação. Diante do exposto, esta pesquisa se propôs a desenvolver compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais e vidro para uso como material de reforço nas ligações de estruturas em madeira e a estudar o comportamento destes materiais. São apresentados os estudos e as caracterizações dos materiais empregados nos compósitos, tais como, síntese das resinas, cinética química de cura, análise térmica por meio das técnicas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração dos raios X, resistências à tração e à flexão e análise fractográfica com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Em sequência, o trabalho apresenta o processamento e as caracterizações térmica, física e mecânica de quatro placas laminadas formadas pelas matrizes, poliuretana à base de óleo de mamona e fenólica, reforçadas com fibras de vidro e sisal. Os laminados compostos por uma camada de tecido são ensaiados em tração e flexão, TG e por difração dos raios X. As análises termogravimétricas indicaram que os laminados podem ser utilizados em ambientes, onde a temperatura local não exceda 175°C. Os dados de tração mostraram baixos valores para as resinas poliuretana e fenólica, 2,5 MPa e 4,9 MPa, respectivamente. Porém, uma vez reforçadas com fibras de sisal e de vidro foi observado aumento significativo nas resistências à tração encontradas para os todos os laminados produzidos, indicando a importância do uso das fibras como reforço. Os

valores das resistências à tração foram de 17 MPa, 95 MPa, 25 MPa e 205 MPa para os laminados poliuretana/sisal, poliuretana/vidro, fenólica/sisal e fenólica/vidro, respectivamente. Com relação à resistência à flexão, os valores encontrados foram de 0,45 MPa, 8,6 MPa, 3,7 MPa, 14 MPa, 11 MPa e 22 Mpa, para as resinas poliuretana e fenólica, e para os laminados poliuretana/sisal, poliuretana/vidro, fenólica/sisal e fenólica/vidro, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Compósito polimérico, Fibras naturais, Fibra de sisal, Fibra de vidro, Resina poliuretana à base de óleo de mamona, Resina fenólica, Reforço em estruturas de madeira.

MILANESE, A. C. **Composites characterization of polymeric matrix reinforcement sisal and glass fibers.** 2008. 130f. Dissertation (Mastership in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

ABSTRACT

Wood was the material used in higher amount to structures application and nowadays is noticed in historic buildings. This material is susceptible to the physical, chemical and biological degradations, which influence the usefulness and consequently the structures should be restored using high density material with low temperature resistance characteristic, environmental suitable make complex the restore process. This work proposes processing polymeric composites and studies the behavior of those materials which will be applied as reinforcement connection into wood structures. Characterizations of base materials as cure kinetic studies, thermal analysis by thermogravimetric and differential scanning calorimetric, X-ray diffraction, tensile tests and scanning electron microcopies are conducted. It will also present the thermal, physical and mechanical characterization of four composites laminates: PU resin based on castor oil reinforced by glass and sisal fibers and phenolic reinforced by glass and sisal fibers. Composites laminates produced by one fabric layers are tested in tensile and flexural modes, by thermogravimetric and X-ray diffraction. Thermogravimetric analyses show that the laminates can be used in environments, which the place temperature does not exceed 175°C. Tensile tests results show low values to polyurethane and phenolic resins, 2.5 MPa and 4.9 MPa, respectively. However, it was observed that the presence of fibers in the laminates show an increase of tensile strength when compared to matrixes. Tensile strength values were 17 MPa, 95 MPa, 25 MPa and 205 MPa for polyurethane/sisal, polyurethane/glass, phenolic/sisal and phenolic/glass fibers laminates, respectively. Flexural strength presents values about 0.45 MPa, 8.6 MPa, 3.7 MPa, 14 MPa, 11 MPa and 21.8 MPa for polyurethane and phenolic resins and polyurethane/sisal, polyurethane/glass, phenolic/sisal and phenolic/glass laminates, respectively.

KEYWORDS: Composite, Natural fibers, Woven sisal fabric, Glass fiber, Polyurethane based on castor oil, Phenolic resin, Timber structure reinforcement.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	- Ruptura por flexão do corpo-de-prova reforçado na parte inferior pelo laminado epóxi/sisal	23
FIGURA 1.2	- Restauração em estrutura de madeira. a) Localização do reforço na emenda entre as peças, b) corte transversal da emenda e c) fotografia da intervenção	24
FIGURA 2.1	- Reação química de uma uretana	29
FIGURA 2.2	- Reação química de uma poliuretana	29
FIGURA 2.3	- Glicerídeos do óleo de mamona	30
FIGURA 2.4	- Sementes da mamoeira	30
FIGURA 2.5	- Diagrama esquemático da síntese e reações de cura de resinas fenólicas	33
FIGURA 2.6	- Classificação das fibras	34
FIGURA 2.7	- Linha de produtos com fibra de vidro	35
FIGURA 2.8	- Sisal: a) antes do 1º corte, b) após o corte	36
FIGURA 2.9	- Utilização das fibras de sisal em: a) tapetes, b) paredes traseiras de caminhões, c) artesanato: cesta e d) acessório: arranhador para gatos	38
FIGURA 2.10	- Processamento da fibra de sisal: a) corte, b) máquina de desfibramento e c) secagem	39
FIGURA 2.11	- Classificação dos materiais compósitos	40
FIGURA 3.1	- 4,4' Difenilmetano diisocianato	46
FIGURA 3.2	- Tecido bi-direcional com fibras de sisal	50
FIGURA 4.1	- Modelo do corpo-de-prova do tecido de sisal para ensaio em tração	57
FIGURA 4.2	- Dimensões do corpo-de-prova tipo I, em mm, para ensaio de tração em plásticos	58
FIGURA 4.3	- Molde para confecção dos corpos-de-prova para ensaio de tração na resina	59
FIGURA 5.1	- Ensaio de tração, segundo ASTM D 3039. Comparação da fratura em laminados com uma camada de tecido de sisal e matriz PU, proporções: a) 2:1 e b) 3:1	65
FIGURA 5.2	- Curva TG e DTG da fibra de sisal	66
FIGURA 5.3	- Curva TG e DTG da PU 2:1	67

FIGURA 5.4	- Curva TG e DTG da resina fenólica	68
FIGURA 5.5	- Resina PU e laminado de PU/vidro: a) curvas TG e b) curvas DTG	69
FIGURA 5.6	- Resina PU, fibra de sisal e laminado de PU/sisal: a) curvas TG e b) curvas DTG	69
FIGURA 5.7	- Resina fenólica, fibra de sisal e laminado de fenólica/sisal: a) curvas TG e b) curvas DTG	70
FIGURA 5.8	- Resina fenólica e laminado de fenólica/vidro: a) curvas TG e b) curvas DTG	71
FIGURA 5.9	- Curva DSC dinâmica da poliuretana 2:1	74
FIGURA 5.10	- Curva DSC dinâmica da resina fenólica	74
FIGURA 5.11	- Gráfico do fluxo de calor em função do tempo: Isotermas a 40°C, 60°C e 80°C da PU 2:1 obtidas por DSC	76
FIGURA 5.12	- Curva DSC da primeira varredura dinâmica da resina fenólica curada a 40°C	77
FIGURA 5.13	- Curva DSC da segunda varredura dinâmica da resina fenólica curada a 40°C	77
FIGURA 5.14	- Curva DSC da segunda varredura dinâmica da resina PU 2:1 curada a 40°C	78
FIGURA 5.15	- Gráfico da taxa de reação em função do tempo: Isotermas a 40°C, 60°C e 80°C da PU 2:1 obtidas por DSC	80
FIGURA 5.16	- Gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$ da PU 2:1	81
FIGURA 5.17	- Gráfico limite de resistência à tração x alongamento em tração nos tecidos de sisal não-tratados e tratados a 60°C por 1, 3, 48 e 72 h	82
FIGURA 5.18	- Efeito do tratamento térmico no limite de resistência à tração e na redução do teor de umidade das fibras de sisal	84
FIGURA 5.19	- MEV na fibra de sisal não-tratada	84
FIGURA 5.20	- Superfície de fratura por tração das fibras de sisal. a) fendas longitudinais entre as microfibrilas das fibras não-tratadas e ruptura das fibras tratadas por: b) 3 h, c) 48 h e d) 72 h	85
FIGURA 5.21	- Delaminação entre as microfibrilas das fibras de sisal. a) amostras não-tratadas e b) amostras tratadas por três horas	86
FIGURA 5.22	- Comportamento do tecido com fibras de vidro no ensaio de tração	87
FIGURA 5.23	- MEV da superfície da resina PU 2:1, amostra 6: a) presença de vazios, b) concentrador de tensão	88

FIGURA 5.24	- MEV da superfície de fratura da resina PU 2:1: a) amostra 1, b) amostra 5 e c) amostra 3	88
FIGURA 5.25	- MEV da superfície da fratura da PU 2:1, amostra 6	89
FIGURA 5.26	- MEV da superfície da fratura da resina fenólica, amostra 5: a) material não-homogêneo e microfissuras e b) bolhas e microfissuras	91
FIGURA 5.27	- MEV da superfície de fratura do laminado PU/sisal úmido: a) superfície da fibra sem a presença da matriz, b) presença de pull-out e vazios na resina e c) adesão fibra/matriz	92
FIGURA 5.28	- MEV das fraturas nas pontas das fibras de sisal do laminado PU/sisal úmido	93
FIGURA 5.29	- MEV da superfície de fratura do laminado PU/sisal seco: a) presença de matriz entre as fibras, b) adesão fibra/matriz e c) presença de pull-out	94
FIGURA 5.30	- MEV das fraturas nas pontas das fibras de sisal do laminado PU/sisal seco	94
FIGURA 5.31	- MEV da superfície de fratura do laminado PU/vidro: a) presença de vazios na resina, b) adesão fibra/matriz e presença de pull-out e fratura na fibra	96
FIGURA 5.32	- MEV da superfície da fibra de vidro fraturada do laminado PU/vidro: a) adesão entre as fibras, b) adesão fibra/matriz e c) ponta da fratura	96
FIGURA 5.33	- MEV da superfície de fratura do laminado fenólica/sisal seco: a) presença de matriz entre as fibras e b) ponta da fibra de sisal ..	98
FIGURA 5.34	- Figura 5.34 – Fractografia da resina fenólica após ensaio de flexão: a) macrografia; b) presença de vazios na matriz; c) presença de impurezas; d) fissura partindo da borda tracionada em direção ao centro da amostra e e) início da trinca pela borda tracionada	102
FIGURA 5.35	- Ensaio de flexão em 3 pontos no laminado fenólica/sisal úmido: a) início do ensaio e b) após 6 min de ensaio	104
FIGURA 5.36	- Resistências à flexão: a) resina poliuretana e laminados, b) resina fenólica e laminados	109
FIGURA 5.37	- Difratoograma da fibra de vidro e das fibras de sisal variando teor de umidade	109
FIGURA 5.38	- Gráfico do teor de umidade <i>versus</i> índice de cristalinidade das fibras de sisal	111
FIGURA 5.39	- Difratoogramas de raios X das resinas fenólicas e PU à base de óleo de mamona 2:1 (poliol/isocianato)	111

FIGURA 5.40	-	Difratogramas por raios X da resina PU 2:1, fibra de vidro e laminado de PU/vidro	112
FIGURA 5.41	-	Difratogramas por raios X da resina PU 2:1, fibra de sisal e laminado de PU/sisal	113
FIGURA 5.42	-	Difratogramas por raios X da resina fenólica, fibra de vidro e laminado de fenólica/vidro	113
FIGURA 5.43	-	Difratogramas por raios X da resina fenólica, fibra de sisal e laminado de fenólica/sisal	114

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	- Composição média do óleo de mamona	31
TABELA 3.1	- Características da resina Cascophen RS 216 M	48
TABELA 3.2	- Características do tecido com fibras de vidro	49
TABELA 3.3	- Características do tecido de sisal	50
TABELA 5.1	- Temperaturas de degradação e perda de massa dos materiais e dos laminados a partir da termogravimetria em atmosfera de nitrogênio	72
TABELA 5.2	- Resultados da análise por DSC das resinas	75
TABELA 5.3	- Resultados da análise isotérmica por DSC da resina fenólica ..	76
TABELA 5.4	- Resultados de entalpia das isotermas (ΔH) e parâmetros cinéticos (k e n)	79
TABELA 5.5	- Valores médios dos ensaios em tração nas fibras de sisal	83
TABELA 5.6	- Valores dos ensaios em tração da fibra de vidro	86
TABELA 5.7	- Valores dos ensaios em tração da resina PU 2:1	87
TABELA 5.8	- Valores dos ensaios em tração da resina fenólica	90
TABELA 5.9	- Valores dos ensaios em tração do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra úmida de sisal com teor de umidade igual a 17,32%	91
TABELA 5.10	- Valores dos ensaios em tração do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra de sisal seca em estufa com teor de umidade igual a 4,08%	93
TABELA 5.11	- Valores dos ensaios em tração do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra de vidro	95
TABELA 5.12	- Valores dos ensaios em tração do laminado de resina fenólica reforçada com fibra úmida de sisal com teor de umidade igual a 16,54%	97
TABELA 5.13	- Valores dos ensaios em tração do laminado de resina fenólica reforçada com fibra de sisal seca em estufa com teor de umidade igual a 6,66%	98
TABELA 5.14	- Valores dos ensaios em tração do laminado de resina fenólica reforçada com fibra de vidro	99
TABELA 5.15	- Valores dos ensaios em flexão da resina poliuretana	100
TABELA 5.16	- Valores dos ensaios em flexão da resina fenólica	101

TABELA 5.17	- Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina fenólica reforçada com fibra de vidro	103
TABELA 5.18	- Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina fenólica reforçada com fibra úmida de sisal com teor de umidade igual a 17,1%	104
TABELA 5.19	- Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina fenólica reforçada com fibra de sisal seca em estufa com teor de umidade igual a 6,00%	105
TABELA 5.20	- Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra de vidro	106
TABELA 5.21	- Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra úmida de sisal com teor de umidade igual a 17,1%	107
TABELA 5.22	- Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra de sisal seca em estufa com teor de umidade igual a 6,00%	107
TABELA 5.23	- Índice de cristalinidade das fibras de sisal em função da umidade	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMR	- Divisão de Materiais
ASTM	- American Society for Testing and Materials
BA	- Estado da Bahia
CNPq	- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CO ₂	- Gás carbônico
CTA	- Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial
CTE	- Coeficiente de Expansão Térmica
DEMAR	- Departamento de Materiais
DEQUI	- Departamento de Química
DMA	- Análise Mecânica Dinâmica
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	- Termogravimetria Derivada
EDS	- Espectro de Energia Dispersiva
EEL	- Escola de Engenharia de Lorena
ER	- Resina Epóxi
FEG	- Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
FISPq	- Ficha de Informação de Segurança do Produto Químico
GO	- Estado de Goiás
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPHAN	- Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional
IPDI	- Diisocianato de Isoforone
Isso	- International Organization for Standardization
MA	- Estado do Maranhão
MDI	- Diisocianato de Difenilmetano
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MLC	- Madeira Laminada Colada
MG	- Estado de Minas Gerais
NaOH	- Hidróxido de sódio
NFPA	- National Fire Protection Association
PE	- Estado de Pernambuco
PU	- Poliuretana
PVAc	- Poli(acetato de vinila)
SC	- Estado de Santa Catarina
SP	- Estado de São Paulo
TG	- Termogravimetria
T _g	- Temperatura de Transição Vítrea

UNESCO - Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a
Cultura
UNESP - Universidade Estadual Paulista
USP - Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PARTE I – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	OBJETIVO GERAL	26
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	RESINAS	28
2.1.1	Poliuretana à base de óleo de mamona	28
2.1.2	Fenol-resorcinol-formaldeído	32
2.2	FIBRAS	34
2.2.1	Fibra de vidro	34
2.2.2	Fibra de sisal	36
2.3	MATERIAIS COMPÓSITOS.....	39
2.3.1	Compósitos poliméricos reforçados por fibras	41
2.3.1.1	Compósitos poliméricos reforçados por fibras de sisal	43

PARTE II – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3	MATERIAIS	46
3.1	POLIURETANA À BASE DE ÓLEO DE MAMONA	46
3.2	FENOL-RESORCINOL-FORMALDEÍDO	47
3.3	FIBRA DE VIDRO	49
3.4	FIBRA DE SISAL	50
4	MÉTODOS.....	51
4.1	SÍNTESE DAS RESINAS	51
4.1.1	Poliuretana à base de óleo de mamona	51
4.1.2	Fenol-resorcinol-formaldeído	51
4.2	ANÁLISE TÉRMICA	51

4.2.1	Termogravimetria	52
4.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial	52
4.3	CINÉTICA QUÍMICA DE CURA	54
4.3.1	Poliuretana à base de óleo de mamona	55
4.4	PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS	56
4.5	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	56
4.5.1	Fibras	56
4.5.2	Resinas	58
4.5.3	Laminados	59
4.6	RESISTÊNCIA À FLEXÃO	60
4.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	61
4.7.1	Fibras	61
4.7.2	Resinas	62
4.7.3	Laminados	62
4.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1	SÍNTESE DAS RESINAS	64
5.1.1	Poliuretana à base de óleo de mamona	64
5.1.2	Fenol-resorcinol-formaldeído	65
5.2	ANÁLISE TÉRMICA	66
5.2.1	Termogravimetria	66
5.2.1.1	Fibra de sisal	66
5.2.1.2	Resinas	67
5.2.1.3	Laminados	68
5.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial	73
5.2.2.1	Resinas	73
5.3	CINÉTICA QUÍMICA DE CURA	79
5.3.1	Poliuretana à base de óleo de mamona	79
5.4	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	81
5.4.1	Fibras	81
5.4.1.1	Fibra de sisal	81
5.4.1.2	Fibra de vidro	86
5.4.2	Resinas	87
5.4.2.1	Poliuretana à base de óleo de mamona	87
5.4.2.2	Fenol-resorcinol-formaldeído	89
5.4.3	Laminados	91

5.4.3.1	Resina poliuretana reforçada por fibras de sisal	91
5.4.3.2	Resina poliuretana reforçada por fibras de vidro	95
5.4.3.3	Resina fenólica reforçada por fibras de sisal	96
5.4.3.4	Resina fenólica reforçada por fibras de vidro	99
5.5	RESISTÊNCIA À FLEXÃO	100
5.5.1	Resinas	100
5.5.1.1	Poliuretana à base de óleo de mamona	100
5.5.1.2	Fenol-resorcinol-formaldeído	101
5.5.2	Laminados	102
5.5.2.1	Matriz fenólica reforçada por fibras de vidro	103
5.5.2.2	Matriz fenólica reforçada por fibras úmidas de sisal	103
5.5.2.3	Matriz fenólica reforçada por fibras secas de sisal	104
5.5.2.4	Matriz poliuretana reforçada por fibras de vidro	105
5.5.2.5	Matriz poliuretana reforçada por fibras úmidas de sisal	106
5.5.2.6	Matriz poliuretana reforçada por fibras secas de sisal	107
5.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	109
5.6.1	Fibras	109
5.6.2	Resinas	111
5.6.3	Laminados	112
6	CONCLUSÕES	115
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
	ANEXOS	129

PARTE I - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1 INTRODUÇÃO

A madeira é o recurso natural, renovável, mais antigo que o homem dispõe (PFEIL, 2003). No campo construtivo, durante séculos, a madeira foi o material mais empregado em estruturas sendo amplamente encontrada em Edificações Históricas. Contudo, com as rápidas transformações do meio ambiente e dos grupos sociais, as edificações históricas acabaram sofrendo modificações ao longo da sua existência e problemas relacionados à durabilidade são comumente encontrados nas estruturas dessas edificações (MILANESE e BITTENCOURT, 2006).

Segundo o Iphan (2005), o Brasil possui dezenove monumentos culturais e naturais considerados pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura - UNESCO como patrimônio histórico mundial, correspondentes a aproximadamente 20 mil edifícios tombados, 83 centros e conjuntos urbanos e 12 mil sítios arqueológicos cadastrados, dentre os quais estão os Centros Históricos de Diamantina (MG), Goiás (GO), Olinda (PE), Salvador (BA), São Luiz (MA) e o Conjunto Arquitetônico e Urbanístico de Ouro Preto (MG).

As histórias das diversas construções consideradas patrimônio arquitetônico apresentam aspectos coincidentes: as estruturas são em madeira, passaram várias décadas sem qualquer manutenção, devido à estagnação econômica da região, as estruturas estiveram submetidas ao ataque de agentes de degradação, e atualmente os projetos de revitalização urbanística dos centros históricos requerem mudanças de uso dos imóveis (CARVALHO, 2005).

Atualmente, a reabilitação de peças estruturais de madeira pode ser realizada por meio dos métodos tradicionais – pelos quais a estrutura original é substituída por nova peça nas mesmas dimensões e propriedades semelhantes à original, mecânico – os reparos estruturais são realizados com conectores metálicos e adesivos – sendo utilizados adesivos poliméricos combinados com peças metálicas para a recuperação

da estrutura (FIORELLI¹, 2002 apud METTEM e ROBINSON, 1991).

Considerando que, muitas vezes, a restauração de peças estruturais de madeira ocorre com a utilização de materiais que apresentam alta densidade, baixa resistência às altas temperaturas, no caso de incêndios, e susceptibilidade às intempéries tornando complexo o trabalho de recuperação (CRUZ, 2004), o desenvolvimento de novos materiais e métodos que auxiliem na realização desses serviços em obras especiais é fundamental e pode permitir que ocorram boas condições de resistência às solicitações mecânicas e durabilidade, como ilustra a Figura 1.1.



Figura 1.1 – Ruptura por flexão do corpo-de-prova reforçado na parte inferior pelo laminado epóxi/sisal (CARVALHO, 2005)

Diante do problema exposto e baseado no projeto realizado na restauração de uma obra tombada na cidade de Salvador (BA), propôs-se desenvolver e estudar o comportamento de compósitos poliméricos reforçados por fibras para uso como material de reforço nas ligações de estruturas em madeira.

O projeto de restauração desenvolvido por Cruz, Presa e Oliveira (2004) consiste em uma técnica, não-convencional, com o uso de placas de resina poliéster reforçada por fibras de vidro nas emendas das peças de madeira entre as estruturas nova e antiga (original), como mostra a Figura 1.2 a, c. Para sua fixação, as placas foram coladas com resina poliéster, além da colocação de barras transversais, Figura 1.2 b.

¹ METTEM, C. J.; ROBINSON, G. C. The repair of structural timber. In: INTERNATIONAL TIMBER ENGINEERING CONFERENCE LONDON, 1991, London. **Anais...** London. p. 4.56-4.65.

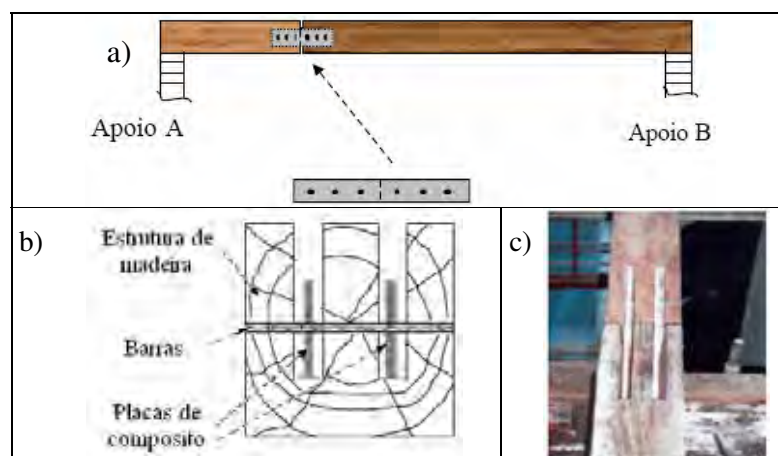


Figura 1.2 – Restauração em estrutura de madeira. a) Localização do reforço na emenda entre as peças, b) corte transversal da emenda e c) fotografia da intervenção. (CRUZ et al., 2004)

Há, aproximadamente, 60 anos os materiais compósitos foram empregados pela primeira vez em projetos estruturais da indústria aeronáutica. Atualmente, os compósitos são também utilizados nos setores náuticos, automobilísticos, construção civil e área médica.

Segundo Kaw (1997), compósito é um material multifásico que combina dois ou mais constituintes, não solúveis entre si. Normalmente, são materiais que contêm um reforço, como fibras e partículas, suportado pela matriz aglutinante.

As resinas são materiais poliméricos de alta massa molar, acima de dez mil, cuja estrutura pode ser representada por pequenas unidades repetidas, denominadas mero (ASM INTERNATIONAL, 1993). Classificam-se, segundo sua origem, em naturais, semi-sintéticos e sintéticos (MANO; MENDES, 1999).

Este trabalho estuda duas resinas como matriz: uma resina fenólica, composta por fenol, resorcinol e formaldeído e uma resina poliuretana à base de óleo de mamona. Ambas resinas são adesivos capazes de curar à temperatura ambiente e resistentes à ação d'água após cura.

O emprego da resina fenólica se justifica neste estudo uma vez que, as ligações formadas durante sua polimerização são inofensivas às fibras da madeira (CARRASCO, 1984).

Quanto à resina poliuretana à base de óleo de mamona, os primeiros estudos no Brasil começaram a surgir a partir da década de oitenta. O principal objetivo era o de

desenvolver materiais com aplicação na área de telecomunicações. Araújo (1992) estudou a síntese de intermediários para resina poliuretana; e Carrasco et al. (1988) contribuíram com o estudo do adesivo poliuretano aplicado em madeira.

A resina poliuretana à base de óleo de mamona tem em sua composição uma matéria-prima natural renovável, pois o óleo de mamona é obtido da semente da mamoeira, sendo assim, é menos agressiva ao meio ambiente (FIORELLI, 2002). Trata-se de uma tecnologia nacional desenvolvida pelo Laboratório de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros, que atualmente trabalha em parceria com o Laboratório de Madeiras e de Estruturas, ambos da Escola de Engenharia de São Carlos – USP.

Como material de reforço, a pesquisa analisa as fibras de vidro e as fibras de sisal. Salienta-se que, a caracterização da fibra de vidro também apresentada neste trabalho tem como função a comparação com a fibra de sisal, sendo esta natural e ainda pouco utilizada na construção civil.

A fibra de vidro é um material sintético muito utilizado como material de reforço em polímeros termoplásticos e termorrígidos, pois produz compósitos com alta resistência específica, além de ser inerte em ambientes corrosivos. Apresenta propriedades tais como alta durabilidade, flexibilidade, transparência, dureza, resistência a ataques químicos, estabilidade dimensional e fácil processabilidade, além de baixo custo quando comparado a outras fibras sintéticas (ASM INTERNATIONAL, 1993).

A fibra de sisal é uma fibra vegetal retirada das folhas da planta **Agave sisalana**. No Brasil, a cultura do sisal é comumente encontrada nas regiões semi-áridas do Nordeste (VORTAL, 2005). Em relação às fibras sintéticas, essa fibra apresenta inúmeras vantagens: renovação rápida, baixo custo, tem baixa densidade, é menos abrasiva aos equipamentos de produção, não é tóxica e é biodegradável (SAHEB e JOG, 1999; CALIL JR. e CARVALHO, 2002; SILVA, 2003; MOTHÉ e ARAUJO, 2004).

O principal interesse em estudar a fibra de sisal como matéria-prima na produção de compósitos é pelo fato desse material derivar de recurso renovável e biodegradável, contribuindo assim para a preservação ambiental. Matérias-primas provenientes de

recursos naturais são de grande interesse à área de pesquisa, pois podem substituir algumas fibras originadas de derivados petroquímicos.

A fibra de sisal apresenta cerca de 38% do valor da resistência da fibra de vidro, mostrando que o desenvolvimento de compósitos com fibras de sisal, destinado ao uso estrutural, justifica-se como um projeto consistente e uma alternativa para aplicações específicas (CALIL JR. E CARVALHO, 2002).

Inicialmente, o trabalho apresenta as caracterizações físicas e os comportamentos térmicos e mecânicos das matérias-primas empregadas na confecção dos laminados, tais como: síntese das resinas, cinética química de cura, análise térmica, resistência à tração e à flexão, análise fractográfica por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

A seguir, são apresentados: o processamento, as caracterizações como difração de raios X, as propriedades térmicas obtidas por meio da Termogravimetria (TG) das placas laminadas em uma única camada de reforço.

Finalmente, são apresentadas as propriedades mecânicas em tração e flexão das placas laminadas compostas por uma camada de reforço.

1.1 OBJETIVO GERAL

Contribuir para o aumento do uso de compósitos no campo da construção civil, além de propor novas técnicas de restauração utilizando esse material como reforço em estrutura de madeira, principalmente no caso em que a técnica e/ou financeiramente medidas convencionais não são recomendadas.

Trata-se de uma pesquisa de caráter aplicativo, apoiada no princípio da engenharia contemporânea, pelos quais as soluções para as patologias construtivas de edificações de interesse sócio-cultural são feitas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Especificamente, a pesquisa analisa o comportamento de quatro compósitos poliméricos, em forma de placas, formados por:

- 1) Resina fenólica reforçada com fibras de vidro;
- 2) Resina fenólica reforçada com fibras de sisal;
- 3) Resina poliuretana à base de óleo de mamona reforçada com fibras de vidro e
- 4) Resina poliuretana à base de óleo de mamona reforçada com fibras de sisal.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi organizada com o intuito de apresentar o histórico e aplicações dos materiais, as recentes pesquisas correlatas e os fundamentos necessários à compreensão do trabalho por profissionais de diferentes formações.

2.1 RESINAS

As resinas são materiais poliméricos de alta massa molar, acima de dez mil, cuja estrutura pode ser representada por pequenas unidades repetidas, denominadas mero (ASM INTERNATIONAL, 1993).

Classificam-se, segundo sua origem, em naturais, semi-sintéticas e sintéticas. Para Mano e Mendes (1999), as resinas naturais são obtidas por meio de fontes animais, vegetais e minerais. As semi-sintéticas derivam de produtos naturais que sofreram modificação química, tais como a poliuretana derivada de óleo de mamona e o nitrato de celulose. As resinas sintéticas são formadas através de reações de adição e condensação como, por exemplo, a poliuretana – PU, a resina epóxi – ER e o poli(acetato de vinila) – PVAc.

2.1.1 Poliuretana à base de óleo de mamona

As poliuretanas são compostas por macromoléculas lineares contendo a ligação uretana repetidas vezes (CARVALHO, 2005).

A uretana é formada pela condensação de isocianatos orgânicos com componentes que contêm grupos hidroxilas, como mostra a Figura 2.1 (ASM INTERNATIONAL, 1993). Uma uretana também é chamada de carbamato porque formalmente é um éster de um álcool –OH e um ácido carbâmico –NHCO₂H (SOLOMONS; FRYHLE, 2002).

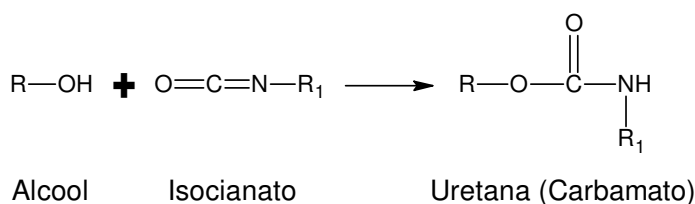


Figura 2.1 – Reação química de uma uretana

As poliuretanais são normalmente obtidas pela reação de um diol, caracterizado pela presença do grupo hidroxila –OH com um poliisocianato, que possui o grupo funcional –NCO, conforme Figura 2.2 (KEHL, 2006). A reação é exotérmica e sua velocidade depende tanto da estrutura do isocianato quanto do poliálcool utilizado (SILVESTRE FILHO, 2001).

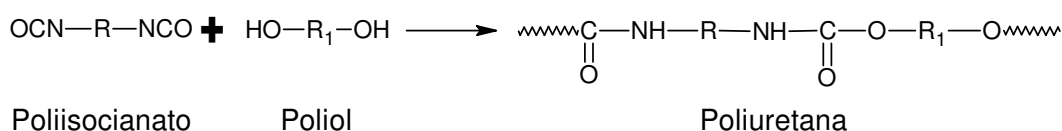


Figura 2.2 – Reação química de uma poliuretana

Como os compostos contendo grupos isocianatos são altamente reativos, geralmente é feita uma pré-polimerização com um poliálcool, nas proporções determinadas para que se obtenha um teor desejado de isocianato livre, então, a reação de polimerização da poliuretana ocorre pela mistura do pré-polímero com o poliálcool final, resultando numa poliuretana de alta massa molar (SILVESTRE FILHO, 2001).

O poliálcool utilizado na síntese da PU à base de óleo de mamona é um poliéster derivado do ácido ricinoléico, encontrado no óleo de mamona. Possui grupos hidroxilas, sendo frequentemente utilizado como um poliálcool na síntese de poliuretanais (TRÂN; VIALLE; PHAN, 1997).

O óleo de mamona é um triglicerídeo natural (Figura 2.3), não alimentar, sob a forma de líquido viscoso, geralmente obtido pela prensagem, a frio ou a quente, ou por extração com solvente das sementes da planta **Ricinus communis**, da família **Eurphorbiaceae**, conforme citam Vilar (2006) e Ogunniyi (2006).

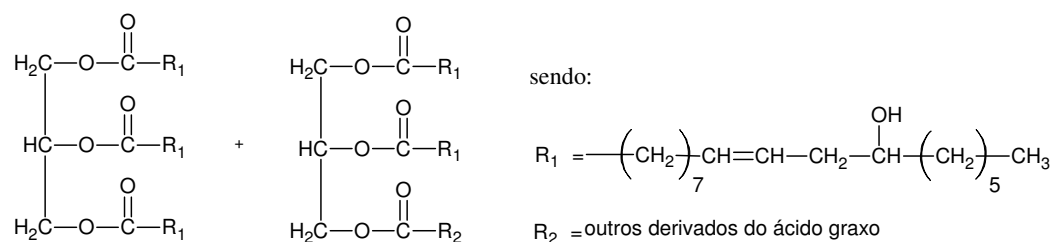


Figura 2.3 – Glicerídeos do óleo de mamona

A planta da mamona cresce em países de climas tropicais e subtropicais, com temperaturas médias em torno de 20°C a 26°C e baixa umidade. Os principais produtores desse óleo são a Índia, a China e o Brasil que participaram, em 2001, com 92% da produção mundial (BIODIESEL, 2006). A produção mundial de sementes da mamona é estimada em 1 milhão de toneladas e de óleo extraído em torno de 500.000 toneladas (OGUNNIYI, 2006; SANTOS e BARROS, 2006).

Existem diferentes variedades de sementes de mamona (Figura 2.4), mas cada semente contém, em média, 46% a 55% em peso, de óleo (OGUNNIYI, 2006).



Figura 2.4 – Sementes da mamoeira
(CAVALCANTE, 2005)

Segundo Trân; Vialle; Phan (1997) e Silvestre Filho (2001), esse óleo é uma das poucas fontes naturais que se aproxima de um composto puro, sendo que entre 87% a 90% do ácido graxo presente na sua composição é o ácido ricinoléico. Os restantes, 10% a 13%, são constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente pelos ácidos oléicos e linoléicos. Portanto, a funcionalidade do óleo de mamona é cerca de 2,7 (VILAR, 2006). Uma composição média do óleo de mamona pode ser visualizada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição média do óleo de mamona

Componentes	Concentração (%)
Ácido ricinoléico	89
Ácido linoléico	4,2
Ácido oléico	3,0
Ácido esteárico	1,0
Ácido palmítico	1,0
Ácido dihidroxiesteárico	0,7
Ácido linolênico	0,3
Ácido eicosanóico	0,3

Fonte: Ogunniyi (2006)

O óleo de mamona é um dos óleos vegetais que apresenta vasta aplicação. Serve como matéria-prima para tintas, revestimentos e lubrificantes. Por causa da sua funcionalidade, o óleo é apropriado para uso em reações com isocianatos para produção de poliuretanas elastoméricas, adesivos, tintas e espumas de poliuretano (OGUNNIYI, 2006 e RODRIGES et al., 2004).

A poliuretana à base de óleo de mamona também é utilizada como biomaterial, em implantes e em agentes terapêuticos e é aplicada em dispositivos ópticos e eletrônicos. Algumas espumas semi-rígidas, que tem uso potencial em isolamento térmico, são produzidas quando a mistura de óleo de mamona/poliéter reage com tolueno diisocianato (OGUNNIYI, 2006 e RODRIGES et al., 2004).

O óleo de mamona age quimicamente como um triól, ou seja, tem três grupamentos –OH secundários (não terminais), sendo pouco reativo em relação aos grupamentos –NCO (ARAUJO, 1992).

Conhecido internacionalmente por **castor oil**, o óleo de mamona utilizado na síntese de poliuretano produz um polímero semi-sintético que cura a frio, menos agressivo ao homem e ao meio ambiente, pois o óleo é um recurso natural e renovável (FIORELLI, 2002).

2.1.2 Fenol – Resorcinol – Formaldeído

A resina fenol-resorcinol-formaldeído foi introduzida comercialmente a partir de 1943 para atender às necessidades de tempos de guerra, pois consiste em um adesivo líquido capaz de curar à temperatura ambiente, produzindo aderência à prova d'água e de elevada durabilidade (CARRASCO, 1984).

Trata-se de um polímero sintético que contém ligações cruzadas entre as cadeias, as quais permitem a formação de uma estrutura tridimensional, formando materiais rígidos, insolúveis e infusíveis (ASM INTERNATIONAL, 1993).

As resinas fenólicas curam à temperatura ambiente somente se catalisadas por um ácido forte, mas a mistura fenol-resorcinol elimina esse problema, além de apresentar custos moderados (CARRASCO, 1984).

Apesar das suas limitações, como custo elevado e disponibilidade limitada, as resinas com resorcinol formam ligações de durabilidade muito alta, adequadas para madeiras expostas às intempéries, além de serem neutras e inofensivas às fibras da madeira (CARRASCO, 1984).

O formaldeído propicia a formação de ligações adicionais entre as cadeias e, então, se forma um produto termorrígido – sofre uma mudança permanente (uma reação química) durante a polimerização, fornecendo um sólido que não pode ser fundido. Assim, o polímero final é uma rede tridimensional rígida e insolúvel (ALLINGER et al., 1976).

Como exposto por Carrasco (1984), as principais aplicações dessa resina como adesivo, separados ou misturados são:

- Compensado naval: na fabricação de compensado de madeira de fino acabamento para uso exterior, de elevada resistência ao calor e às intempéries;
- Ligações de madeira, para obter elementos mais longos e ou de seção composta para as estruturas de madeira como tesouras, vigas e arcos estruturais;
- Madeira laminada submetida às solicitações elevadas e severas;
- Ligação de certos plásticos entre si e a madeira e,
- Ligação de metal à madeira.

A Figura 2.5 ilustra a síntese de resinas fenólicas, que se dividem em dois tipos: novolacas e resóis. As resinas novolacas, conhecidas como de dois estágios, são normalmente sintetizadas com menor quantidade de formaldeído, sendo necessária a adição de um produto capaz de fornecer o restante de formaldeído para cura (endurecedor). As resóis, conhecidas como de um estágio, são sintetizadas com catalisadores básicos e com formaldeído na quantidade necessária para permitir reação completa (LEVY NETO e PARDINI, 2006).

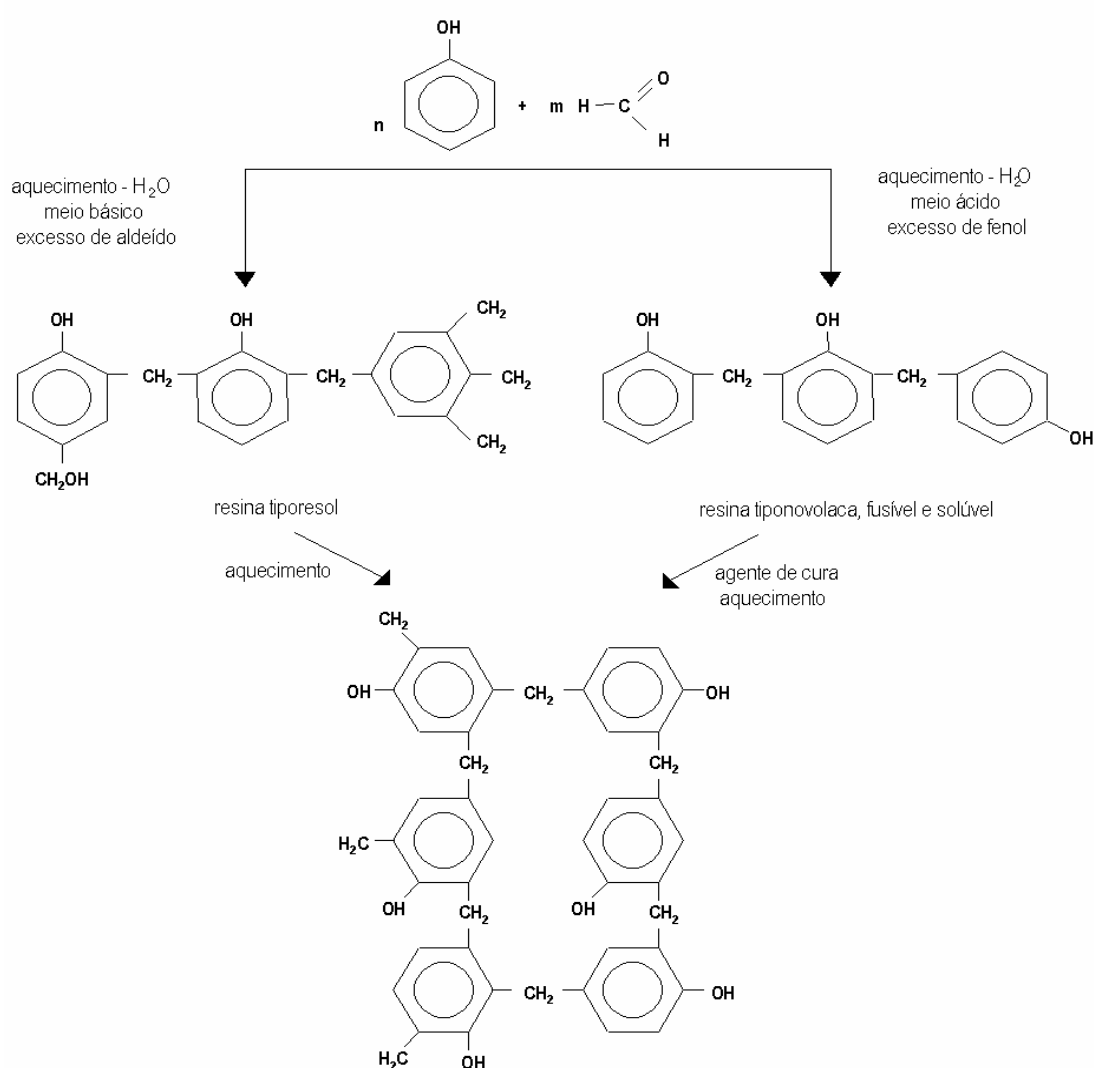


Figura 2.5 – Diagrama esquemático da síntese e reações de cura de resinas fenólicas (LEVY NETO e PARDINI, 2006)

2.2 FIBRAS

Em termos gerais, as fibras são filamentos que possuem pequenos diâmetros variando em torno de 1 μm a 25 μm . Podem ser obtidas a partir de materiais naturais ou químicos, com estruturas policristalinas ou amorfas, Figura 2.6 (ASM INTERNATIONAL, 1993).

O comprimento da fibra pode ser contínuo ou descontínuo (fibra curta), normalmente não inferior a 3,2 mm.

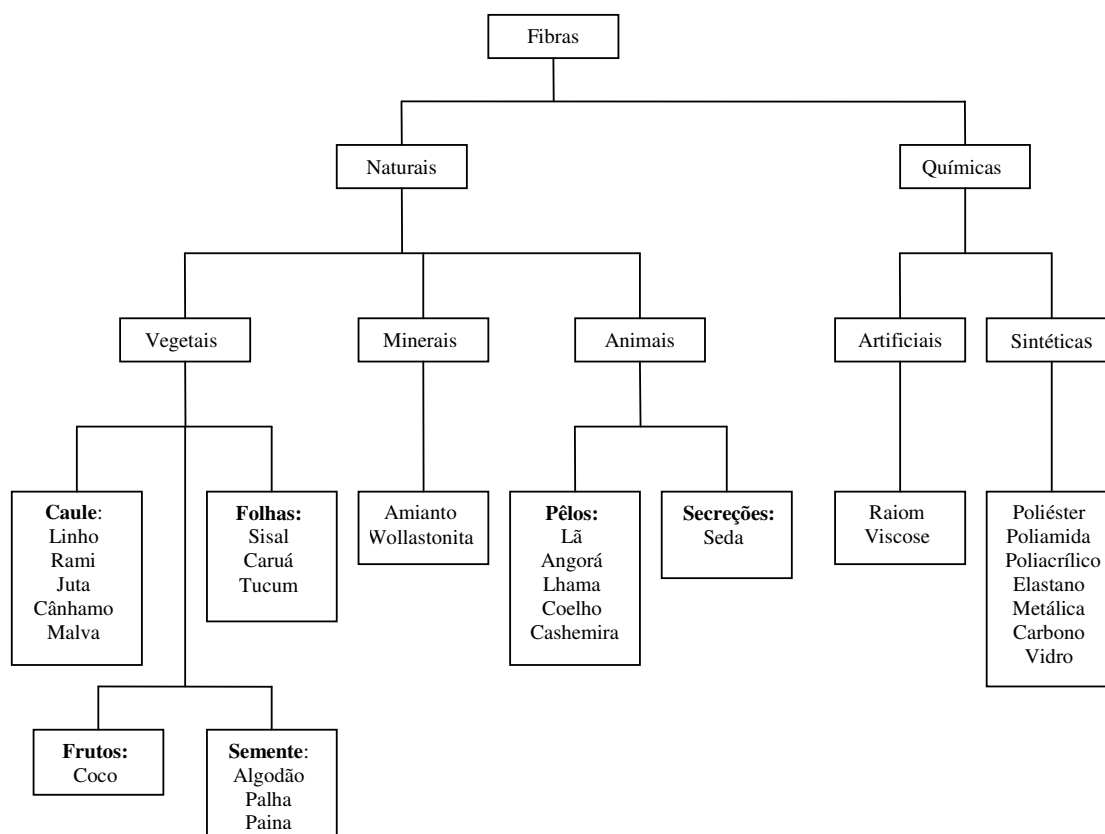


Figura 2.6 – Classificação das fibras
(ABRAFAS, 2007; PALMA, 2007; SILVA, 2004 e ROMERO et al, 1995)

2.2.1 Fibra de vidro

A fibra de vidro é uma fibra sintética produzida a partir do vidro estirado na forma de fibras. O vidro é utilizado como um material de reforço por meio da

aglutinação de finíssimos filamentos flexíveis, pois é facilmente estirado na forma de fibras de alta resistência (CALLISTER, 2000).

É um material amplamente utilizado como reforço na produção de compósitos com alta resistência específica, além de ser inerte em ambientes corrosivos (FIORELLI, 2002).

A produção comercial da fibra de vidro em forma de filamentos contínuos começou em 1936 pela **Owens Illinois Glass Company**. Em 1938 essa companhia se fundiu a **Corning Glass Works** para formar a **Owens Corning Fiberglass Corporation**, principal produtora atual (ASM INTERNATIONAL, 1993 e WIKIPEDIA, 2006).

A fibra de vidro é formada quando a sílica, totalizando mais de 50% em peso e em forma de areia, é misturada a outros componentes, como calcário, alumina, boratos, entre outros e acondicionados ao forno de fusão, em torno de 1400°C, formando uma massa fundida. Em seguida, essa massa fundida flui para bandejas de platina altamente resistentes ao calor, as quais possuem milhares de pequenos orifícios tubulares, sendo puxada verticalmente e atenuada em um diâmetro preciso, e resfriada por água e ar para garantir o diâmetro, formando filamentos contínuos (OWENS-CORNING, 2005 e KAW, 1997).

Os filamentos são tratados superficialmente, sendo revestidos por uma mistura química à base de água com a finalidade de proteção, além de fornecer uma melhor adesão entre fibra e matriz (OWENS-CORNING, 2005 e KAW, 1997). Os filamentos são, então, agrupados, formando fios com mais de 204 filamentos. Por fim, os fios de vidro podem ser convertidos em diferentes formas, como fios, mantas e tecidos, conforme mostra a Figura 2.7 (KAW, 1997).



Figura 2.7 – Linha de produtos com fibra de vidro (OWENS-CORNING, 2005)

Segundo Kaw (1997), a fibra de vidro é a mais utilizada como reforço em compósitos poliméricos. Apresenta como características: baixo custo, alta resistência mecânica e boas propriedades isolantes, além de baixo módulo de elasticidade, fraca adesão com polímeros, alta massa específica, sensibilidade à abrasão e baixa resistência à fadiga.

2.2.2 Fibra de sisal

A fibra de sisal é uma fibra vegetal de natureza celulósica retirada das folhas da planta **Agave sisalana**, uma monocotiledônea originária da região da península de Iucatã, no México, desenvolvida pelos Maias antes da chegada dos europeus (SAHEB e JOG, 1999; JACOB et al., 2006a; JACOB et al., 2006b).

Sua produção em larga escala começou a partir de 1888 sendo, então, sua plantação propagada para regiões tropicais e subtropicais. Atualmente, existem 57 espécies de sisal catalogadas (SAHEB e JOG, 1999; JACOB et al., 2006a; JACOB et al., 2006b).

A planta apresenta folhas estreitas e compridas com ápice pontiagudo, medindo de 10 cm a 15 cm de largura e 120 cm a 160 cm de comprimento, de cor verde lustrosa que crescem em torno de um bulbo central (Figura 2.8).

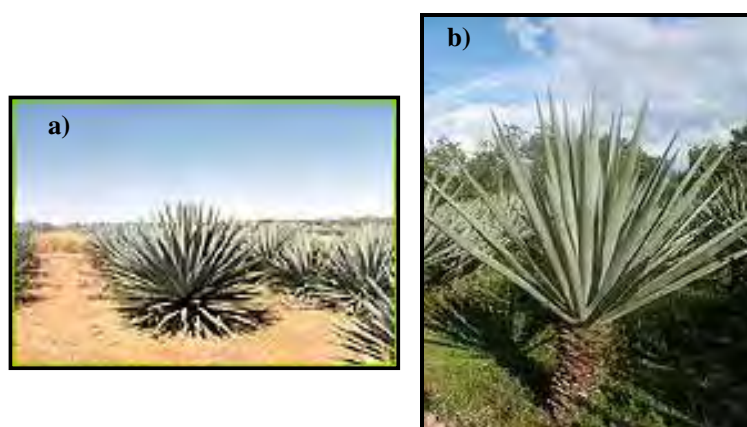


Figura 2.8 – Sisal: a) antes do 1º corte (VORTAL, 2005),
b) após o corte (WIKIPÉDIA, 2005)

No Brasil, a cultura sisaleira começou a ser difundida a partir de 1920, no estado da Paraíba (SILVA, 2003). Devido à sua adaptação às regiões muito secas, com solos rasos, pedregosos e com chuvas escassas, atualmente, os principais produtores são os estados da Bahia com 93,5% da produção nacional, Paraíba com 3,5% e Rio Grande do Norte com 3% (EMBRAPA, 2006). Sendo assim, o cultivo do sisal tem grande importância sócio-econômica nos sertões do nordeste brasileiro, região semi-árida.

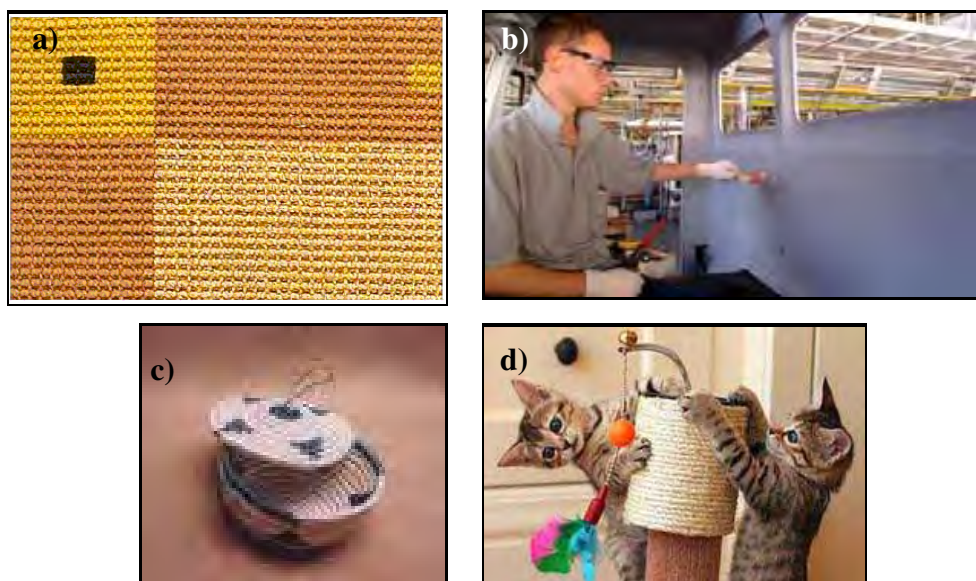
O Brasil é o maior exportador de sisal do mundo, com uma produção anual de cerca de 119.000 toneladas, contribuindo com 56% da safra mundial, o equivalente a 204.000 toneladas, exportando a maior parte da sua produção para a Europa e Estados Unidos da América (APEX, 2006).

Segundo Gomes (2005), a partir dos anos 60, com o início da produção das fibras sintéticas e a falta de crédito para a recuperação dos campos de sisal, o mercado entrou em declínio aumentando a pobreza nas regiões produtoras, crescendo a necessidade de estudos para novos usos do sisal.

Do sisal utilizam-se principalmente as fibras das folhas que depois de beneficiadas se destinam à indústria de cordoaria na confecção de fios, cordas, cortinas, tapetes (Figura 2.9 a), sacos e vassouras; à indústria automobilística, nos revestimentos das paredes traseiras e laterais dos caminhões leves e médios (Figura 2.9b), em substituição às fibras de vidro, e como material para estofamento; e aos artigos ornamentais como artesanatos e acessórios: rede para pesca, esteira de praia, bolsas, descanso de prato, arranhador para gatos (Figuras 2.9 c, d), etc.

As fibras de sisal classificam-se no grupo de fibras chamadas **estruturais**, cuja função é a de dar sustentação e rigidez às folhas.

Cada folha de sisal contém, em média, 4% em peso de fibras. Dos 96% restantes, 87,25% são líquidos (suco) e 8,75% são os resíduos secos de desfibragem (resíduos da mucilagem péctica e da seiva clorofílica) e podem ser utilizados como adubo orgânico e ração animal (SAHEB e JOG, 1999; LI et al., 2000; MATTOSO et al.², 1996 apud SILVA, 2003).



Fonte: a) Fortaleza (2006), b) Daimler (2006), c) Copabe (2004), d) Natural (2006)

Figura 2.9 – Utilização das fibras de sisal em: a) tapetes, b) paredes traseiras de caminhões, c) artesanato: cesta e d) acessório: arranhador para gatos.

A obtenção da fibra do sisal se processa em quatro etapas: corte das folhas (Figura 2.10 a); desfibramento – esmagamento da folha para eliminação da polpa das fibras (Figura 2.10 b); lavagem e secagem (Figura 2.10 c); e a limpeza das fibras (EMBRAPA, 2006).

A microestrutura das fibras naturais é formada pela matriz amorfa de hemicelulose e lignina reforçada pela celulose. Essa celulose consiste em microfibrilas distribuídas ao longo do comprimento das fibras de sisal. Geralmente, as fibras de sisal contêm 60-80% de celulose, 5-20% de lignina e de 5-20% de umidade (LI et al., 1999).

Segundo Paiva e Frollini (2006), a celulose é um polissacarídeo natural semicristalino formado por unidades de 1,4- β – D-glicopiranosil, a hemicelulose é formada por copolímeros de diferentes monossacarídeos, que raramente existem na forma cristalina e a lignina é constituída por anéis aromáticos fenólicos.

² MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C.; CURVELO, A. A. S. Sisal fiber: morphology and applications in polymer composites. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON LIGNOCELLULOSICS-PLASTICS COMPOSITES, 1996, São Paulo. *Anais...* São Paulo: USP; UNESP. p. 241-266.

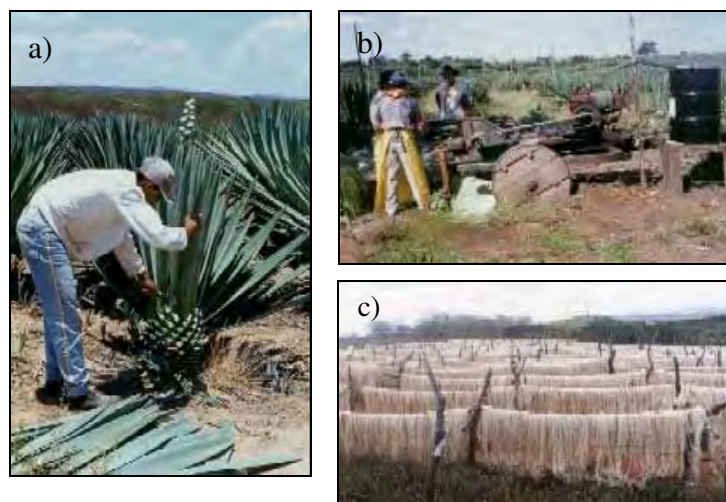


Figura 2.10 – Processamento da fibra de sisal: a) corte, b) máquina de desfibramento e c) secagem. (EMBRAPA, 2006)

As propriedades da fibra dependem das propriedades de cada constituinte da microestrutura, além de variar em função da origem e da idade da planta (LI et al., 2000 e MISHRA et al., 2004). A hemicelulose é responsável pela biodegradação e pela absorção de umidade da fibra, além de apresentar menor resistência, enquanto que a lignina é termicamente estável, mas é responsável pela degradação ultravioleta (SAHEB e JOG, 1999).

2.3 MATERIAIS COMPÓSITOS

Compósitos são materiais multifásicos que combinam dois ou mais constituintes, não solúveis entre si. Normalmente, são materiais que contêm um reforço, como fibras e partículas, suportado pela matriz aglutinante (KAW, 1997). Material com propriedades resultantes mais atrativas do que a de seus constituintes individuais (NOGUEIRA, 2004).

Uma das funções da matriz é envolver o reforço, e em seu papel de matriz permite a transmissão dos esforços atuantes na peça por meio da interface (GAY, HOA, TSAI, 2002).

A Figura 2.11 apresenta a classificação dos materiais compósitos, sendo que, para os compósitos reforçados por fibras, a fase dispersa tem a geometria de uma fibra.

Os compósitos podem ser formados por meio da combinação entre metais, cerâmicas e polímeros (SILVA, 2003 e NOGUEIRA, 2004).

Com um processamento adequado, é possível a obtenção de compósitos com baixa massa específica, inferior à dos metais e cerâmicas, alta tenacidade, estabilidade térmica, resistência à fadiga, resistência mecânica e resistência à corrosão nas condições ambientes e a altas temperaturas (NOGUEIRA, 2004).

Segundo Gay; Hoa e Tsai (2002), as características dos materiais compósitos são definidas em função da combinação entre o reforço e a matriz. Essas características dependem das proporções utilizadas entre reforço e matriz, da forma e formato do reforço (fibras unidirecionais, aleatórias, em tecido), do processo de fabricação e da adesão entre ambos.

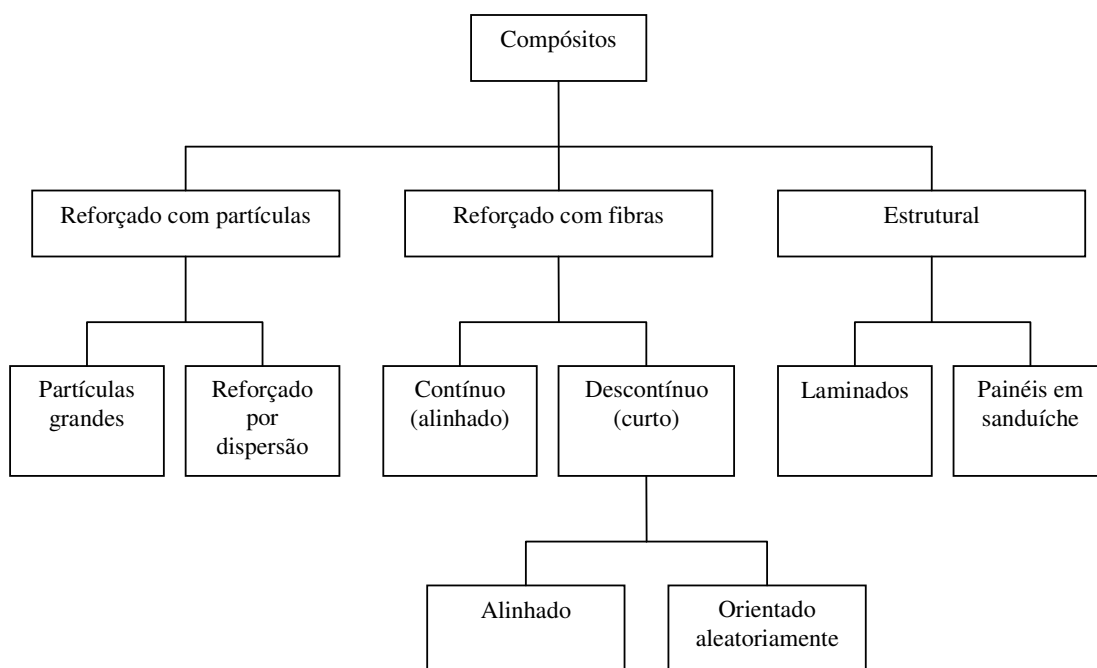


Figura 2.11 - Classificação dos materiais compósitos (CALLISTER JR., 2000)

Segundo a ASM International (1993), para que num compósito o reforço atue como tal, a fração volumétrica da fase descontínua (reforço) deve ser de aproximadamente 10% ou mais.

Para Silva (2003), os polímeros são os materiais mais utilizados como matriz, devido à sua leveza e facilidade na moldagem, e Kaw (1997) complementa com baixo custo. Em relação ao peso, quando esse é um fator preponderante, os materiais

compósitos poliméricos passaram a substituir os metais em aplicações estruturais nas indústrias aeronáuticas e automotivas (NOGUEIRA, 2004).

2.3.1 Compósitos poliméricos reforçados por fibras

Resinas reforçadas com fibras são compósitos poliméricos, cuja matriz consiste na resina possuindo as fibras como fase dispersa.

Dentre as matrizes termorrígidas mais utilizadas em compósitos são as resinas fenólicas, bismaleimidas, poliésteres, poli(imidas) e éster-cianatos, que apresentam boa resistência química a solventes e a altas temperaturas (PILATO, MICHNO³, 1994 e PAIVA⁴, 2001 apud NOGUEIRA, 2004).

As propriedades dos compósitos são definidas em função das características das fases constituintes (material), das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Nesse contexto, a geometria da fase dispersa engloba a forma, o tamanho, a distribuição e a sua orientação (KAW, 1997).

Material: o material das fibras tem influência direta sobre as propriedades do compósito. Normalmente se espera que as fibras tenham alto módulo de elasticidade e resistência.

Forma: a forma mais comum das fibras é a circular por ser fácil o processamento. Formas hexagonais e quadradas das fibras são possíveis, mas suas vantagens na resistência e alto fator de empacotamento da microestrutura não compensam a dificuldade na manipulação e no processamento.

Tamanho: as fibras podem ser longas ou curtas. Fibras longas contínuas são fáceis para orientar e processar, enquanto que fibras curtas não podem ser inteiramente controladas para a orientação apropriada. As fibras longas fornecem muitas vantagens sobre as fibras curtas, tais como resistência ao impacto, estabilidade dimensional.

Entretanto, fibras curtas proporcionam baixo custo, são fáceis de trabalhar e têm rápido procedimento de fabricação, além de apresentarem poucos defeitos.

³ PILATO, L. A.; MICHINO, M. J. *Advanced Composite Materials*. Berlin: Springer Verlag, 1994, p.9-23.

⁴ PAIVA, J. M. F. *Compósitos de matrizes termorrígidas fenólicas e lignofenólicas reforçadas com fibras vegetais*. 2001. 266f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos.

Orientação: fibras orientadas em uma direção fornecem alta rigidez e resistência nessa direção. Se as fibras estiverem orientadas em mais de uma direção, elas fornecerão alta rigidez e resistência nas direções das orientações das fibras.

Para Kaw (1997) e Callister Jr. (2000), as características mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau segundo o qual uma carga aplicada é transmitida para as fibras pela fase matriz.

A magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz é importante para a extensão dessa transmissão de carga. As ligações químicas, mecânicas e de reação entre fibra e matriz são responsáveis pela formação dessa interface (KAW, 1997).

A ligação química é formada entre a superfície da fibra e a da matriz. Algumas fibras se aderem naturalmente à matriz, enquanto outras não.

O travamento causado pela rugosidade natural ou marcas da superfície da fibra pode formar uma adesão mecânica entre fibra e matriz.

A ligação de reação ocorre quando átomos ou moléculas da fibra e da matriz se difundem na interface, onde essa interdifusão frequentemente cria uma camada interfacial distinta, chamada de interfase, com propriedades diferentes da fibra ou da matriz (CIOFFI, 1996). Embora essa fina camada interfacial ajude a formar uma ligação, ela também forma microfissuras na fibra que reduzem a resistência da fibra e, conseqüentemente, a do compósito (KAW, 1997).

Interfaces fracas podem causar fissuras em compósitos, reduzindo suas propriedades influenciadas pela matriz e permitindo que perigos ambientais como gases quentes e a umidade ataquem as fibras (KAW, 1997).

Nos compósitos reforçados com fibras, essas fibras podem ser sintéticas ou naturais, dispostas continua ou descontinuamente, podendo ser obtidas em uma variedade de formas como tecidos e mantas de diferentes arquiteturas.

Os compósitos reforçados por fibras contínuas normalmente apresentam melhor resistência mecânica do que os compósitos reforçados por fibras descontínuas, esses últimos apresentam comportamento isotrópico em uma escala macroscópica e propriedades mecânicas ortotrópicas que conduzem a mecanismos de falhas específicas. Apresentam alta resistência e rigidez na direção das fibras, porém, baixo

desempenho na direção transversal às mesmas, e nesse caso a resistência e a rigidez são controladas pelas propriedades da matriz (HYER⁵, 1998 apud SILVA, 2003).

Para carregamentos biaxiais, geralmente, são utilizados compósitos laminados, formados pela união de várias lâminas com diferentes orientações, nesse caso o desempenho dependerá do tipo de fibra e matriz, volume de fibra e sequência de empilhamento das lâminas.

2.3.1.1 Compósitos poliméricos reforçados por fibras de sisal

A utilização de fibras naturais como material de reforço em compósitos apresenta inúmeras vantagens, tais como: baixa massa específica; baixo desgaste superficial em equipamentos de produção como extrusoras; fácil manuseio; recurso renovável e biodegradável; isolantes térmicos, elétricos e acústicos; não tóxica; aspecto estético; além de baixo custo (SAHEB e JOG, 1999; CALIL JR. e CARVALHO, 2002; SILVA, 2003; MOTHÉ e ARAUJO, 2004).

Segundo Li, Mai e Ye (2000), o preço das fibras de sisal é o equivalente a 1/25 da fibra de carbono e a 1/9 da fibra de vidro.

O uso das fibras naturais pela indústria automobilística em revestimentos internos de carros, ônibus e caminhões, pela construção civil como reforço em concreto e estruturas caracterizam um mercado em expansão (MOTHÉ e ARAUJO, 2004).

Matérias-primas provenientes de recursos naturais são de grande interesse à área de pesquisa, pois contribuem ao controle ambiental uma vez que substituem algumas fibras originadas de derivados petroquímicos. Fibras lignocelulósicas, tais como curauá (MOTHÉ e ARAUJO, 2004), coco (SILVA et al., 2006), sisal, rami, bagaço de cana-de-açúcar (MULINARI et al., 2006), juta e abacaxi (MISHRA et al., 2004) têm sido estudadas como material de reforço em compósitos.

⁵ HYER, M. W. **Stress analysis of fiber-reinforced composite materials**. New York: WCB/McGraw-Hill, 1998.

Em geral, o teor de umidade das fibras naturais varia em torno de 5% a 20%, pois essas fibras são hidrofílicas e constantemente trocam umidade com o ambiente. Essa característica afeta diretamente as propriedades mecânicas dos compósitos porque a umidade pode conduzir a processamentos desfavoráveis e a produtos porosos (SAHEB e JOG, 1999).

Segundo Li, Mai e Ye (2000), para modificar a estrutura superficial da fibra, de modo a melhorar o contato entre fibra e matriz, além de reduzir a absorção d'água, são utilizados os tratamentos químicos e térmicos.

Paiva e Frollini (2006) estudaram a aderência das fibras de sisal não-tratadas e tratadas quimicamente por mercerização (tratamento alcalino) usando uma solução com 10% de NaOH, esterificação (anidrido succínico) e ar ionizado em compósitos com matrizes fenólicas e ligno-fenólicas. O estudo mostra o aumento na adesão interfacial fibra/matriz por mercerização e esterificação quando comparado com o tratamento ao ar ionizado.

Mwaikambo, Ansell (1999) e Rong et al. (2001), observaram também alterações na topografia da superfície e no índice de cristalinidade das fibras de sisal com o tratamento de mercerização. Porém, dependendo da concentração de NaOH utilizada, ocorrem reduções na resistência .

Bismark et al. (2001) relataram que a estabilidade térmica das fibras de sisal não é afetada com o tratamento de desparafinação “**dewaxing**”, enquanto que os tratamentos por mercerização e grafitização com metil metacrilato aumentam a temperatura de degradação em 10°C quando comparada com as fibras não tratadas.

Jacob, Varuguese e Thomas (2006b) investigaram a influência dos tratamentos de mercerização (NaOH 4%), silano e térmico (150°C por 8h) na resistência à tração de compósitos de borrachas naturais reforçadas com fibras de sisal. O estudo mostra que os maiores valores de resistência foram para os compósitos tratados termicamente, além de fornecer a melhor adesão entre as interfaces, quando comparados às demais modificações químicas.

Silva (2003) pesquisou o comportamento de placas com resina poliuretana à base de mamona reforçadas com fibras de coco e de sisal, dispostas em forma de tecido bidirecional, fibras curtas unidirecionais (10 mm de comprimento) e fibras longas

unidirecionais. Os resultados mostram que as fibras de sisal apresentam melhores resultados quando comparada com as fibras de coco, e que o aumento da fração volumétrica das fibras aumenta a resistência à tração, a rigidez e o nível de absorção d'água, porém, diminuiu a resistência à flexão do compósito. As resistências à tração dos compósitos com tecido de sisal e fibras custas de sisal, para ambos os casos, foram de 40 MPa.

Laminados poliméricos de resinas epóxi e poliuretana à base de óleo de mamona reforçados por fibras de sisal unidirecionais foram estudados por Carvalho (2005) como reforço em vigas de madeira. Foi observado que o uso desses materiais compósitos são viáveis tecnicamente para essa aplicação. O tratamento de mercerização (NaOH 10%) por uma hora no tecido de sisal diminuiu significativamente a variabilidade dos laminados no comportamento em tração, entretanto, reduziu a sua rigidez e a sua resistência.

Fiorelli (2002) estudou a utilização de compósitos poliméricos, resinas epóxi, poliuretana e fenólica, com tecidos unidirecionais de carbono e de vidro para reforçar toda a parte inferior de estruturas de madeira em uso, e concluiu que o aumento da resistência e da rigidez em flexão é proporcional ao número de camadas de tecido, e que o uso de uma camada de carbono equivale a três camadas do tecido com fibras de vidro.

PARTE II – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3 MATERIAIS

Para os compósitos estudados neste trabalho foram utilizados como reforços os tecidos de sisal e de vidro e para as matrizes as resinas poliuretana à base de óleo de mamona e fenólica. As propriedades, a preparação dos materiais utilizados, assim como, os métodos de ensaios utilizados na avaliação dos materiais e dos compósitos são descritos neste capítulo.

3.1 POLIURETANA À BASE DE ÓLEO DE MAMONA

A resina poliuretana à base de óleo de mamona utilizada pode ser curada a frio. Apresenta-se sob a forma bicomponente, constando de um polioli e um pré-polímero, fornecidos pela Indústria Kehl.

O pré-polímero IC201 é sintetizado a partir do 4,4' difenilmetano diisocianato (MDI) (Figura 3.1), é líquido, possui aspecto marrom escuro e massa específica aproximada de 1,24 g/cm³, segundo o fabricante. Esse pré-polímero é insolúvel em água, com o qual reage liberando CO₂. Produz resíduo inerte e não-biodegradável.

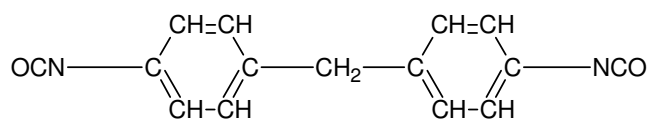


Figura 3.1 – 4,4' Difenilmetano diisocianato

O polioli D405 é líquido, apresenta aspecto amarelado, massa específica em torno de 1,0 a 1,2 g/cm³, segundo o fabricante. Solúvel em água e produz resíduo biodegradável.

Síntese

A poliuretana à base de óleo de mamona foi obtida pela mistura em massa, do

poliol com o pré-polímero, conforme sua relação estequiométrica de 2:1, respectivamente. Sua reação de polimerização é exotérmica, ficando em torno de 45°C.

Para os corpos-de-prova ensaiados em tração e flexão, os reagentes inicialmente foram resfriados em geladeira para aumento do tempo de gel, sendo em seguida misturados por 3 min a 5 min, conforme recomendação do fabricante, e submetidos ao vácuo (pressão de -600 mm/Hg) por 10 min, à temperatura ambiente, para redução de bolhas.

Ensaio e normas

Os estudos e ensaios realizados na resina poliuretana à base de óleo de mamona envolveram: o estudo da proporção dos reagentes utilizados para a determinação da quantidade de poliol e isocianato, cinética química de cura, resistência à tração e à flexão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X e análise térmica por meio das técnicas de Termogravimetria (TG)/Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Para a produção dos corpos-de-prova de tração e de flexão, a resina foi vazada em moldes confeccionados em silicone de 3,3 mm de espessura, nas dimensões recomendadas pelas normas ASTM D 638 - **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics** e ASTM D 790 - **Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**, respectivamente. A moldagem sob pressão foi realizada em placas de vidro sendo utilizadas folhas plásticas de, aproximadamente, 0,2 mm de espessura como desmoldante.

3.2 FENOL-RESORCINOL-FORMALDEÍDO

A resina fenólica utilizada é conhecida comercialmente por Cascophen RS 216 M, fabricada pela Alba Adesivos Ind. e Com. Ltda. Constituída a partir de uma resina fenol-resorcinol, líquida de cor marrom avermelhada e seu endurecedor FM (formaldeído), que se apresenta sob a forma de pó bege.

É uma resina sintética, à base de água, que cura a frio. Apresenta grau 1 de risco à saúde e inflamabilidade, segundo a classificação NFPA – **National Fire Protection Association**.

Os dois componentes depois de misturados resultam em um polímero à prova d'água, resistente a fungos e às intempéries (ALBA, 2006).

Como consta em seu boletim técnico, esta resina apresenta características que podem ser visualizadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Características da resina Cascophen RS 216 M, fabricante Alba Adesivos

Propriedades físico-químicas	Valores
Viscosidade dinâmica (Brookfield, 2 / 30 / 25°C), em Pa·s	0,53 – 0,65
Teor de sólidos (1g / 3h / 105°C), em %	53 – 58
Tempo de gelificação (21°C), em horas	3,5 – 6,0
pH (25°C)	6,9 – 7,5
Ponto de ebulição, em °C	~ 102
Voláteis, em %	47

Fonte: FIS PQ (2004)

Síntese

A síntese da resina fenólica foi obtida pela mistura em massa, na relação estequiométrica de 5:1, do fenol-resorcinol com o endurecedor, respectivamente. Os componentes inicialmente foram misturados por volta de 5 min, conforme recomendação do fabricante, e então, vazada nos moldes.

Ensaio e normas

Os ensaios realizados na resina fenólica foram: resistência à tração e à flexão, MEV, difração de raios X e análise térmica por meio das técnicas de TG/DTG e DSC, além do estudo da proporção dos reagentes utilizados.

No caso dos corpos-de-prova em tração e flexão, estes foram vazados em moldes confeccionados nas dimensões recomendadas pela norma ASTM D 638 e ASTM D 790, respectivamente. A moldagem sob pressão foi realizada em placas de vidro com molde interno de silicone de 3,3 mm de espessura. Não foi necessária a utilização de desmoldante.

3.3 FIBRA DE VIDRO

O tecido bi-direcional de fibras de vidro utilizado como reforço foi doado pela Owens Corning. O tecido para laminação manual T366B é obtido por meio da tecelagem com fibras contínuas 111A produzidas com o vidro Advantex. Esse material foi desenvolvido para reforço em resinas poliéster, viniléster e epóxi e algumas características estão indicadas na Tabela 3.2.

Segundo o fabricante, o vidro Advantex é livre de boro, o que minimiza os poluentes do ar no processo de manufatura, além de combinar as excelentes propriedades mecânicas e elétricas do vidro E com a resistência à corrosão de ácidos do vidro E-CR, atendendo aos requisitos estabelecidos nas normas ISO 2078 – **Textile glass -- Yarns -- Designation** e na ASTM D 578 – **Standard Specification for Glass Fiber Strands**, tanto para o vidro E como para o vidro E-CR.

Tabela 3.2 – Características do tecido com fibras de vidro

Gramatura, em g/m ²	350 ± 60
Umidade, em %	0,040 ± 0,040
Sólidos ¹ , em %	1,10 ± 0,50
Diâmetro interno do rolo, em cm	9
Diâmetro externo do rolo, em cm	25 ± 2
Largura padrão, em cm	130

¹ - Incluem o ligante do tecido e o binder do fio

Fonte: OWENS-CORNING (2004)

Ensaio e normas

Os ensaios realizados com as fibras de vidro foram: tração no tecido e difração de raios X.

Os corpos-de-prova utilizados para o ensaio de tração no tecido foram confeccionados baseados na norma ASTM D 3039 - **Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials**.

3.4 FIBRA DE SISAL

O tecido bi-direcional com fibras de sisal foi adquirido na loja Casa das Cordas, São Paulo-SP. De acordo com ASM INTERNATIONAL (1993), esse tecido possui o arranjo tipo **plain weave**, sendo entrelaçado um filamento da trama acima e abaixo dos filamentos do urdume (Figura 3.2). O tecido possui aproximadamente dois milímetros de espessura e suas características são apresentadas na Tabela 3.3.



Figura 3.2 – Tecido bi-direcional com fibras de sisal

Tabela 3.3 – Características do tecido de sisal

Distância média entre os filamentos do urdume, em mm	2,00
Distância média entre os filamentos da trama, em mm	3,50
Diâmetro da fibra*, em μm	100 - 200

* valores obtidos por MEV

Ensaio e Normas

Os ensaios realizados no tecido de sisal foram: tração, MEV, difração de raios X e análise térmica por meio da TG/DTG.

Os corpos-de-prova utilizados para tração foram confeccionados baseados na norma ASTM D 3039.

4 MÉTODOS

Este capítulo apresenta os estudos e ensaios realizados nas matérias-primas empregadas na confecção dos laminados e nos laminados.

4.1 SÍNTESE DAS RESINAS

No trabalho foi realizado o estudo das proporções entre os componentes utilizados na síntese das resinas.

4.1.1 Poliuretana à base de óleo de mamona

Para a resina poliuretana à base de óleo de mamona foram estudadas as proporções de 5:1, 4:1, 3:1, 2:1 e 1:1 entre os reagentes poliol e isocianato, respectivamente. Os reagentes foram misturados por três minutos e mantidos em recipiente plástico sem o uso de pressão. A polimerização ocorreu à temperatura ambiente, por volta de 25°C.

4.1.2 Fenol-resorcinol-formaldeído

Para a resina fenólica foram estudadas as proporções de 10:1, 5:1 e 2,5:1 entre os reagentes fenol-resorcinol e formaldeído, respectivamente. Os componentes foram misturados por cinco minutos em recipiente plástico e vazado em molde de silicone sobre placa de vidro até a cura sem o uso de pressão. A polimerização foi processada à temperatura ambiente, por volta de 25°C.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física da substância ou de seus produtos de reação é medida como função da temperatura ou

tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (IONASHIRO e GIOLITO, 2005).

O programa pode consistir em aquecer ou resfriar (dinâmico), ou manter a temperatura constante (isotérmica), ou qualquer seqüência dessas (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

4.2.1 Termogravimetria

A termogravimetria estuda a variação da massa de uma amostra após transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Na termogravimetria dinâmica, técnica mais utilizada, a amostra é aquecida em um ambiente no qual a variação de temperatura está programada em velocidade linear.

Pela termogravimetria, os corpos-de-prova das resinas e dos laminados foram obtidos a partir de uma seção retirada do material confeccionado conforme os corpos-de-prova de tração. Para o corpo-de-prova de sisal, este foi obtido a partir de uma seção retirada do tecido.

Os ensaios de TG necessários para análise da estabilidade e decomposição da resina foram realizados na Divisão de Materiais (AMR) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA) no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo TGA 7, com razão de aquecimento de 10 °C/min, numa célula de platina em atmosfera inerte de nitrogênio.

Para analisar o comportamento térmico dos materiais utilizou-se uma faixa de temperatura, em média, entre 25°C a 860°C.

4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia (fluxo de calor) fornecida à substância e a um material de referência inerte de modo térmico, em função da temperatura enquanto ambos são

submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO e GIOLITO, 2005).

A caracterização térmica por DSC foi realizada somente nas resinas PU e fenólica.

Nas análises térmicas que partiram da mistura, os componentes das resinas foram misturados de 3 a 5 min, e em seguida, uma pequena quantidade foi depositada no porta-amostra.

As análises que determinaram o tempo necessário para a cura da resina e a temperatura de transição vítrea (T_g) foram realizadas no Departamento de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo (USP-Lorena) no equipamento TA Instruments, modelo DSC Q10, numa célula de alumínio em atmosfera inerte de nitrogênio, com um fluxo de gás de 50 mL/min. A razão de aquecimento utilizada para a análise dinâmica (determinação da T_g) foi de 10 °C/min. As temperaturas isotérmicas utilizadas para o estudo do tempo de cura das resinas foram 40°C, 60°C e 80°C.

As demais análises dinâmicas por meio da técnica de DSC foram realizadas na Divisão de Materiais (AMR) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA) no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1, com razão de aquecimento de 10 °C/min, numa célula de alumínio em atmosfera inerte de nitrogênio, com um fluxo de gás de 20 mL/min, entre as faixas de temperatura de 30°C a 240°C.

Inicialmente realizaram-se as análises dinâmicas para caracterização das misturas e posterior definição das três temperaturas favoráveis termodinamicamente para polimerização das resinas PU 2:1 e fenólica.

A partir das temperaturas inicial e de pico de polimerização foram determinadas as temperaturas utilizadas nas análises de DSC isotérmicas - temperaturas constantes, em seguida, as amostras foram conduzidas à dupla varredura dinâmica para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g).

4.3 CINÉTICA QUÍMICA DE CURA

Um dos métodos mais utilizados para o estudo cinético da reação de cura de termorrígidos é a análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pelos modos isotérmico e dinâmico. Nesse estudo cinético, supõe-se que a taxa de geração de calor é proporcional à taxa de reação de cura (YOUSEFI; LAFLEUR e GAUVIN, 1997).

Por meio de uma análise isotérmica é possível identificar os dois tipos de reação, de ordem n e de ordem autocatalítica. Quando o pico máximo da velocidade da reação ocorrer próximo ao tempo zero ($t = 0$), a reação obedece a equação de ordem n , podendo ser estudado pelos modos isotérmico ou dinâmico. Nos casos em que, o pico máximo seja formado entre 30% a 40% do tempo total da análise, a reação é autocatalítica e deverá ser estudado exclusivamente pelo modo dinâmico (COSTA; REZENDE; PARDINI, 2000 e 2005).

O modelo com velocidade de ordem n é expresso pela Equação 1 (YOUSEFI; LAFLEUR; GAUVIN, 1997 e BROWN et al., 2005):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (1)$$

na qual:

k = constante da taxa ou velocidade específica da reação na temperatura (1/s);

α = grau de conversão após um tempo “ t ” (adimensional);

n = ordem da reação (adimensional);

$\frac{d\alpha}{dt}$ = taxa de reação (1/s).

Sendo que, a constante de velocidade depende da temperatura da Equação 2, de Arrhenius:

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \quad (2)$$

na qual:

A = constante pré-exponencial (1/s);

E_a = energia de ativação (kJ/mol);

R = constante dos gases (8,314 J/mol.K);

T = temperatura absoluta, em Kelvin.

A equação de Arrhenius relaciona a frequência das colisões entre as moléculas e a probabilidade com que estas colisões são orientadas de maneira favorável, sendo que à medida que a energia de ativação aumenta, as velocidades das reações diminuem (BROWN et al., 2005).

Precedendo o logaritmo da Equação 2, obtém-se a Equação 3.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

Plotando $\ln k$ versus $1/T$ obtém-se uma linha reta, onde a energia de ativação e a constante pré-exponencial são obtidas pelos valores do coeficiente angular e pelo coeficiente linear da reta, respectivamente. Mas, para que esses parâmetros sejam obtidos, são necessários no mínimo três experimentos isotérmicos a diferentes temperaturas (COSTA, REZENDE e PARDINI; 2000 e 2005).

4.3.1 Poliuretana à base de óleo de mamona

Para este estudo, os reagentes foram misturados conforme sua relação estequiométrica de 2:1, em massa, de polioliol e isocianato, respectivamente. Os componentes foram misturados de 3 min a 5 min, e em seguida uma pequena quantidade foi depositada no porta-amostra.

Inicialmente, sintetizou-se uma amostra da mistura em corrida dinâmica e foram determinadas as temperaturas isotérmicas desejadas para o estudo cinético da reação.

Para as análises com faixa constante de temperatura foram sintetizadas três amostras, uma para cada temperatura de cura. As amostras foram curadas em temperaturas constantes de 40°C, 60°C e 80°C.

Para a corrida dinâmica, utilizou-se o aparelho de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1, com razão de aquecimento de 10° C/min e fluxo constante de 20 mL/min de nitrogênio. O porta-amostra utilizado foi de alumínio do tipo selado.

Nas análises com faixa constante de temperatura, utilizou-se o aparelho de DSC, marca TA Instruments, modelo DSC Q10, com razão de aquecimento de 10 °C/min e

sob fluxo constante de 50 ml/min de nitrogênio. Foram utilizados porta-amostras de alumínio do tipo selado.

4.4 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS

Os laminados foram preparados por moldagem sob compressão. Os componentes das resinas poliuretana e fenólica foram misturados manualmente como descrito nos itens 3.1 e 3.2, respectivamente. Na seqüência, as fibras em forma de tecido foram colocadas entre placas planas de vidro que posteriormente foram pressionadas por grampos metálicos após a distribuição da resina com espátula e extração das bolhas com o auxílio de um rolo metálico. A espessura do laminado é a equivalente a uma camada de tecido.

Todo o processo foi realizado à temperatura ambiente e a desmoldagem dos laminados com resina poliuretana e fenólica ocorreram, em média, quatro e oito dias após a moldagem, respectivamente. Como desmoldante para os laminados com resina poliuretana foram utilizadas folhas plásticas.

Até a realização dos ensaios, os laminados com resina fenólica foram mantidos sob pressão para que não empenassem devido à retração por evaporação de água.

4.5 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

4.5.1 Fibras

Os corpos-de-prova das fibras em forma de tecido foram confeccionados baseados na norma ASTM D 3039.

As dimensões utilizadas para largura e comprimento são de, no mínimo, 25 mm e 250 mm respectivamente. As espessuras são as correspondentes a uma camada de tecido. As abas foram preparadas no próprio corpo-de-prova por meio da impregnação das abas do tecido com resina epóxi, curada em temperatura ambiente, conforme ilustra a Figura 4.1.

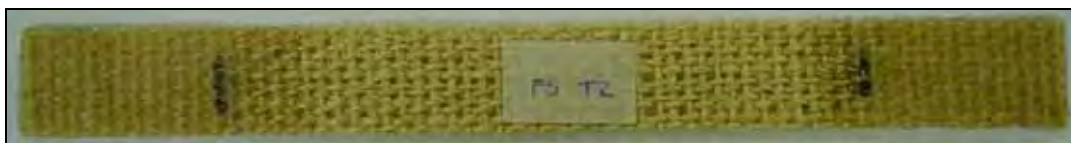


Figura 4.1 – Modelo do corpo-de-prova do tecido de sisal para ensaio em tração

Os ensaios foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista - Campus de Guaratinguetá, na máquina universal de ensaios, marca INSTRON, modelo 8801, à temperatura ambiente e velocidade constante de 5 mm/min para as fibras de sisal e de 10 mm/min para as fibras de vidro, com uma célula de carga de 10 ton.

Os corpos-de-prova de sisal foram ensaiados em condições naturais, denominados não-tratados e após o tratamento térmico a 60°C em estufa por 1, 3, 48 e 72 horas. Foram testados, no mínimo, cinco amostras para cada condição aplicada.

O alongamento no limite de resistência à tração (ϵ) foi calculado pela Equação 4:

$$\epsilon \text{ (\%)} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (4)$$

na qual:

ϵ = Alongamento, em porcentagem;

L = Comprimento da amostra na carga máxima;

L_0 = Comprimento inicial da amostra.

A redução do teor de água (Δa) foi calculado pela diferença da massa antes e após o tratamento térmico das fibras, sendo calculado de acordo com a Equação 5:

$$\Delta a \text{ (\%)} = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100 = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (5)$$

na qual:

Δa = Variação no teor de água, em porcentagem;

m = Massa após o tratamento térmico;

m_0 = Massa inicial.

Um valor negativo na variação indica uma redução, enquanto que valores positivos indicam um aumento no teor de água.

A determinação do teor de umidade (h) das fibras de sisal foi baseada na norma ASTM D 1348, sendo calculada de acordo com a Equação 6:

$$h \text{ (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_f} \times 100 \quad (6)$$

na qual:

h = Teor de umidade, em porcentagem;

m_f = Massa final após secagem em estufa a 105°C por no mínimo 4 horas;

m_0 = Massa inicial.

Para a caracterização do tecido com fibras de vidro foram ensaiados cinco corpos-de-prova.

4.5.2 Resinas

No caso dos corpos-de-prova em tração das resinas, estes foram misturados conforme itens 3.1 e 3.2, e vazados em moldes confeccionados nas dimensões recomendadas pela norma ASTM D 638, conforme Figura 4.2.

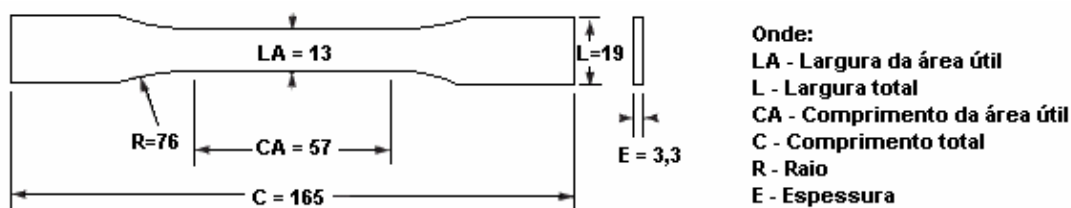


Figura 4.2 – Dimensões do corpo-de-prova tipo I, em mm, para ensaio de tração em plásticos.

A moldagem sob pressão foi realizada em placas de vidro com molde interno de silicone de 3,3 mm de espessura, como mostra a Figura 4.3. Somente para PU à base de óleo de mamona foram utilizadas, como desmoldante, folhas plásticas de aproximadamente 0,2 mm de espessura.

A polimerização das resinas foi realizada em temperatura ambiente. A desmoldagem dos corpos-de-prova da resina PU e fenólica foram realizadas, em média, quatro e oito dias após a moldagem, respectivamente. Até a realização dos

ensaios, os corpos-de-prova da resina fenólica foram mantidos sob pressão para que não empenassem, devido à retração por evaporação de água.



Figura 4.3 – Molde para confecção dos corpos-de-prova para ensaio de tração na resina

Os ensaios de tração foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista - Campus de Guaratinguetá, na máquina universal de ensaios, marca INSTRON, modelo 8801, em temperatura ambiente.

A velocidade constante para a PU à base de óleo de mamona foi de 10 mm/min e para a resina fenólica foi de 0,2 mm/min, com uma célula de carga de 10 ton.

Para a caracterização das resinas poliuretana à base de óleo de mamona 2:1 (poliol:isocianato) e fenólica 5:1 (fenol-resorcinol/endurecedor) foram ensaiados seis corpos-de-prova cada.

4.5.3 Laminados

Os corpos-de-prova em tração dos laminados foram confeccionados nas dimensões recomendadas pela norma ASTM D 3039, a partir das placas moldadas sob pressão, conforme item 4.4.

Os ensaios de tração foram realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista - Campus de Guaratinguetá, na máquina universal de ensaios, marca Instron, modelo 8801, em temperatura ambiente.

A velocidade constante para os laminados de resina fenólica reforçados com fibra de sisal foi de 10 mm/min e para os demais laminados foi de 5 mm/min, com uma célula de carga de 10 ton.

Para a caracterização dos laminados de resina fenólica reforçada com fibra de vidro e poliuretana com fibra de vidro foram considerados seis e cinco corpos-de-prova, respectivamente.

Os laminados que receberam o reforço com fibra de sisal foram caracterizados com a fibra úmida e seca.

4.6 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Os corpos-de-prova para o ensaio de flexão das resinas e dos laminados foram confeccionados e realizados conforme a norma ASTM D 790.

Os ensaios foram realizados na Divisão de Materiais (AMR) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA), São José dos Campos / SP, na máquina universal de ensaios, marca Instron, modelo 4301, com uma célula de carga de 500 kgf e em temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

As velocidades de ensaio foram de 1,5 mm/min para os corpos-de-prova da resina fenólica e para os laminados reforçados com fibra de vidro. Para os corpos-de-prova da resina poliuretana e para os laminados reforçados com fibra de sisal as velocidades foram de 2,0 mm/min.

A razão utilizada entre a distância entre os apoios e a espessura dos corpos-de-prova no ensaio de flexão foi 16.

Foram ensaiados, no mínimo, seis corpos-de-prova para cada condição analisada.

A tensão em flexão para o ensaio de flexão em três pontos é calculada segundo a Equação 7:

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{3 \cdot P_{m\acute{a}x} \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (7)$$

na qual:

$\sigma_{máx}$ = tensão máxima de flexão (MPa);

$P_{máx}$ = carga máxima (N);

L = distância entre os apoios (mm);

b = largura da amostra (mm);

h = espessura da amostra (mm).

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para a caracterização cristalográfica dos materiais por difração de raios X foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, configurado com radiação de Cu K α , corrente de 40 KW e 30 $\mu\text{\AA}$. As intensidades de difração foram registradas entre os ângulos 10° e 70° (2 θ).

As análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios X, Departamento de Materiais – DEMAR, Escola de Engenharia de Lorena/USP.

4.7.1 Fibras

As análises por difração de raios X foram realizadas nas fibras de sisal, com a intenção de verificar a influência do teor de umidade no índice de cristalinidade do sisal, e nas fibras de vidro.

As amostras de sisal para análise por raios X foram confeccionadas com as fibras picadas fixadas com vaselina em suporte de vidro. A amostra contendo a fibra de vidro utilizou o próprio tecido fixado com vaselina no suporte de vidro.

O índice de cristalinidade das fibras foi calculado de acordo com o método empírico de Segal et al.⁶ (1959 apud TSERKI et al., 2005), Equação 8 (MWAIKAMBO e ANSEL, 2002; RONG et al., 2001; ZAFEIROPOULOS, BAILLIE, MATTHEWS, 2001).

⁶ SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN JR., A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, n.29, p.786–794.

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (8)$$

na qual:

I_c = índice de cristalinidade, em porcentagem;

$I_{(002)}$ = pico de intensidade da difração que representa o material cristalino perto de $2\theta = 22^\circ$;

$I_{(am)}$ = pico de intensidade da difração que representa o material amorfo perto de $2\theta = 18^\circ$.

O uso dessa técnica para a determinação do índice de cristalinidade de fibras celulósicas nos fornece um método simples e rápido, segundo Mwaikambo e Ansell (2002).

4.7.2 Resinas

As amostras com as resinas foram retiradas a partir dos materiais sólidos, moldados conforme os corpos-de-prova em tração, e confeccionadas em forma de retângulo (1,0 x 1,5) cm com espessura em torno de quatro milímetros. Para a análise, as amostras foram fixadas entre um suporte vazado.

4.7.3 Laminados

As amostras dos laminados foram extraídas a partir das placas moldadas conforme os corpos-de-prova em tração, e confeccionadas em forma de retângulo (1,0 x 1,5) cm com espessura equivalente a uma camada de tecido. Para a análise, as amostras foram fixadas entre um suporte vazado.

O índice de cristalinidade das fibras de sisal contidas nos laminados foi calculado de acordo com o método empírico de Segal (Equação 8).

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

Para análise da superfície de fratura dos materiais foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM5310 no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE em São José dos Campos/SP.

Foram analisadas as fraturas dos corpos-de-prova de tração das fibras, resinas e laminados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados e as discussões referentes às matérias-primas empregadas e aos laminados.

5.1 SÍNTESE DAS RESINAS

5.1.1 Poliuretana à base de óleo de mamona

Após a cura, os polímeros apresentaram as seguintes características para as composições de polioli:isocinato:

- Composição 1:1 – polímero muito rígido e com muitos vazios;
- Composição 2:1 – proporção conforme relação estequiométrica, mas com vazios;
- Composição 3:1 – polímero maleável com redução dos vazios, mas com polioli não reagido, que se acumulou na superfície com aspecto pegajoso;
- Composição 4:1 – polímero com característica similar ao da proporção 3:1;
- Composição 5:1 – polímero com menor quantidade de vazios, porém com excesso de polioli não reagido.

Complementando este estudo, foram realizados ensaios preliminares de tração em laminados com uma camada de tecido de sisal, confeccionados com as matrizes de PU nas proporções 3:1 e 2:1. Os laminados com a PU 2:1 (Figura 5.1a) apresentaram, em média, a resistência à tração 37% maior do que a resistência dos laminados com PU 3:1 (Figura 5.1b).

Além disso, o laminado com a PU 3:1 apresentou modo de ruptura similar ao apresentado pelos tecidos com fibras de sisal, mostrando que, a matriz não exerceu sua função de transferir os esforços solicitados para as fibras, justificando sua menor resistência à tração em comparação com o laminado da PU 2:1.

Portanto, a proporção definida para a formulação da PU é a 2:1 (polioli:isocianato).

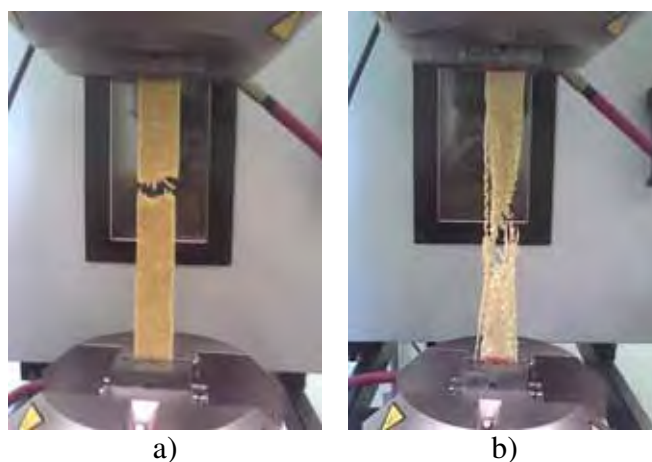


Figura 5.1 – Ensaio de tração, segundo ASTM D 3039.
Comparação da fratura em laminados com uma camada de tecido de sisal e matriz PU, proporções: a) 2:1 e b) 3:1.

5.1.2 Fenol-resorcinol-formaldeído

Após a cura, os polímeros apresentaram as seguintes características para as composições de fenol-resorcinol:formaldeído:

- Composição 10:1 – polímero com menor retração superficial, com tensões de tração na parte superior e compressiva na parte inferior (empenamento), durante a cura;
- Composição 5:1 – proporção conforme relação estequiométrica, mas com retração superficial;
- Composição 2,5:1 – retração superficial excessiva durante a cura.

Porém, quando a moldagem da resina fenólica 5:1 foi processada sob pressão, o problema de retração superficial no polímero foi resolvido, sofrendo somente com a retração volumétrica.

Portanto, a proporção definida para a composição da resina fenólica é a 5:1 (fenol-resorcinol:formaldeído).

5.2 ANÁLISE TÉRMICA

5.2.1 Termogravimetria

5.2.1.1 Fibra de sisal

As curvas TG/DTG da fibra de sisal são apresentadas na Figura 5.2.

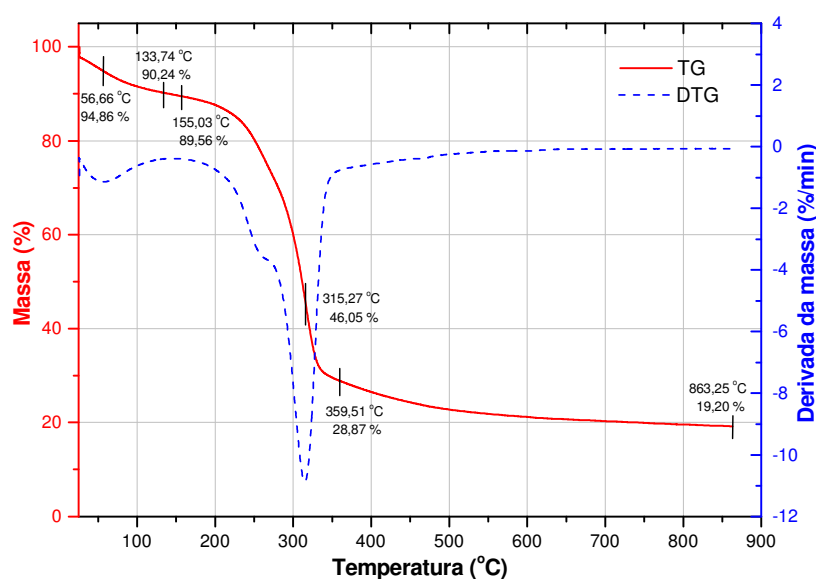


Figura 5.2 – Curva TG e DTG da fibra de sisal

A Figura 5.2 indica três estágios de perda de massa da fibra de sisal, sendo que o primeiro estágio representa a perda de umidade da fibra que foi de, aproximadamente, 10%.

O segundo estágio está relacionado com a decomposição da lignina por volta de 260°C, enquanto que, o terceiro a 315°C ao da celulose (JOSEPH et al, 2003; MOTHE e ARAÚJO, 2004; HANTY e NAYAK, 2006).

A temperatura inicial de degradação foi em torno de 160°C, em 350°C sua perda de massa foi por volta de 70% e em 315°C pode se observar um pico na curva de DTG indicando onde a velocidade de decomposição foi máxima.

5.2.1.2 Resinas

As curvas TG/DTG das resinas PU 2:1 e fenólica são apresentadas nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente.

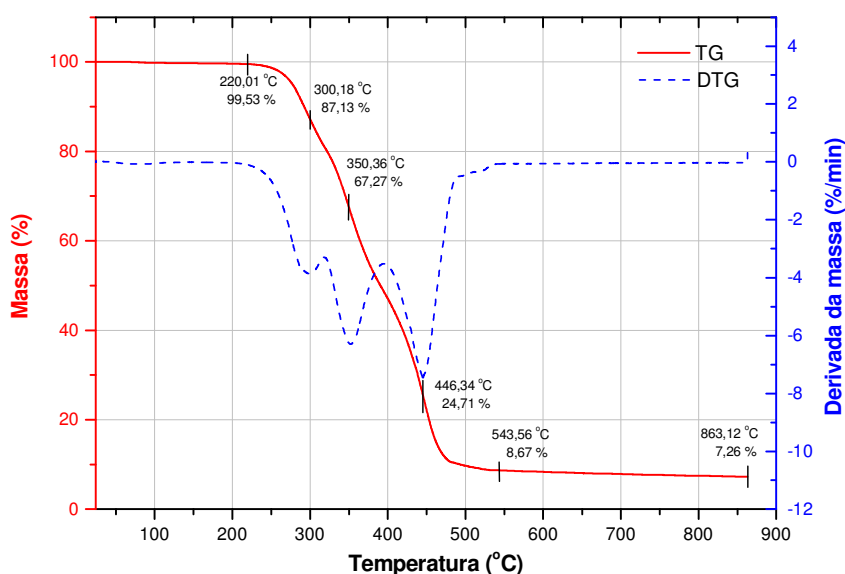


Figura 5.3 – Curvas TG/DTG da poliuretana 2:1

Três estágios de decomposição podem ser observados na Figura 5.3. A temperatura inicial da degradação encontra-se em torno de 220°C, indicando que este material não deve ser exposto a temperaturas próximas a esta, pois atingido este valor, a integridade da PU 2:1 será comprometida.

O início da degradação começa nas ligações uretanas, sendo que os resíduos a partir de 500°C estão correlacionados com a presença de isocianatos no polímero (JAVNI et al., 2000).

A 500°C a perda de massa é de 90%, sendo que em 860°C seu resíduo é de 7,3%.

Quatro estágios de decomposição podem ser observados na Figura 5.4. O primeiro estágio corresponde à perda da água presente na reação de polimerização da resina e o segundo pode ser atribuído à temperatura inicial da degradação, em torno de 215°C (MOTHÉ e AZEVEDO, 2003).

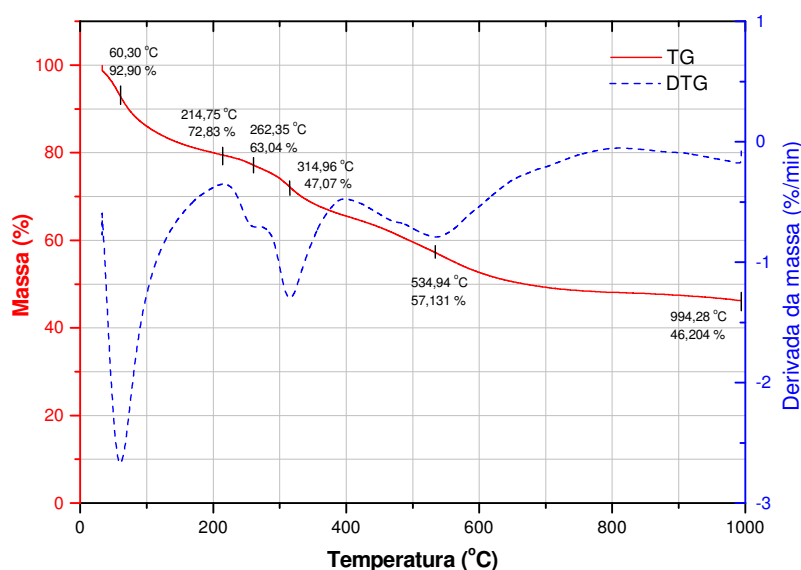


Figura 5.4 – Curvas TG/DTG da resina fenólica

O início da degradação começa nos grupos com pequenas terminações, como o $-\text{CH}_2\text{OH}$. O segundo e o terceiro estágio de degradação correspondem aos pequenos grupos e as fracas ligações entre as cadeias, como $-\text{OH}$ e $-\text{CH}_2-$, e o quarto estágio pode corresponder à perda dos anéis de benzeno (LIU, GAO e ZHANG, 2002).

A 500°C a perda de massa é de somente 40%, sendo que em 800°C seu resíduo é de 48,1%.

5.2.1.3 Laminados

As curvas TG/DTG do laminado de PU/vidro e do laminado de PU/sisal são apresentadas nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente.

A Figura 5.5a mostra que a temperatura de degradação do laminado de PU/vidro de 220°C é a mesma que a da poliuretana, não sofrendo alteração com a adição da fibra.

A curva DTG do laminado de PU/vidro, Figura 5.5b, evidencia três picos: 299°C, 355°C e 449°C, coincidentes com a curva DTG da resina poliuretana. O início da degradação começa nas ligações uretanas, sendo que os resíduos a partir de 500°C estão correlacionados com a presença de isocianatos no polímero e da fibra de vidro.

A 500°C a perda de massa é de 61%, sendo que em 800°C seu resíduo é de 38,1%.

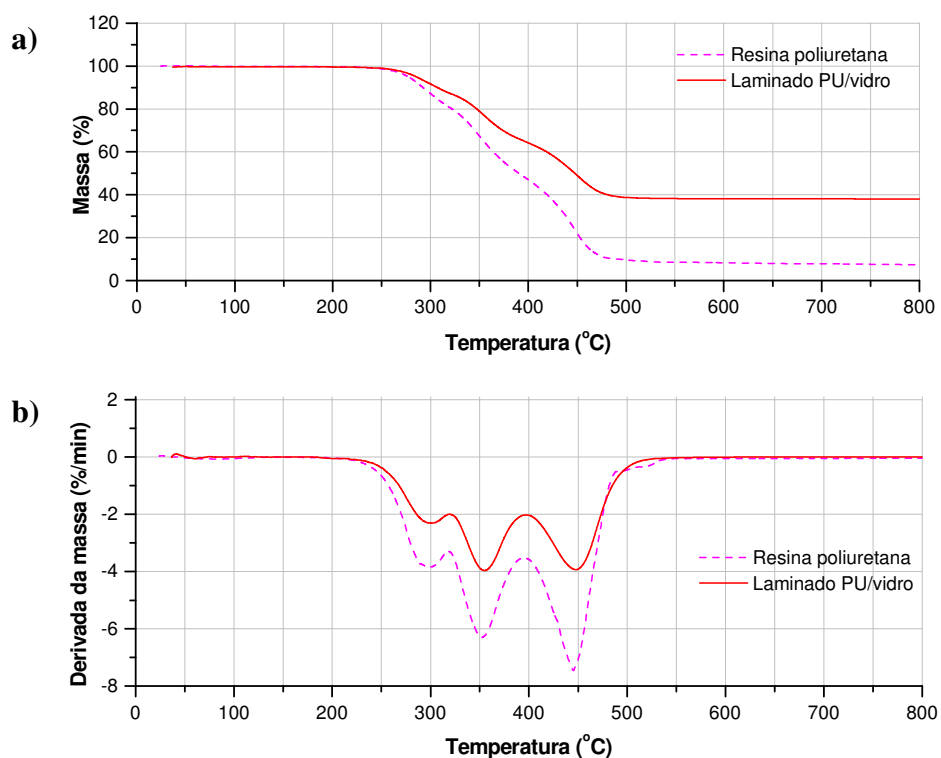


Figura 5.5 – Resina PU e laminado de PU/vidro: a) curvas TG e b) curvas DTG

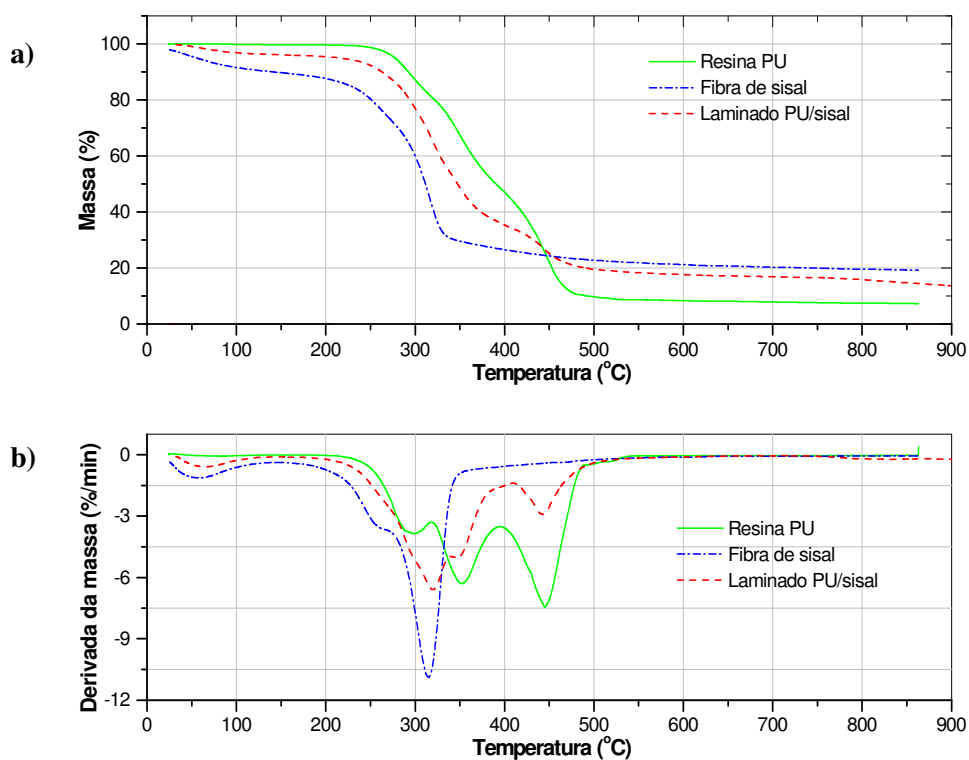


Figura 5.6 – Resina PU, fibra de sisal e laminado de PU/sisal: a) curvas TG e b) curvas DTG

A Figura 5.6a mostra que a temperatura de degradação do laminado de PU/sisal de 175°C é maior do que a da fibra (160°C), porém menor que a da poliuretana (220°C).

A curva DTG do laminado de PU/sisal, Figura 5.6b, evidencia quatro picos: 64°C, 322°C, 349°C e 443°C. O primeiro pico observado corresponde a vaporização da água contida nas fibras, o segundo está correlacionado às degradações da lignina e da celulose da fibra, que se sobrepõem, e das ligações uretanas da resina (JOSEPH et al, 2003; MOTHE e ARAÚJO, 2004; HANTY e NAYAK, 2006). O terceiro e o quarto correspondem aos picos de degradação encontrados na curva DTG da resina.

A 500°C a perda de massa é de 80,4%, sendo que em 800°C seu resíduo é de 15,8%.

As curvas TG/DTG do laminado de fenólica/sisal e do laminado de fenólica/vidro são apresentadas nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente.

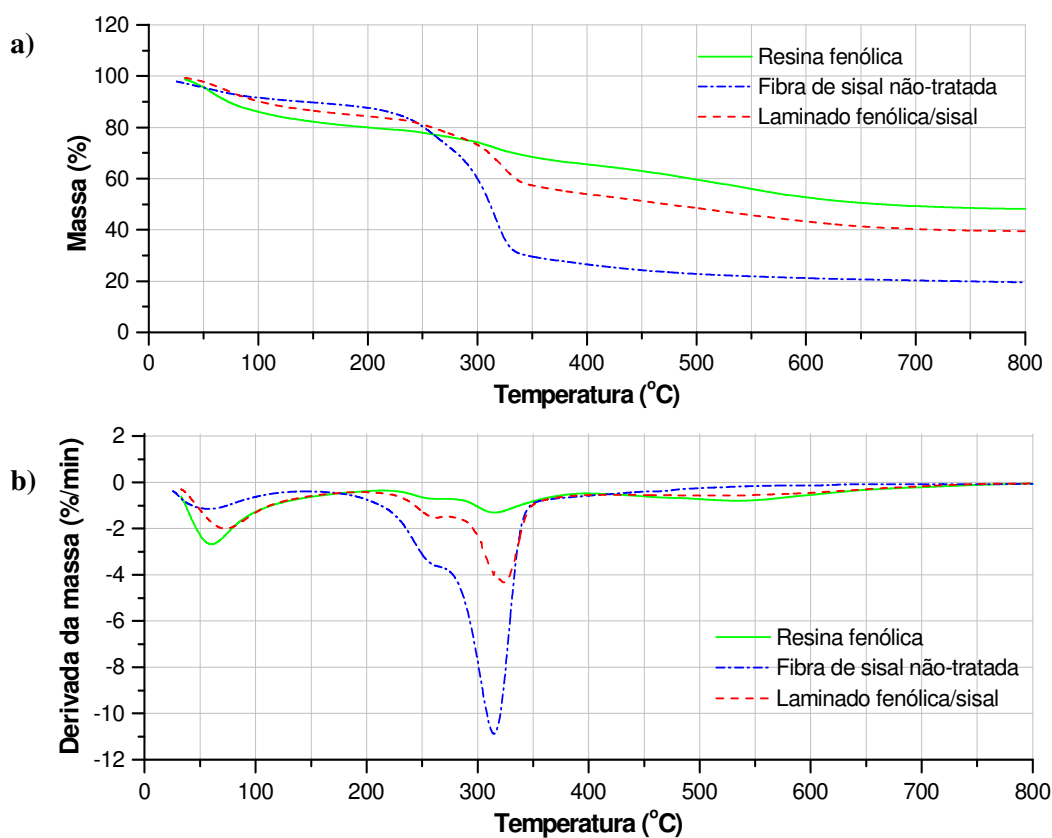


Figura 5.7 - Resina fenólica, fibra de sisal e laminado de fenólica/sisal: a) curvas TG e b) curvas DTG

A Figura 5.7a mostra que a temperatura de degradação do laminado de fenólica/sisal de 205°C é maior do que a da fibra (160°C), porém menor do que a da resina fenólica (215°C).

A curva DTG do laminado de fenólica/sisal, Figura 5.7b, evidencia os três primeiros picos: 73°C, 264°C e 323°C. O primeiro estágio corresponde à perda da água presente na reação de polimerização da resina e na fibra de sisal. O segundo pode ser atribuído ao início da degradação.

A 350°C a perda de massa é de aproximadamente 43%, sendo que em 800°C seu resíduo é de 39,4%, maior que a da fibra (19,6%), porém menor que a da resina (48,1%).

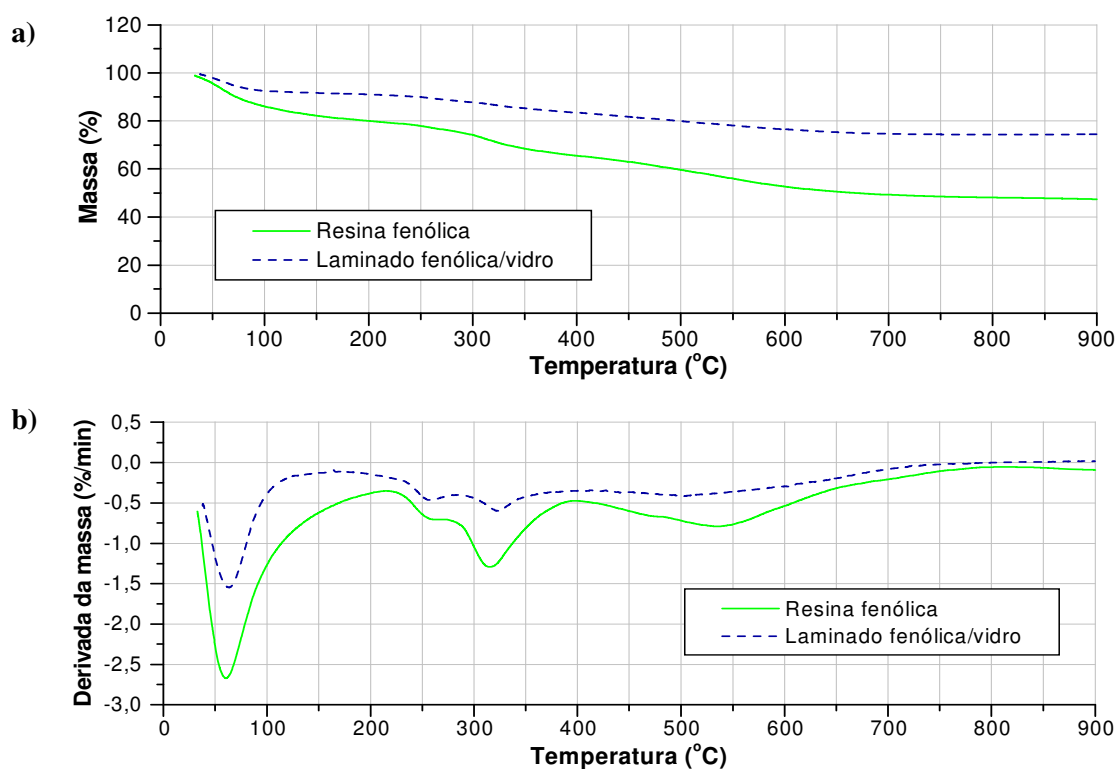


Figura 5.8 - Resina fenólica e laminado de fenólica/vidro: a) curvas TG e b) curvas DTG

A Figura 5.8a mostra que a temperatura de degradação do laminado de fenólica/vidro de 215°C é bem próxima à da resina fenólica (215°C).

A curva DTG do laminado de fenólica/vidro, Figura 5.8b, evidencia os três primeiros picos: 63°C, 258°C e 323°C, cujo valores coincidem com os picos

encontrados na resina fenólica. O primeiro estágio corresponde à perda da água presente na reação de polimerização da resina. O segundo pode ser atribuído ao início da degradação (MOTHÉ e AZEVEDO, 2003).

O início da degradação começa na resina, nos grupos com pequenas terminações, como o $-\text{CH}_2\text{OH}$. O segundo e o terceiro estágio de degradação correspondem aos pequenos grupos e as fracas ligações entre as cadeias da resina, como $-\text{OH}$ e $-\text{CH}_2-$, e o quarto estágio pode corresponder à perda dos anéis de benzeno da resina.

A 400°C a perda de massa é de somente 17%, sendo que em 800°C seu resíduo é de 74,4%, maior que o da resina (48,1%) devido à presença da fibra de vidro.

A Tabela 5.1 apresenta as temperaturas do início da degradação dos materiais e a perda de massa para as temperaturas de 110°C, 350°C e 500°C, além do resíduo a 800°C apresentados nas curvas TG/DTG.

Tabela 5.1 – Temperaturas iniciais de degradação e perda de massa dos materiais a partir da termogravimetria em atmosfera de nitrogênio

Material	Características	Temperatura inicial da degradação (°C)	Perda de massa (%)			Resíduo à 800°C (%)
			110°C	350°C	500°C	
Fibra de sisal		160	8,9	70,4	77,2	19,6
Laminado PU/sisal		175	3,4	51,3	80,4	15,8
Laminado fenólica/sisal		205	10,8	42,7	51,5	39,4
Resina fenólica		215	14,9	31,5	40,4	48,1
Laminado fenólica/vidro		215	7,7	10,1	20,1	74,4
Resina PU		220	0,2	32,6	90,3	7,5
Laminado PU/vidro		220	0,4	21,1	61,2	38,1

A Tabela 5.1 apresenta as características na ordem do material menos estável, que é a fibra de sisal, para os materiais mais estáveis termicamente, a resina poliuretana e o laminado PU/vidro.

Foi constatado que os valores apresentados para a temperatura inicial de degradação dos laminados PU/vidro e fenólica/vidro foram similares aos das resinas correspondentes. A quantidade de resíduo à 800°C para o laminado PU/vidro foi aproximadamente quatro vezes maior que o da resina poliuretana e para o laminado

fenólica/vidro foi 50% maior que o da resina fenólica, podendo ser atribuído à adição do reforço com a fibra de vidro.

Para a aplicação dos materiais estudados como reforço em estruturas de madeira, o principal parâmetro a ser considerado à estabilidade térmica é a temperatura inicial de degradação. Portanto, o laminado poliuretana/vidro e a resina fenólica foram os materiais que apresentaram maior estabilidade térmica, seguidos pelo laminado fenólica/vidro.

Para os laminados que contêm a fibra de sisal como reforço, assim como para o material sisal, observa-se que a perda de massa a 110°C é atribuída à perda de água das fibras, uma vez que esta é um material natural hidrófilo. Contudo, o laminado PU/sisal apresentou menor perda de massa nesse primeiro pico, indicando menor teor de umidade quando comparado à fibra de sisal, podendo ser atribuído à característica hidrófoba da resina PU.

Os laminados PU/sisal e fenólica/sisal apresentaram maior estabilidade que a fibra de sisal, porém menor que a resina pura. Ou seja, a adição deste reforço favoreceu a diminuição da estabilidade do laminado, comparado com a resina pura. Diferente da fibra de vidro que manteve a estabilidade térmica dos laminados quando comparados com o comportamento da resina pura.

5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

5.2.2.1 Resinas

As análises dinâmicas para caracterização das misturas e posterior definição das três temperaturas favoráveis termodinamicamente para polimerização das resinas PU 2:1 e fenólica são mostradas nas Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente.

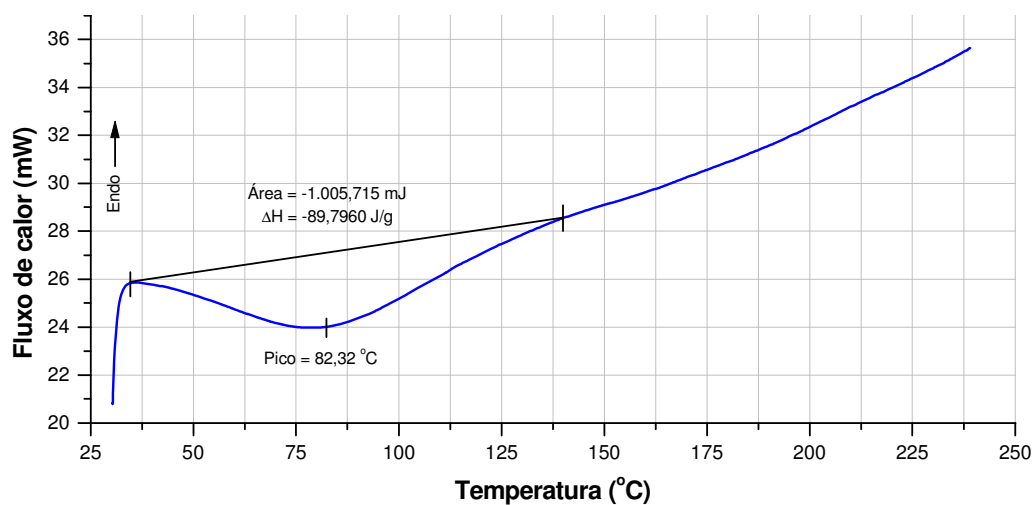


Figura 5.9 – Curva DSC dinâmica da PU 2:1

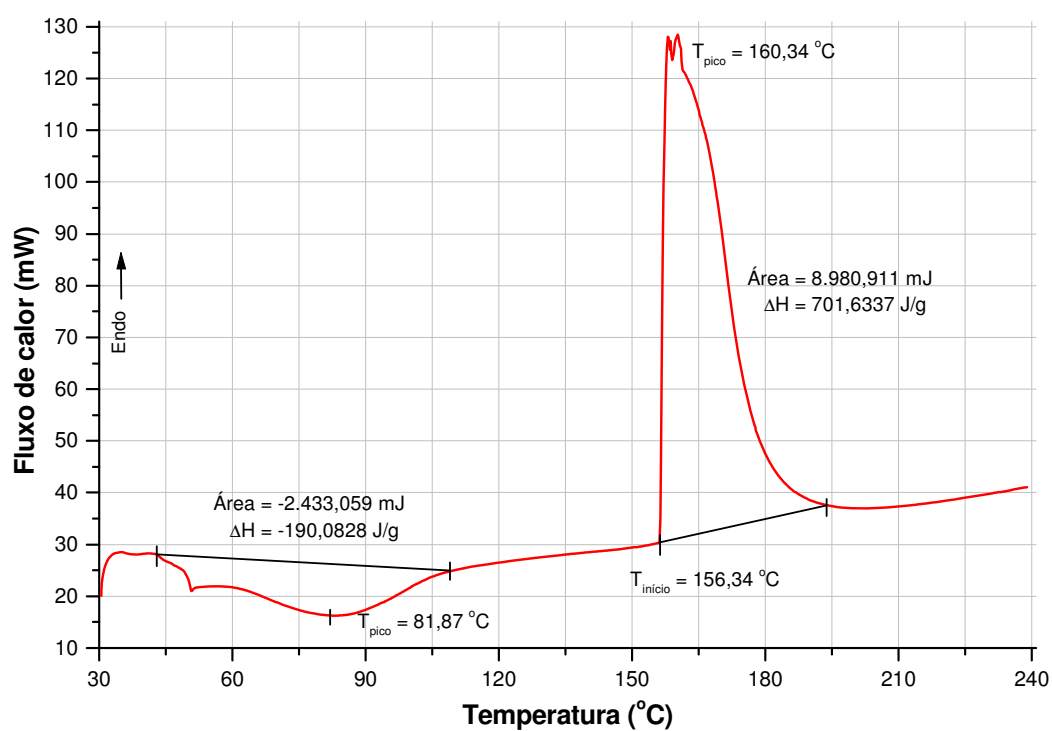


Figura 5.10 – Curva DSC dinâmica da resina fenólica

A Tabela 5.2 apresenta os dados extraídos das curvas DSC das resinas PU 2:1 e fenólica (Figuras 5.9 e 5.10), onde se observam as temperaturas inicial e final de polimerização.

Tabela 5.2 - Resultados da análise por DSC das resinas

Resina		T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	ΔH (J/g)
PU 2:1		35,0	82,3	140,0	-89,8
Fenólica	Pico 1	42,0	81,9	109,7	-190,0
	Pico 2	156,3	160,3	197,0	701,6

Observa-se que, as temperaturas iniciais de polimerização são de 35,0°C e 42,0°C para as resinas PU 2:1 e fenólica (pico 1), respectivamente.

As temperaturas de pico da reação de polimerização são aproximadamente as mesmas para ambas as resinas, significando que em torno de 82°C, a reação ocorre com maior velocidade.

O valor negativo de ΔH evidencia que a reação de polimerização de ambas as resinas são exotérmicas, liberando calor. Porém, na cura da resina fenólica, a entalpia da reação é o dobro da envolvida na cura da PU 2:1.

A resina fenólica apresenta além do pico de polimerização um pico endotérmico, entre as temperaturas de 156°C a 197°C, a presença desse pico pode ser explicada à medida que na reação de polimerização o formaldeído é adicionado ao fenol para formar o hidroximetilresorcinol que se condensa para formar a macromolécula. A presença de água associada ao sistema original e, conseqüentemente, ao sistema produzido determina a produção desse pico endotérmico de vaporização (KENNY et al., 1995).

A partir da temperatura inicial de polimerização e de pico determinaram-se as temperaturas utilizadas nas análises de DSC com temperaturas constantes de 40°C, 60°C e 80°C. A partir das análises isotérmicas é possível conhecer o tempo mínimo de cura para cada temperatura estudada.

A Figura 5.11 representa as curvas isotérmicas obtidas por DSC da resina PU 2:1. Analisando-se as curvas DSC da PU 2:1 conclui-se que para as temperaturas de 40°C, 60°C e 80°C, os tempos necessários para a polimerização da resina são de, no mínimo, 100 min, 60 min e 40 min, respectivamente.

Para as temperaturas estudadas, quanto maior, menor o tempo necessário para a polimerização da PU. Portanto, para a temperatura de 80°C, observou-se a maior velocidade da reação de polimerização, confirmando com o valor encontrado na curva

dinâmica da mistura, Figura 5.9.

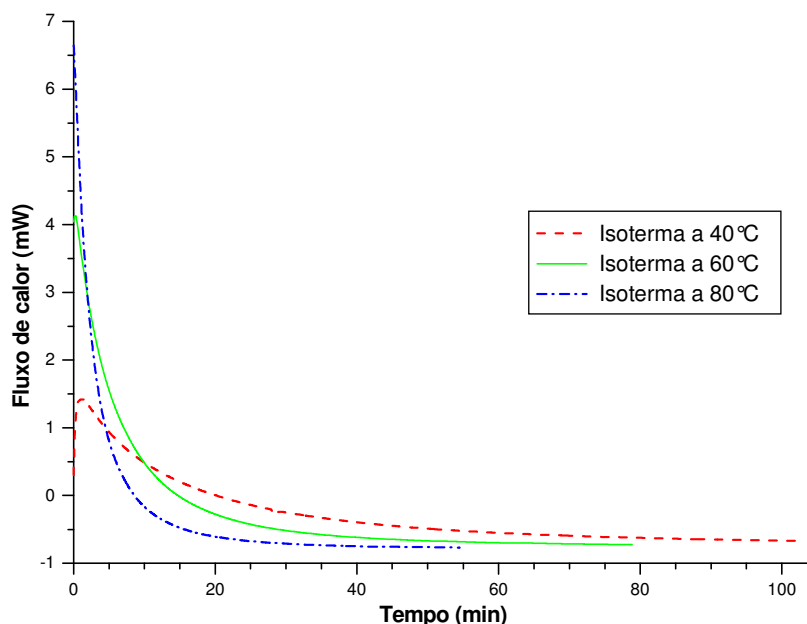


Figura 5.11 – Gráfico do fluxo de calor em função do tempo:
Isotermas a 40°C, 60°C e 80°C da PU 2:1 obtidas por DSC

A Tabela 5.3 baseia-se nos dados das curvas isotérmicas obtidas por DSC da resina fenólica.

Tabela 5.3 - Resultados da análise isotérmica por DSC da resina fenólica

Temperatura de cura (°C)	40	60	80
Tempo de cura (min)	> 60 [*]	> 30 [*]	> 25 [*]

* Análises interrompidas antes do término da cura

O tempo utilizado para a cura a 40°C, 60°C e 80°C da resina fenólica por DSC isotérmico são inferiores aos necessários, sendo somente detectado após a primeira varredura dinâmica nas amostras, Figura 5.12.

As amostras polimerizadas pelas análises isotérmicas foram, então, conduzidas à dupla varredura dinâmica para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g).

Geralmente, a T_g de sistemas termorrígidos está relacionada com a conversão de grupos reagidos que dependem das condições em que foi processada a cura, como temperatura, tempo e taxa de aquecimento.

A Figura 5.12 ilustra a curva DSC da primeira varredura dinâmica da resina fenólica que indica uma T_g por volta de $93,4^\circ\text{C}$, provavelmente seguida de um pico exotérmico. Como essa resina foi curada em baixa temperatura (40°C) e por um curto período (60 min), o pico é atribuído à continuidade da reação de cura de grupos que ainda não estavam polimerizados (LIU; GAO e ZHANG, 2002).

Portanto, a T_g da resina fenólica a ser considerada deve ser a indicada na curva DSC da segunda varredura dinâmica, Figura 5.13.

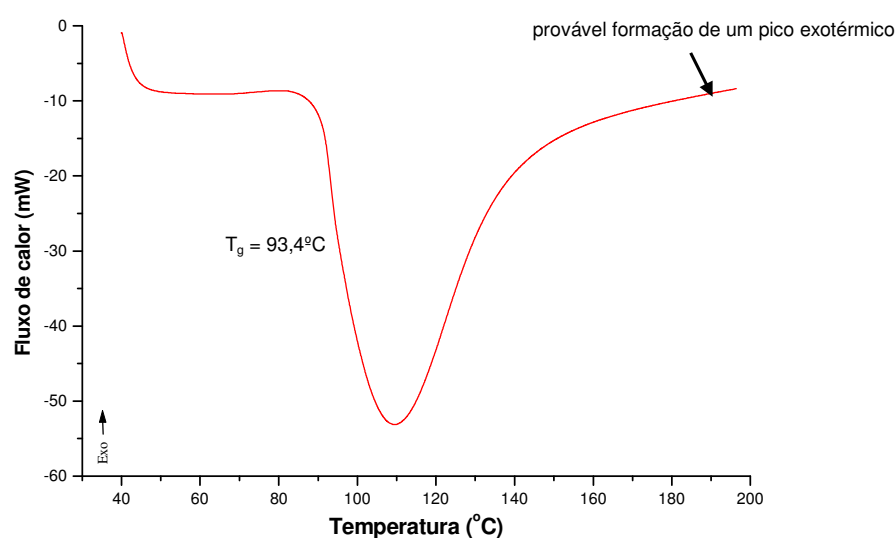


Figura 5.12 – Curva DSC da primeira varredura dinâmica da resina fenólica curada a 40°C

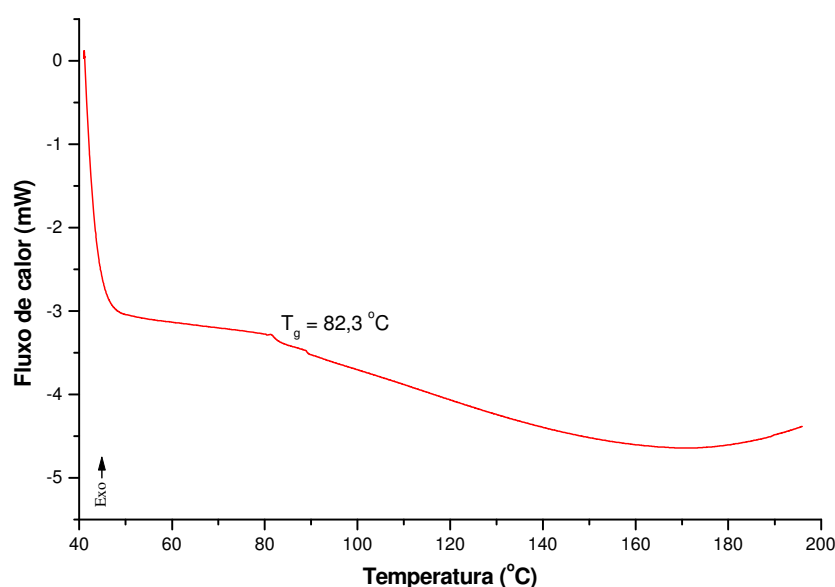


Figura 5.13 – Curva DSC da segunda varredura dinâmica da resina fenólica curada a 40°C

A curva de DSC da segunda varredura dinâmica da resina fenólica, Figura 5.13, indica que a temperatura de transição vítrea ocorre por volta de 82,3°C, então, à temperatura ambiente esta resina se comporta como um material rígido.

A curva da segunda varredura da resina PU 2:1 pode ser visualizada na Figura 5.14.

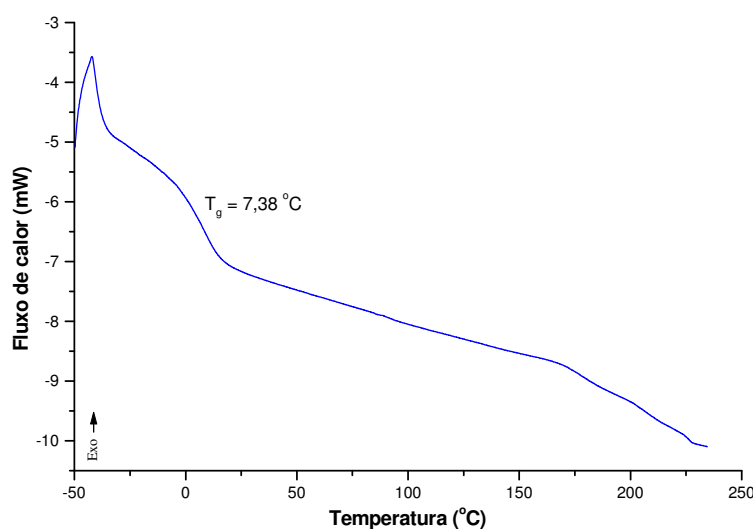


Figura 5.14 – Curva DSC da segunda varredura dinâmica da resina PU 2:1 curada a 40°C

A curva DSC da PU 2:1, Figura 5.14, indica que a temperatura de transição vítrea (T_g) desse material ocorre por volta de 7,4°C. Valor próximo aos 10,5°C encontrado por Lu et al. (2005) para uma PU à base de óleo de mamona formulada com diisocianato de isoforone (IPDI).

Então, à temperatura ambiente de 25°C, a PU 2:1 se comporta como um material borrachoso, pois a T_g nos fornece a temperatura de passagem do material ordenado para a condição de **borracha** (flexível e menos ordenado) (CANEVAROLO JR., 2003).

Segundo a literatura, a temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura com a qual um polímero amorfo deixa de ser frágil e vítreo e se torna menos rígido e borrachoso. Quando um polímero é aquecido acima da T_g , a rotação molecular em volta de ligações simples apresenta uma maior mobilidade. A presença de estruturas rígidas no polímero, como por exemplo os grupos fenóis, e a presença de ligações intermediárias, podem aumentar a T_g (STUART, 2003).

5.3 CINÉTICA QUÍMICA DE CURA

5.3.1 Poliuretana à base de óleo de mamona

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da varredura dinâmica na mistura da PU 2:1, na qual pode ser observado que as temperaturas, inicial e de pico, referentes à polimerização ocorrem em 35°C e em 82,3°C, respectivamente.

A partir da temperatura inicial de polimerização e de pico foram determinadas as temperaturas utilizadas nas análises de DSC com temperaturas constantes de 40°C, 60°C e 80°C. O conjunto de isotermas é utilizado para caracterizar a ordem de reação da formulação em questão. A Figura 5.11 apresenta as curvas das isotermas obtidas por DSC.

Utilizando-se os valores da Tabela 5.2 e da Figura 5.11, e com o auxílio do programa Microsoft Excel, foram calculados os resultados cinéticos apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Resultados de entalpia das isotermas (ΔH) e parâmetros cinéticos (k e n)

T (°C)	ΔH_{iso} (J/g)	k (T)	n
40	39,41	$5,154 \times 10^{-2}$	1,061
60	39,12	$13,01 \times 10^{-2}$	1,355
80	27,53	$27,62 \times 10^{-2}$	1,489

Pode ser observado na Tabela 5.4 que o valor de ΔH_{iso} variou dentro de um mesmo sistema, ou seja, o ΔH_{iso} diminuiu em módulo com o aumento da temperatura.

Observando-se os valores de n e de k para o sistema, nota-se que a ordem da reação e a constante de velocidade aumentaram com o aumento de temperatura. O aumento da temperatura provoca uma distribuição diferente de velocidades e energias seguido de um aumento no valor médio da energia entre as moléculas, pois um maior número de moléculas adquire energia suficiente para vencer a barreira de ativação da reação através de colisões (COSTA; REZENDE; PARDINI, 2000).

Com os resultados obtidos, fluxo de calor *versus* tempo (Figura 5.11), é possível calcular os valores da taxa de reação (Figura 5.15) e da conversão (α) em função do

tempo para as três isotermas estudadas.

O formato das curvas isotérmicas pode ser visualizado na Figura 5.15, na qual pode ser observado que a evolução de calor máxima, ou seja, a taxa de reação máxima ($d\alpha/dt$) ocorre logo no início da reação de polimerização, próxima da conversão $\alpha \cong 0$. Portanto, o sistema confirma uma cinética de cura de ordem n para a formulação em estudo, pois obedece a Equação 1.

No gráfico da Figura 5.15 verifica-se que a taxa de reação sofre grande influência em função da temperatura de polimerização utilizada. Em temperaturas mais baixas, como apresentado para a isoterma a 40°C, a curva é mais suave e, conseqüentemente, leva maior tempo para atingir a taxa de reação máxima, por isso temperaturas menores de polimerização permitem um maior controle dessa cura.

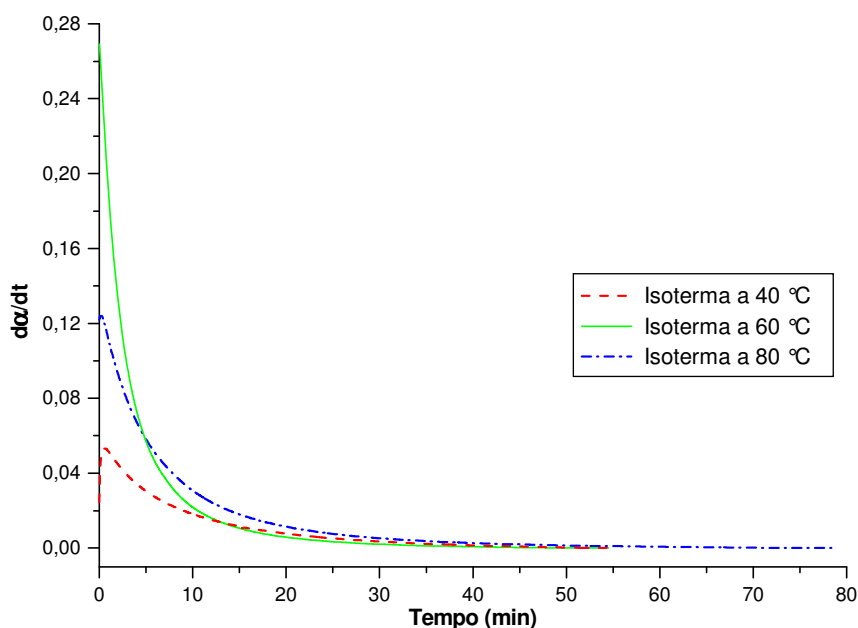


Figura 5.15 – Gráfico da taxa de reação em função do tempo: Isotermas a 40°C, 60°C e 80 °C da PU 2:1 obtidas por DSC.

Com a utilização dos dados da Tabela 5.4 e do programa Microsoft Excel plota-se o gráfico da Figura 5.16, que exhibe a relação de Arrhenius utilizada para a determinação da energia de ativação, pois o coeficiente angular desta reta representa a energia de ativação da PU 2:1.

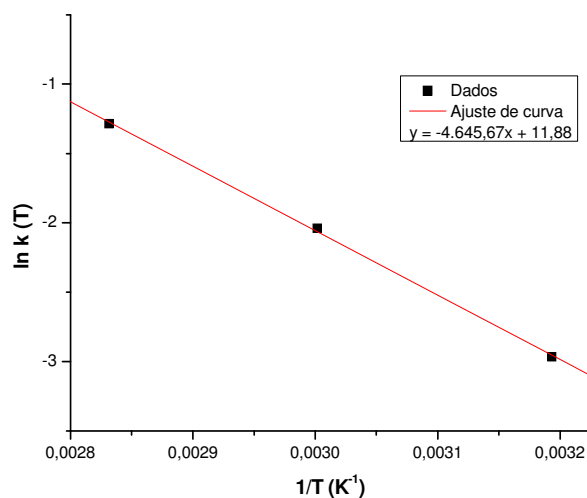


Figura 5.16 – Gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$ da PU 2:1

Segundo Costa et al. (2000), em geral, as reações químicas têm energia de ativação entre 30 kJ/mol e 100 kJ/mol, sendo que, para sistemas muito viscosos a energia varia entre 10 kJ/mol a 20 kJ/mol. Ou seja, quanto menor é a energia de ativação, mais rápida é a velocidade da reação (BROWN et al., 2005).

O uso da técnica de DSC confirmou a sua adequação ao estudo da cinética de cura de sistemas poliuretanos.

A formulação estudada apresentou cinética de polimerização de ordem n , sendo que os valores da ordem da reação aumentam progressivamente com a temperatura.

Para a PU 2:1, o valor da energia de ativação encontrado é de 38,6 kJ/mol.

5.4 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

5.4.1 Fibras

5.4.1.1 Fibra de sisal

A Figura 5.17 ilustra os valores do limite de resistência à tração e seu respectivo alongamento para todas as amostras testadas, incluindo os tecidos não-tratados e tratados termicamente.

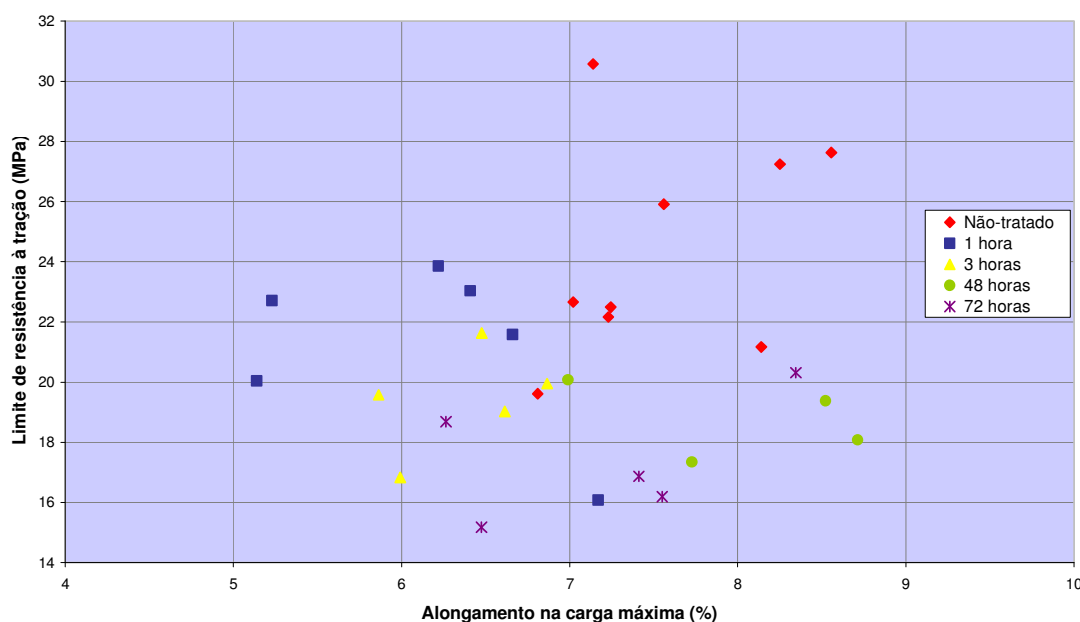


Figura 5.17 – Gráfico limite de resistência à tração x alongamento em tração nos tecidos de sisal não-tratados e tratados a 60°C por 1, 3, 48 e 72 h

A partir da Figura 5.17, observa-se que as amostras não-tratadas apresentam as maiores resistências à tração, bem como os maiores alongamentos, em comparação com as amostras tratadas termicamente. Os valores das resistências à tração variaram entre 19,6 MPa a 30,6 MPa, enquanto que os alongamentos foram de 6,8% a 8,6%.

Para os corpos-de-prova tratados termicamente, os valores da resistência à tração variaram entre 16,1 MPa e 23,9 MPa, 16,8 MPa e 21,6 MPa, 17,3 MPa e 20,1 MPa, 15,2 e 20,3 MPa para 1, 3, 48 e 72 horas de tratamento, respectivamente. Os valores dos alongamentos foram por volta de 5,1% a 7,2%, 5,9% a 6,9%, 7,0% a 8,7% e 6,3% e 8,4% tratadas por uma hora, três horas, 48 e 72 horas, respectivamente.

Durante os ensaios de tração, a ruptura das fibras pode ser identificada pela emissão de estalos, pois ocorreram rupturas localizadas de uma ou poucas fibras e a posterior redistribuição dos esforços entre as fibras adjacentes que passam a atuar sob novos níveis de tensão, também observado por Carvalho e Calil Jr. (2002).

Os resultados dos testes em tração, indicados na Tabela 5.5, mostram que, independentemente do tempo de tratamento utilizado nas fibras, o tratamento térmico diminui a resistência à tração das fibras de sisal, quando comparado com o material não-tratado.

Tabela 5.5 – Valores médios dos ensaios em tração nas fibras de sisal

<i>Propriedades</i>	<i>Fibras</i>	<i>Não-tratadas</i>	<i>Termicamente tratadas</i>			
			<i>1 hora</i>	<i>3 horas</i>	<i>48 horas</i>	<i>72 horas</i>
Alongamento médio no limite de resistência à tração (%)		7,6 ± 0,6	6,1 ± 0,8	6,4 ± 0,4	8,0 ± 0,8	7,2 ± 0,8
Limite de resistência à tração (MPa)		24,4	21,2	19,4	18,7	17,4
Desvio padrão		3,6	2,8	1,7	1,2	2,0
Coeficiente de variação (%)		14,8	13,4	9,0	6,6	11,7

Considerando o tempo de exposição do material ao tratamento térmico, conclui-se que, quanto maior o tempo de tratamento, menor é sua resistência à tração, podendo ser confirmada pelo desvio padrão e com o coeficiente de variação em torno de 11%.

O tratamento térmico a 60°C por uma hora, três horas, 48 horas e 72 horas apresenta uma redução na resistência à tração do tecido em torno de 13%, 20%, 23% e 29%, respectivamente, em comparação à condição não-tratada.

Não se observa uma influência no alongamento com a variação no tempo de exposição ao tratamento, uma vez que seus valores não apresentaram uma redução proporcional ao tempo de tratamento utilizado, sendo que para 48 horas de tratamento houve aumento no alongamento, confirmado pela Figura 5.17. Em comparação com o material não-tratado, a redução foi por volta de 5 a 20% e o aumento após 48 horas de tratamento foi de 5%.

A Figura 5.18 mostra o valor médio do limite de resistência à tração *versus* a redução média no teor de água com o tratamento térmico. A resistência apresenta redução proporcional à redução de água presente nas fibras.

A redução média no teor de água da fibra depois de 72 horas em estufa a 60°C é menor que 1%, totalizando uma redução de aproximadamente 11%, valor confirmado pela curva de TG da fibra de sisal, Figura 5.2.

A presença de grupos hidroxilas na celulose das fibras naturais forma pontes de hidrogênio com a água e de acordo com Saheb e Jog (1999), pontes de hidrogênio e outras ligações são responsáveis em promover a resistência e a dureza necessária às fibras (MILANESE et al., 2007).

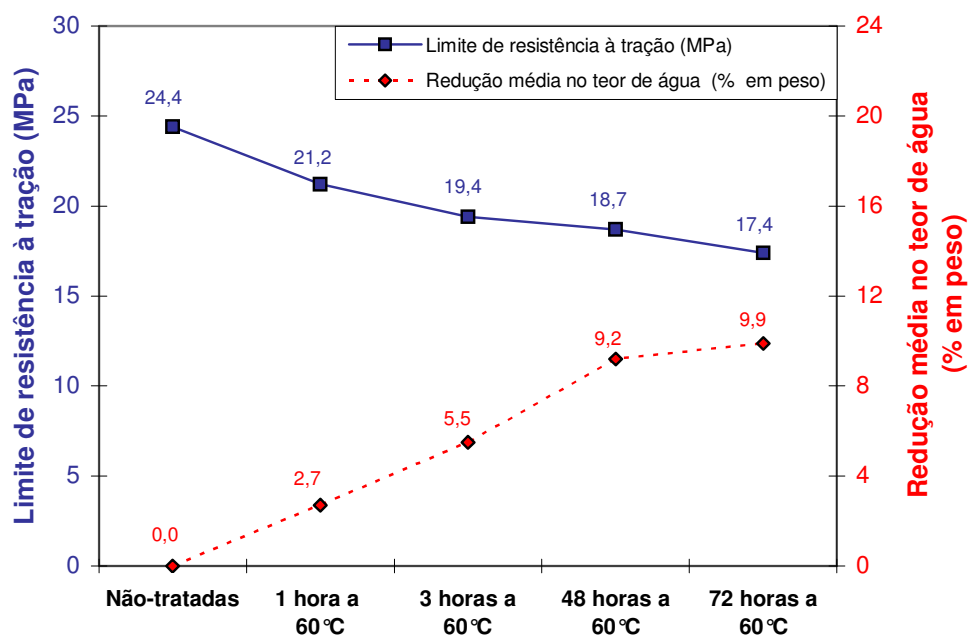


Figura 5.18 – Efeito do tratamento térmico no limite de resistência à tração e na redução do teor de água das fibras de sisal

As superfícies da fibra de sisal não-tratada, obtida por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), são indicadas na Figura 5.19.

As fraturas por tração das fibras não-tratadas e tratadas por três horas, 48 horas e 72 horas podem ser visualizadas na Figura 5.20.

Somente as amostras não-tratadas, Figura 5.20a, mostram fendas longitudinais ou **splitting**, como ilustrado por Carr et al. (2006) e Franco (2003).

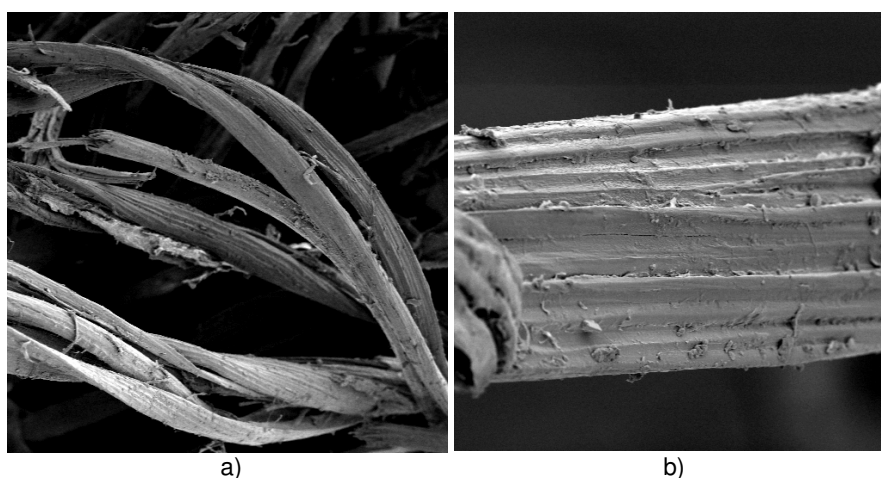


Figura 5.19 – MEV na fibra de sisal não-tratada: a) 50x e b) 500x.

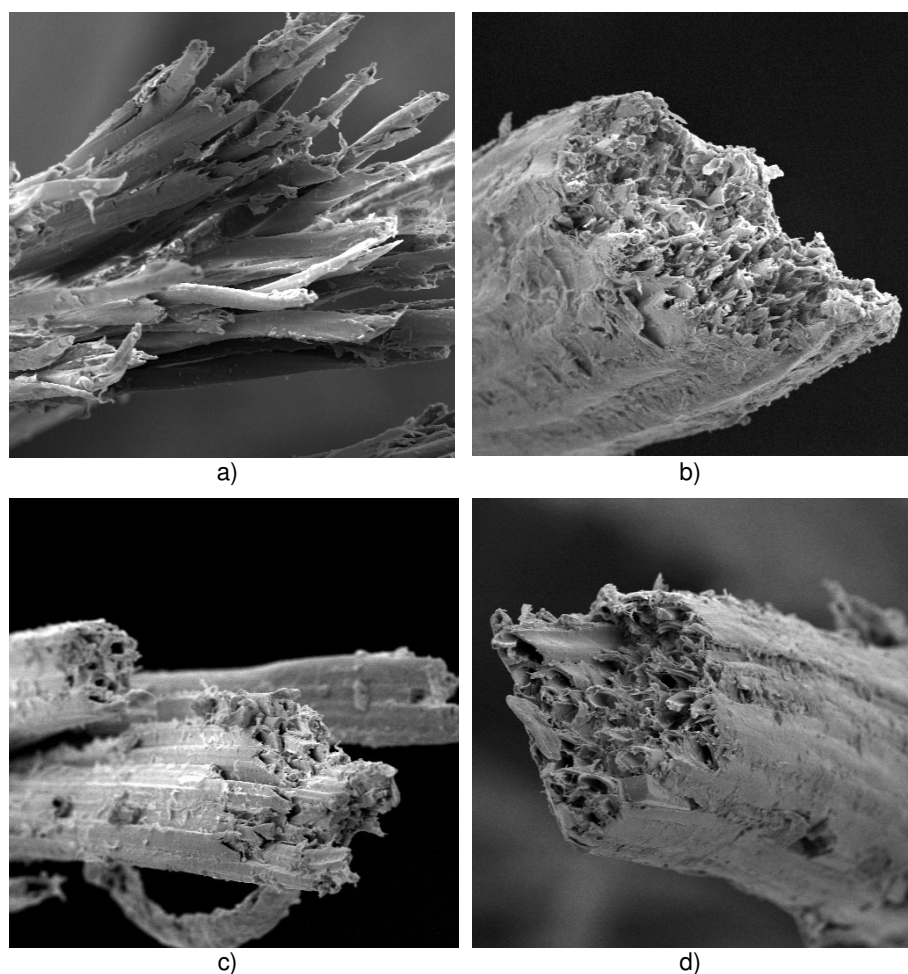


Figura 5.20 – Superfície de fratura por tração das fibras de sisal.
a) fendas longitudinais entre as microfibrilas das fibras não-tratadas (500x) e ruptura das fibras tratadas por: b) 3 h (500x), c) 48 h (500x) e d) 72 h (500x).

Foram observadas delaminações entre as microfibrilas das fibras de sisal não-tratadas (Figura 5.21a) e tratadas por uma hora e três horas (Figura 5.21b). As amostras tratadas por 48 horas e 72 horas não apresentam delaminação.

Não foram observadas regiões de degradação em nenhuma das amostras analisadas por MEV.

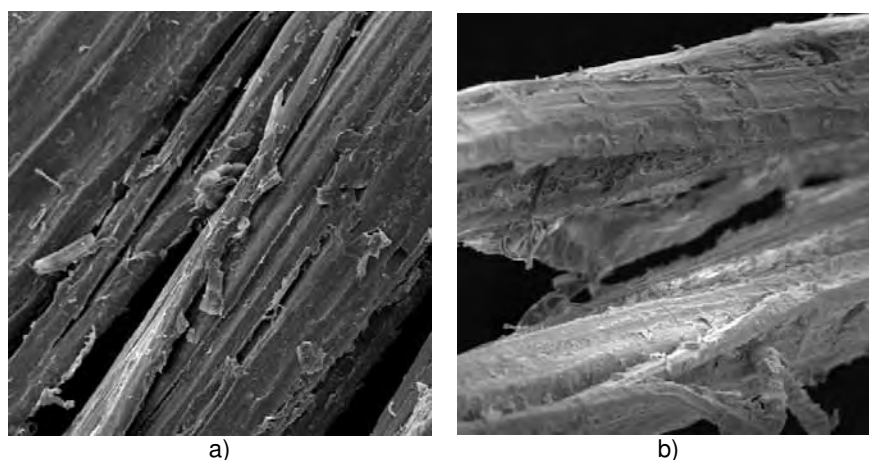


Figura 5.21 – Delaminação entre as microfibrilas das fibras de sisal.
a) amostras não-tratadas (500x) e b) amostras tratadas por três horas (500x).

4.5.1.2 Fibra de vidro

A Tabela 5.6 exhibe os valores do limite de resistência à tração, seu respectivo alongamento e comprimento inicial das amostras.

Tabela 5.6 – Valores dos ensaios em tração da fibra de vidro

Amostra	Limite de resistência à tração (MPa)	Alongamento no limite de resistência à tração (%)	Comprimento inicial (mm)
1	162,9	1,4	251,2
2	143,0	1,3	252,3
3	148,5	1,5	252,2
4	147,1	1,3	251,7
5	144,3	1,4	254,3
Média	149,2	1,4	252,3
Desvio-padrão	8,0	0,1	1,2
Coefficiente de Variação (%)	5,34	8,03	0,48

O valor médio do limite de resistência à tração para o tecido com fibras de vidro é de aproximadamente 149 MPa, enquanto que o alongamento é de 1,4%.

Os valores dos limites de resistência à tração variam entre 143,0 MPa a 162,9 MPa, enquanto que os alongamentos são de 1,3 a 1,5%.

Os resultados mostram precisão nos valores das resistências à tração e no alongamento, pois apresentou baixa dispersão entre si, o que pode ser confirmado pelo coeficiente de variação.

Durante os ensaios foi observado o estiramento das fibras longitudinais, causando grandes deslocamentos até a ruptura. A Figura 5.22 ilustra o comportamento do corpo-de-prova durante e após o ensaio.



Figura 5.22 – Comportamento do tecido com fibras de vidro no ensaio de tração

5.4.2 Resinas

5.4.2.1 Poliuretano à base de óleo de mamona

A Tabela 5.7 exibe os valores do limite de resistência à tração, seu alongamento na carga máxima e na ruptura e o comprimento inicial das seis amostras ensaiadas.

O valor médio do limite de resistência à tração da PU 2:1 é de 2,5 MPa, enquanto que os alongamentos médios na carga máxima e na ruptura são de 29,4% e 31,2%.

Tabela 5.7 – Valores dos ensaios em tração da resina PU 2:1

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na carga máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)	Comprimento inicial (mm)
1	2,0	32,0	38,2	166,0
2	1,9	31,2	32,3	167,0
3	2,9	29,2	29,9	166,5
4	2,8	29,1	29,8	165,5
5	2,8	29,5	30,2	167,0
6	2,6	25,5	26,6	166,0
Média	2,5	29,4	31,2	166,3
Desvio-padrão	0,45	2,2	3,9	0,61
Coeficiente de Variação (%)	17,8	7,62	12,4	0,36

Os valores dos limites de resistência à tração variam entre 1,9 MPa a 2,9 MPa, enquanto que os alongamentos na carga máxima e na ruptura são de 25,5% a 32,0% e entre 26,6% a 38,2%.

A resina PU apresenta grande alongamento até a ruptura, conforme mostra a Tabela 5.7, caracterizando um comportamento dúctil.

Os baixos valores de resistência encontrados são consequência do grande número de vazios formados durante o processo de cura, Figura 5.23a, pois atuaram como concentradores de tensões. Esses vazios foram gerados por meio do aprisionamento de gases voláteis durante sua polimerização, Figura 5.23b.

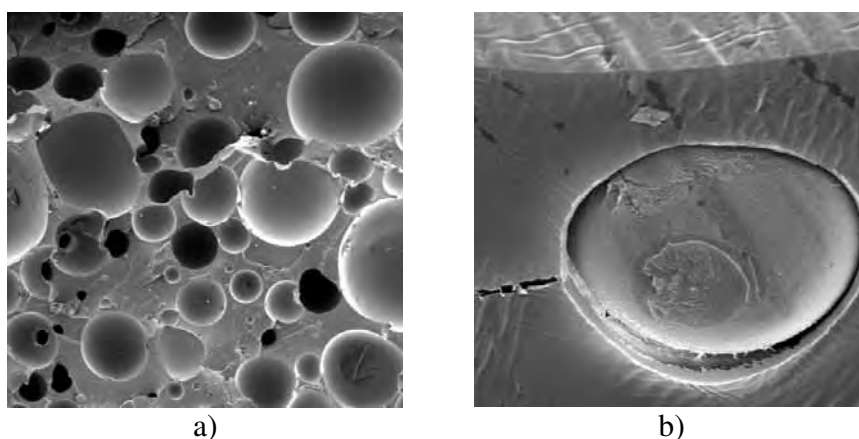


Figura 5.23 – MEV da superfície da resina PU 2:1, amostra 6: a) presença de vazios (50x), b) concentrador de tensão (5000x).

Devido a grande diferença entre os valores da resistência entre as amostras 1 e 3, a microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas amostras 1, 3 e 5 para verificar a influência das bolhas (Figuras 5.24).

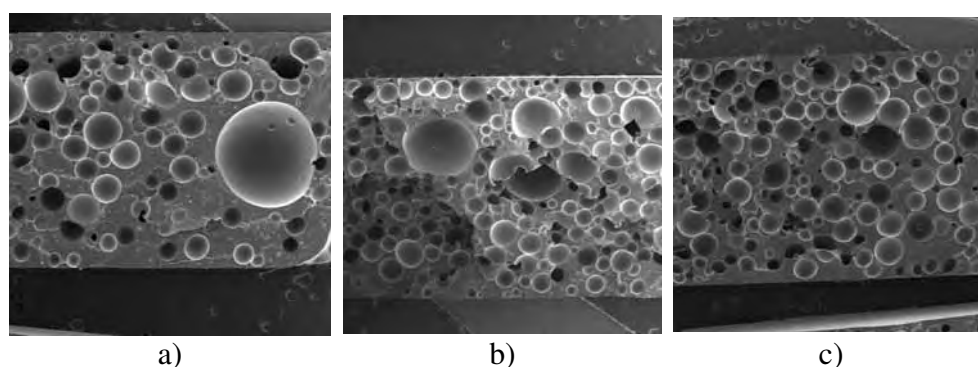


Figura 5.24 – MEV da superfície de fratura da resina PU 2:1: a) amostra 1 (15x), b) amostra 5 (15x) e c) amostra 3 (15x).

Observando a Figura 5.24, constata-se dois parâmetros envolvidos: o tamanho e a quantidade das bolhas. Comparando a Figura 5.24a da amostra 1, que apresentou a menor resistência à tração de 2,0 MPa, com a Figura 5.24c da amostra 3, que apresentou a maior resistência à tração de 2,9 MPa, conclui-se que a maior resistência está correlacionada a uniformidade entre os tamanhos dos vazios e não à quantidade de vazios presentes nas amostras.

Portanto, a presença de vazios apresenta grande influência na resistência à tração, uma vez que quanto maior o tamanho do vazio, menor a resistência da resina. Porém, o aumento do tamanho dos vazios tem pouca influência no alongamento, o que pode ser confirmado pelos valores apresentados para as amostras 3 e 5, Tabela 5.7.

A superfície da fratura da resina pode ser visualizada na Figura 5.25.

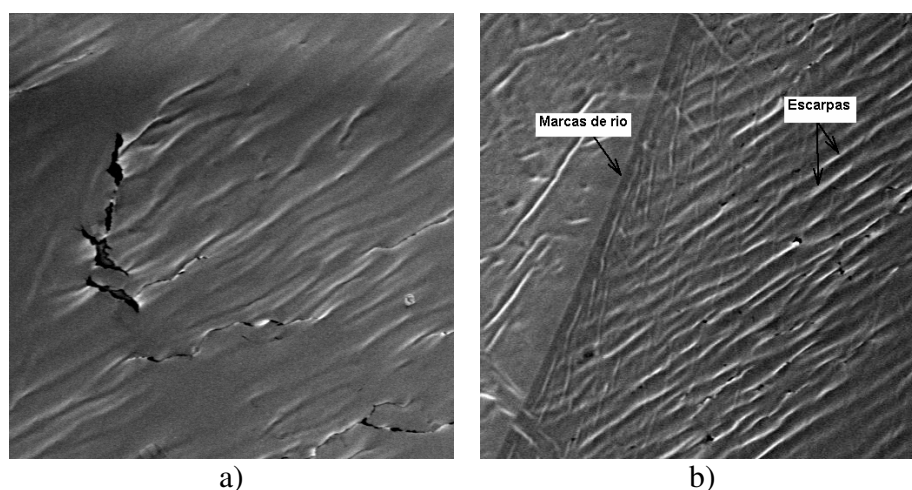


Figura 5.25 – MEV da superfície da fratura da PU 2:1 (5000x), amostra 6.

Observando a Figura 5.25 constata-se a presença de marcas de rio, indicando a direção da propagação da trinca, e escarpas representando o desvio de plano.

5.4.2.2 Fenol-resorcinol-formaldeído

A Tabela 5.8 exibe os valores do limite de resistência à tração, seu alongamento na carga máxima e na ruptura e o comprimento inicial das seis amostras ensaiadas.

Tabela 5.8 – Valores dos ensaios em tração da resina fenólica

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na carga máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)	Comprimento inicial (mm)
1	4,0	0,10	0,22	148,0
2	7,6	0,22	0,22	148,0
3	6,8	0,19	0,19	145,0
4	3,9	0,12	0,13	150,0
5	4,0	0,10	0,11	148,0
6	3,3	0,08	0,10	149,5
Média	4,9	0,14	0,16	148,1
Desvio-padrão	1,8	0,06	0,05	1,7
Coeficiente de Variação (%)	36,5	41,3	34,0	1,18

O valor médio do limite de resistência à tração da resina fenólica é 4,9 MPa, enquanto que os alongamentos médios na carga máxima e na ruptura foram de 0,14% e 0,16%.

Os valores das resistências à tração variaram entre 3,3 MPa a 7,6 MPa, enquanto que os alongamentos na carga máxima e na ruptura foram de 0,08% a 0,22% e entre 0,10% a 0,22%.

A resina fenólica apresentou pouco alongamento até a ruptura, conforme mostra a Tabela 5.8, caracterizando o comportamento de uma fratura frágil.

A análise fractográfica da amostra 5, Figura 5.26, mostra a presença, por toda a superfície, de trincas formadas a partir de impurezas e descontinuidades, como microvazios ou bolhas.

Observa-se que a resina apresentou morfologia de fratura frágil, com ausência de deformação plástica.

Segundo Paiva, Trindade e Frollini (1999), a presença de microvazios na resina curada, acima de 20% do volume do material, é responsável por diminuir a resistência da resina. Os microvazios são formados quando a massa molar aumenta, pois os resíduos de água presentes na resina e a água que pode ser produzida durante a reação de cura se tornam insolúveis na resina curada, se separando e evaporando logo em seguida.

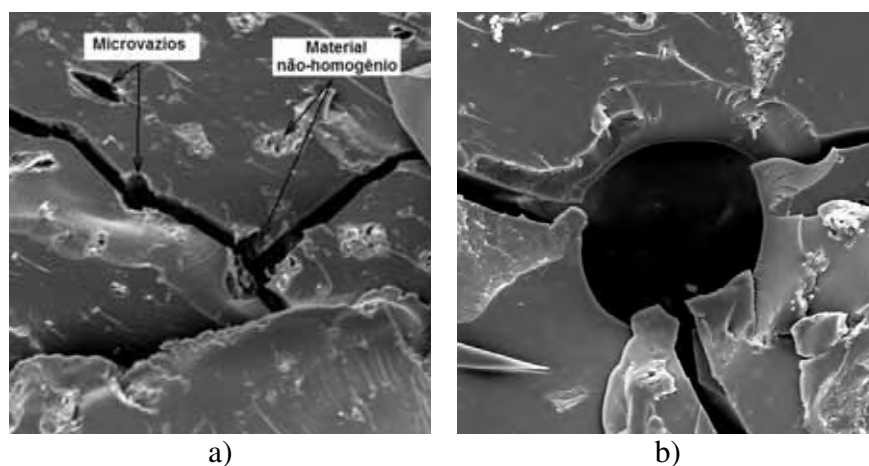


Figura 5.26 – MEV da superfície de fratura da resina fenólica, amostra 5: a) trincas percorrendo material não-homogêneo e microvazios (500x) e b) microvazio e trincas (1000x)

5.4.3 Laminados

5.4.3.1 Resina poliuretana reforçada por fibras de sisal

As Tabelas 5.9 e 5.10 exibem os valores do limite de resistência à tração e seu alongamento na carga máxima e na ruptura das amostras confeccionadas com fibras úmidas de sisal com teor de umidade igual a 17,3% e secas por 72 horas em estufa com teor de umidade igual a 4,08%, respectivamente.

Tabela 5.9 – Valores dos ensaios em tração do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra úmida de sisal com teor de umidade igual a 17,3%

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na tensão máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)
1	15,8	7,5	12,3
2	17,8	7,9	8,4
3	15,3	7,8	13,6
4	20,7	8,1	8,9
5	15,6	8,4	11,2
6	17,1	8,6	13,2
Média	17,0	8,0	11,3
Desvio-padrão	2,0	0,4	2,2
Coeficiente de Variação (%)	11,9	4,82	19,3

O valor médio do limite de resistência à tração do laminado de poliuretana/sisal úmido é de 17,0 MPa, enquanto que os valores médios dos alongamentos na carga máxima e na ruptura são de 8,05% e 11,3%, respectivamente.

Os valores dos limites de resistência à tração variam entre 15,3 MPa a 20,7 MPa, enquanto que os alongamentos na carga máxima e na ruptura são de 7,54% a 8,60% e entre 8,44% a 13,6%, respectivamente.

O laminado de poliuretana/sisal úmido apresenta alongamento superior a 11% até a ruptura, conforme mostra a Tabela 5.9, caracterizando um comportamento dúctil.

Analizando o valor de resistência encontrado para a resina poliuretana, Tabela 5.7, verifica-se um aumento de 6,5 vezes na resistência com a adição de uma camada de tecido com fibras de sisal úmidas.

A superfície da fratura do laminado de poliuretana/sisal úmido pode ser visualizada na Figura 5.27.

As Figuras 5.27a e 5.27b apresentam grande quantidade de vazios na resina formados durante sua polimerização. Ainda na Figura 5.27b se verifica a presença de **pull-out** no laminado. Observando as superfícies da fibra, Figura 5.27a, constata-se a baixa adesão entre fibra/matriz, sendo confirmada pela Figura 5.27c onde não se verifica a presença de matriz sobre sua superfície.

As fraturas nas pontas das fibras de sisal podem ser visualizadas na Figura 5.28.

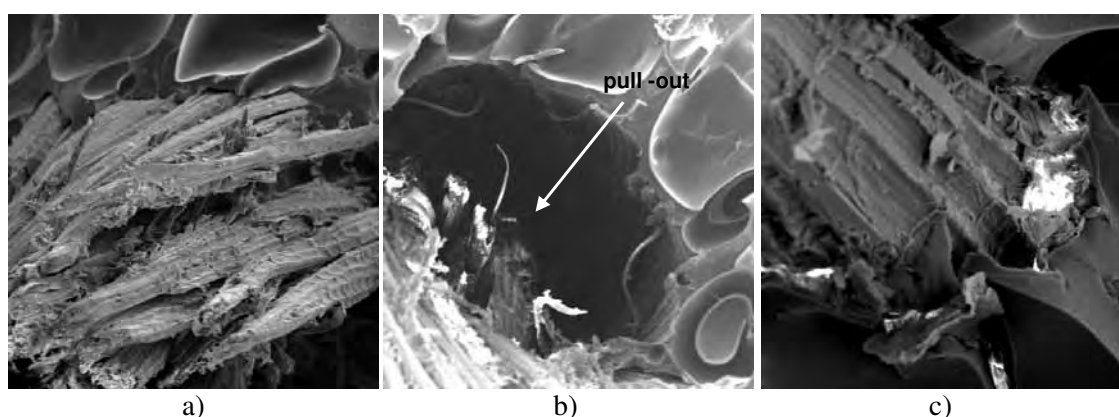


Figura 5.27 – MEV da superfície de fratura do laminado PU/sisal úmido: a) superfície da fibra sem a presença da matriz (100x), b) presença de **pull-out** e de vazios na resina (100x) e c) adesão fibra/matriz (500x).

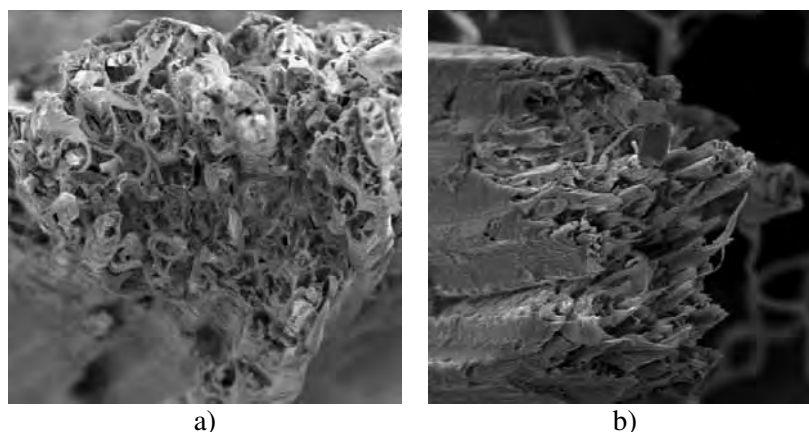


Figura 5.28 – MEV das fraturas nas pontas das fibras de sisal do laminado PU/sisal úmido (1000x).

Tabela 5.10 – Valores dos ensaios em tração do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra de sisal seca em estufa com teor de umidade igual a 4,1%

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na tensão máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)	Comprimento inicial (mm)
1	15,2	6,3	9,1	250,0
2	18,0	6,0	6,8	250,0
3	17,4	6,2	7,8	251,5
4	16,1	6,8	7,3	252,0
5	17,4	5,8	6,6	253,0
6	16,7	6,4	8,4	251,0
7	17,6	5,9	9,9	253,0
Média	16,9	6,2	8,0	251,5
Desvio-padrão	1,0	0,34	1,2	1,3
Coefficiente de Variação (%)	5,86	5,52	15,2	0,50

O valor médio do limite de resistência à tração do laminado de poliuretana/sisal seco é de 16,9 MPa, enquanto que os valores médios dos alongamentos na carga máxima e na ruptura são de 6,20% e 8,00%, respectivamente.

Os valores dos limites de resistência à tração variam entre 15,2 MPa a 18,0 MPa, enquanto que os alongamentos na carga máxima e na ruptura são de 5,79% a 6,77% e entre 6,63% a 9,95%, respectivamente.

O laminado de poliuretana/sisal seco apresenta alongamento superior a 8% até a ruptura, conforme mostra a Tabela 5.10, caracterizando um comportamento dúctil.

Analizando o valor de resistência encontrado para a resina poliuretana, Tabela 5.7, verifica-se um aumento de aproximadamente 6,5 vezes na resistência com a adição de uma camada de tecido com fibras de sisal secas em estufa por no mínimo 72 horas.

A superfície da fratura do laminado de poliuretana/sisal seco pode ser visualizada na Figura 5.29.

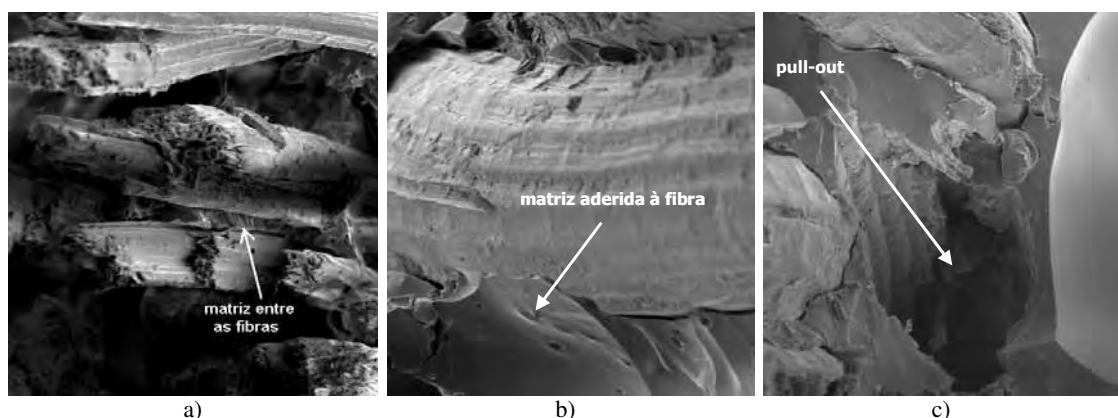


Figura 5.29 – MEV da superfície de fratura do laminado PU/sisal seco: a) presença de matriz entre as fibras (200x), b) adesão fibra/matriz (350x) e c) presença de **pull-out** (350x).

Observando as superfícies da fibra, Figuras 5.29a e 5.29b, constata-se a presença de matriz entre as fibras de sisal secas em estufa, diferente do encontrado para as fibras não-tratadas termicamente, Figuras 5.27a e 5.27c. Devido a este fato, conclui-se que a ausência da umidade nas fibras de sisal favorece a adesão entre a fibra e a resina poliuretana. Porém, as resistências à tração dos laminados com fibras úmidas e secas não apresentaram diferença significativa entre os valores encontrados.

Foi constatada uma diminuição no desvio-padrão com a redução da umidade, sendo esse um fator favorável ao material. Da mesma forma, a redução da umidade na fibra causou a redução no alongamento do laminado, contudo, essa redução se mostra desfavorável para a aplicação do laminado de poliuretana/sisal como reforço em estruturas.

As fraturas nas pontas das fibras de sisal podem ser visualizadas na Figura 5.30.

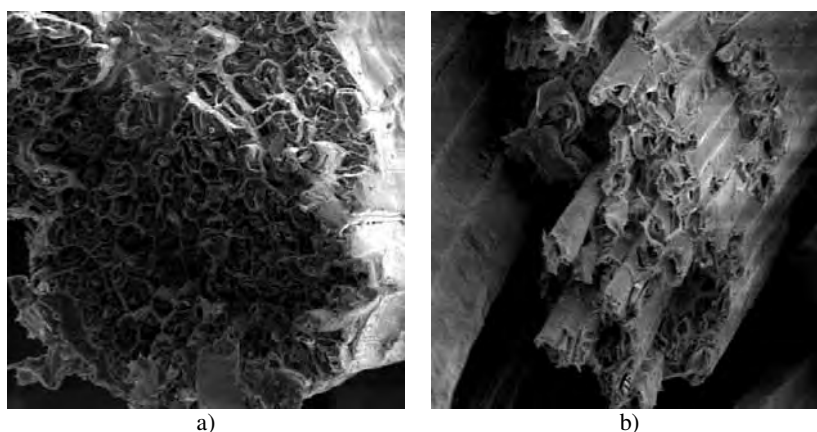


Figura 5.30 – MEV das fraturas nas pontas das fibras de sisal do laminado PU/sisal seco (750x).

5.4.3.2 Resina poliuretana reforçada por fibras de vidro

A Tabela 5.11 exibe os valores do limite de resistência à tração, seu alongamento na carga máxima e na ruptura e o comprimento inicial das cinco amostras ensaiadas.

Tabela 5.11 – Valores dos ensaios em tração do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra de vidro

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na tensão máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)	Comprimento inicial (mm)
1	96,5	2,0	2,0	250,0
2	92,4	1,9	1,9	249,8
3	84,4	1,6	1,6	249,5
4	104,0	2,1	2,2	250,0
5	99,4	2,2	2,2	249,5
Média	95,4	2,0	2,0	249,8
Desvio-padrão	7,4	0,22	0,21	0,25
Coefficiente de Variação (%)	7,80	10,9	10,6	0,10

O valor médio do limite de resistência à tração do laminado PU/vidro é de 95,4 MPa, enquanto que os valores médios dos alongamentos na carga máxima e na ruptura são para ambos 2,0%.

Os valores dos limites de resistência à tração variam entre 84,4 MPa a 104,0 MPa, enquanto que os alongamentos na carga máxima e na ruptura são ambos de 1,6% a 2,2%.

O laminado PU/vidro apresenta pouco alongamento até a ruptura, conforme mostra a Tabela 5.11, caracterizando um comportamento frágil.

Analizando o valor de resistência encontrado para a resina poliuretana, Tabela 5.7, verifica-se um aumento de 38 vezes na resistência com a adição das fibras de vidro.

A superfície da fratura do laminado pode ser visualizada na Figura 5.31.

As Figuras 5.31a e 5.31b apresentam grande quantidade de vazios na resina formados durante sua polimerização. Observando a Figura 5.31c, verifica-se a presença de **pull-out** no laminado.

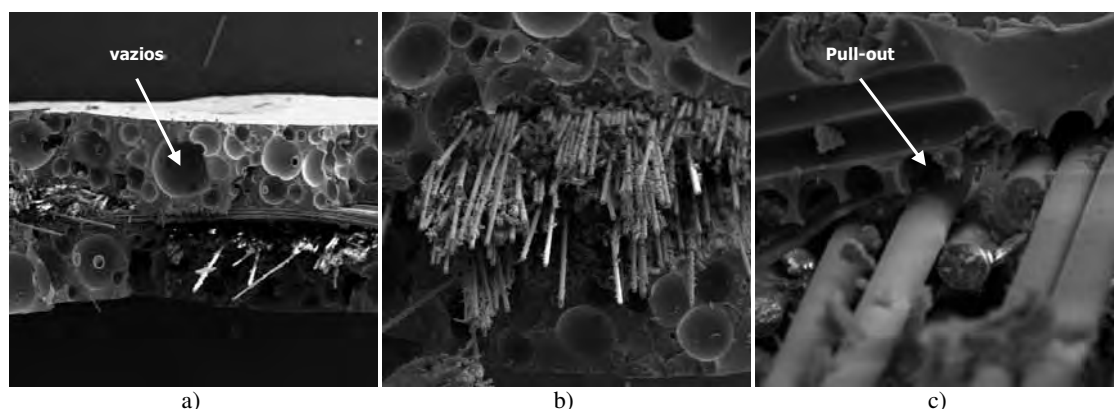


Figura 5.31 – MEV da superfície de fratura do laminado PU/vidro: a) presença de vazios na resina (50x), b) adesão fibra/matriz (100x) e presença de **pull-out** e fratura na fibra (1000x).

A superfície da fibra de vidro fraturada pode ser visualizada na Figura 5.32. Observando as superfícies da fibra, Figura 5.32a, constata-se a baixa adesão entre fibra/matriz, sendo confirmada pela Figura 5.32b que mostra o pouco contato entre a resina com as fibras.

A Figura 5.32c apresenta a ponta da fratura na fibra de vidro com indicação do início e direção de propagação da trinca.

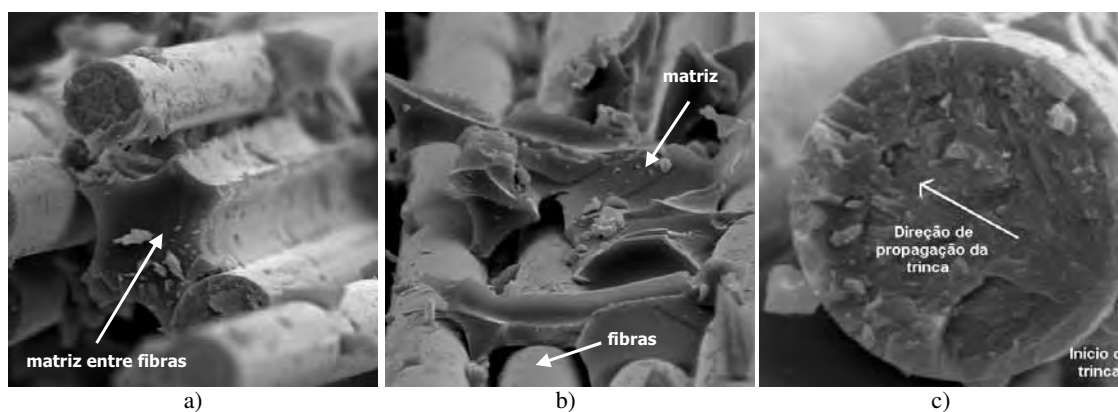


Figura 5.32 – MEV da superfície da fibra de vidro fraturada do laminado PU/vidro: a) adesão entre as fibras (2000x), b) adesão fibra/matriz (2000x) e c) ponta da fratura (7500x).

5.4.3.3 Resina fenólica reforçada por fibras de sisal

As Tabelas 5.12 e 5.13 exibem os valores do limite de resistência à tração, seu alongamento na carga máxima e na ruptura e comprimento inicial das amostras

confeccionadas com fibras úmidas de sisal com teor de umidade igual a 16,54% e secas por 72 horas em estufa com teor de umidade igual a 6,66%, respectivamente.

Tabela 5.12 – Valores dos ensaios em tração do laminado de resina fenólica reforçada com fibra úmida de sisal com teor de umidade igual a 16,54%

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na tensão máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)	Comprimento inicial (mm)
1	25,8	8,43	8,45	251,0
2	21,3	7,29	7,37	250,5
3	26,1	8,07	8,51	250,0
4	26,9	7,95	7,98	251,0
5	24,8	8,03	8,40	247,5
6	28,9	8,34	8,47	249,8
7	23,0	7,49	10,06	249,8
Média	25,2	7,94	8,46	249,9
Desvio-padrão	2,5	0,42	0,82	1,19
Coeficiente de Variação (%)	9,98	5,26	9,65	0,48

O valor médio do limite de resistência à tração do laminado de fenólica/sisal úmido é de 25,2 MPa, enquanto que os valores médios dos alongamentos na carga máxima e na ruptura são de 7,94% e 8,46%, respectivamente.

Os valores dos limites de resistência à tração variam entre 21,3 MPa a 28,9 MPa, enquanto que os alongamentos na carga máxima e na ruptura são de 7,29% a 8,43% e entre 7,37% a 10,06%, respectivamente.

O laminado de fenólica/sisal úmido apresenta alongamento superior a 8% até a ruptura, conforme mostra a Tabela 5.12, caracterizando um comportamento dúctil-frágil.

Analisando o valor de resistência encontrado para a resina fenólica, Tabela 5.8, verifica-se um aumento de aproximadamente 5 vezes na resistência com a adição de uma camada de tecido com fibras de sisal úmidas.

O valor médio do limite de resistência à tração do laminado de fenólica/sisal seco é de 24,9 MPa, enquanto que os valores médios dos alongamentos na carga máxima e na ruptura são de 8,72% e 9,09%, respectivamente.

Tabela 5.13 – Valores dos ensaios em tração do laminado de resina fenólica reforçada com fibra de sisal seca em estufa com teor de umidade igual a 6,66%

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na tensão máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)	Comprimento inicial (mm)
1	23,1	8,03	8,20	251,2
2	24,4	8,63	9,02	249,8
3	23,9	8,64	9,30	247,2
4	26,6	9,43	9,80	250,8
5	25,0	8,95	9,23	248,5
6	26,2	8,62	8,98	250,2
Média	24,9	8,72	9,09	249,6
Desvio-padrão	1,32	0,46	0,52	1,50
Coeficiente de Variação (%)	5,32	5,29	5,75	0,60

Os valores dos limites de resistência à tração variam entre 23,14 MPa a 26,57 MPa, enquanto que os alongamentos na carga máxima e na ruptura são de 8,03% a 9,43% e entre 8,20% a 9,80%, respectivamente.

O laminado de fenólica/sisal seco apresenta alongamento superior a 9% até a ruptura, conforme mostra a Tabela 5.13, caracterizando um comportamento dúctil-frágil.

Analizando o valor de resistência encontrado para a resina fenólica, Tabela 5.8, verifica-se um aumento de aproximadamente 5 vezes na resistência com a adição de uma camada de tecido com fibras de sisal secas em estufa por no mínimo 72 horas.

A superfície da fratura do laminado fenólica/sisal seco pode ser visualizada na Figura 5.33.

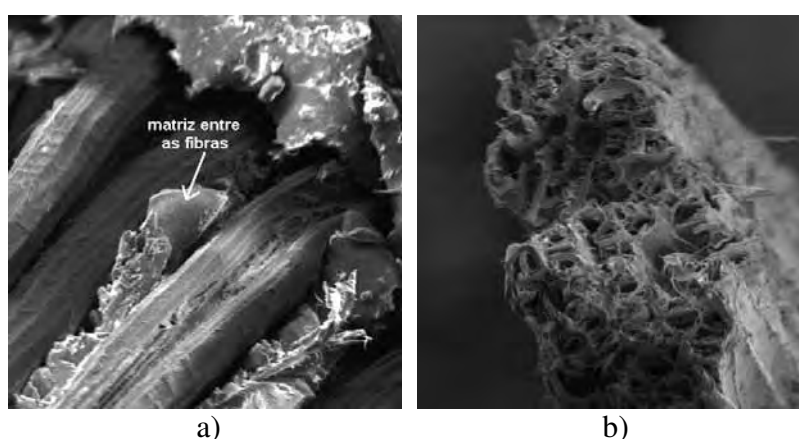


Figura 5.33 – MEV da superfície de fratura do laminado fenólica/sisal seco: a) presença de matriz entre as fibras (200x), b) ponta da fibra de sisal (750x).

Observando as superfícies das fibras, Figura 5.33a, constata-se a presença de matriz entre as fibras de sisal secas em estufa. A Figura 5.33b ilustra a fratura na ponta da fibra de sisal.

Comparando-se as resistências à tração do laminado de resina fenólica reforçado com fibras de sisal úmidas e do laminado reforçado com fibras de sisal secas não se verifica uma diferença significativa entre os valores encontrados que foram de aproximadamente 25 MPa.

As diferenças constatadas com a redução da umidade na fibra foram a redução no valor do desvio-padrão e o aumento no alongamento do laminado, ambos fatores favoráveis para a aplicação do laminado de fenólica/sisal como reforço em estruturas.

Conclui-se, então, que a ausência da umidade nas fibras de sisal favorece a adesão entre a fibra e a resina, sendo indicado o tratamento.

Com relação à introdução das fibras de sisal como reforço a matriz fenólica é importante ressaltar que as amostras dos laminados apresentaram baixos coeficientes de variação tanto para a resistência quanto para o alongamento. Diferente dos altos valores dos coeficientes de variação apresentados para a resina fenólica, que podem ser atribuídos ao processo manual de fabricação. Sendo assim, conclui-se que esses laminados naturais apresentam boa adesão fibra/matriz.

5.4.3.4 Resina fenólica reforçada por fibras de vidro

A Tabela 5.14 exibe os valores do limite de resistência à tração, seu alongamento na carga máxima e na ruptura e o comprimento inicial das seis amostras ensaiadas.

Tabela 5.14 – Valores dos ensaios em tração do laminado de resina fenólica reforçada com fibra de vidro

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na tensão máxima (%)	Alongamento na ruptura (%)	Comprimento inicial (mm)
1	206,0	2,39	2,46	252,0
2	192,9	2,21	2,54	252,0
3	206,2	2,33	2,45	251,0
4	211,1	2,33	2,55	251,5
5	197,2	2,31	2,32	252,0
6	216,0	2,32	2,38	252,0
Média	204,9	2,31	2,45	251,8
Desvio-padrão	8,6	0,06	0,09	0,42
Coeficiente de Variação (%)	4,19	2,42	3,70	0,17

O valor médio do limite de resistência à tração do laminado de fenólica/vidro é de 204,9 MPa, enquanto que os valores médios dos alongamentos na carga máxima e na ruptura são de 2,31% e 2,45%, respectivamente.

Os valores dos limites de resistência à tração variam entre 192,9 MPa a 216,0 MPa, enquanto que os alongamentos na carga máxima e na ruptura são de 2,21% a 2,39% e entre 2,32% a 2,55%, respectivamente.

O laminado de fenólica/vidro apresenta pouco alongamento até a ruptura, conforme mostra a Tabela 5.14, caracterizando um comportamento frágil.

Analizando o valor de resistência encontrado para a resina fenólica, Tabela 5.8, verifica-se um aumento de 42 vezes na resistência com a adição de uma camada de tecido com fibras de vidro.

5.5 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

5.5.1 Resinas

As propriedades mecânicas de resistência à flexão e as dimensões dos corpos-de-prova das resinas poliuretana e fenólica são apresentadas nas Tabelas 5.15 e 5.16, respectivamente.

5.5.1.1 Poliuretana à base de óleo de mamona

Tabela 5.15 – Valores dos ensaios em flexão da resina poliuretana

Amostra	Tensão (MPa) $\times 10^{-1}$	Deslocamento (mm)	Força máxima (N) $\times 10^{-1}$
1	3,8	17,3	6,6
2	4,0	18,9	6,6
3	4,2	18,3	7,9
4	5,0	18,3	9,2
5	5,0	18,8	9,2
6	4,4	18,7	7,9
7	4,9	18,5	7,9
8	5,1	18,6	9,2
Média	4,5	18,4	8,1
Desvio-padrão	0,05	0,51	0,11
Coeficiente de Variação (%)	11,1	2,78	13,6

O valor médio da resistência à flexão da resina poliuretana à base de óleo de mamona é de somente 0,45 MPa, enquanto que, o valor médio do máximo deslocamento foi de 18,4 mm.

Os valores da resistência à flexão variam entre 0,38 MPa a 0,51 MPa, enquanto que o deslocamento na carga máxima foi de 17,3 mm a 18,9 mm.

Foi observado que, os corpos-de-prova da resina poliuretana não apresentaram ruptura na carga máxima.

Como os corpos-de-prova apresentaram baixa resistência à flexão e grande deslocamento sem sofrer ruptura, a resina poliuretana pode ser caracterizada como material dúctil-frágil, comprovando o comportamento encontrado em tração, Tabela 5.7.

5.5.1.2 Fenol-resorcinol-formaldeído

O valor médio da resistência à flexão da resina fenólica é de 8,6 MPa, enquanto que, o valor médio do máximo deslocamento foi de 3,1 mm.

Tabela 5.16 – Valores dos ensaios em flexão da resina fenólica

Amostra	Tensão (MPa)	Deslocamento (mm)	Força máxima (N)
1	9,0	3,1	18,7
2	10,7	3,5	25,1
3	6,9	2,2	15,3
4	11,2	4,2	24,5
5	10,3	3,6	20,5
6	4,6	2,3	9,6
7	7,2	2,5	15,0
Média	8,6	3,0	18,4
Desvio-padrão	2,4	0,74	5,6
Coefficiente de Variação (%)	28,2	24,4	30,2

Os valores da resistência à flexão variam entre 4,6 MPa a 11,2 MPa, enquanto que o deslocamento na carga máxima foi de 2,2 mm a 4,2 mm.

Somente os corpos-de-prova da resina fenólica apresentaram ruptura na carga máxima, Figura 5.34. Como podem ser observadas na Figura 5.34, as trincas partem da borda tracionada em direção ao centro da amostra, comprovando que a fratura ocorreu da região tracionada para a região comprimida.

Como os corpos-de-prova apresentaram pequeno deslocamento antes de sofrer ruptura, a resina fenólica pode ser caracterizada como material frágil, comprovando o comportamento encontrado em tração, Tabela 5.8.

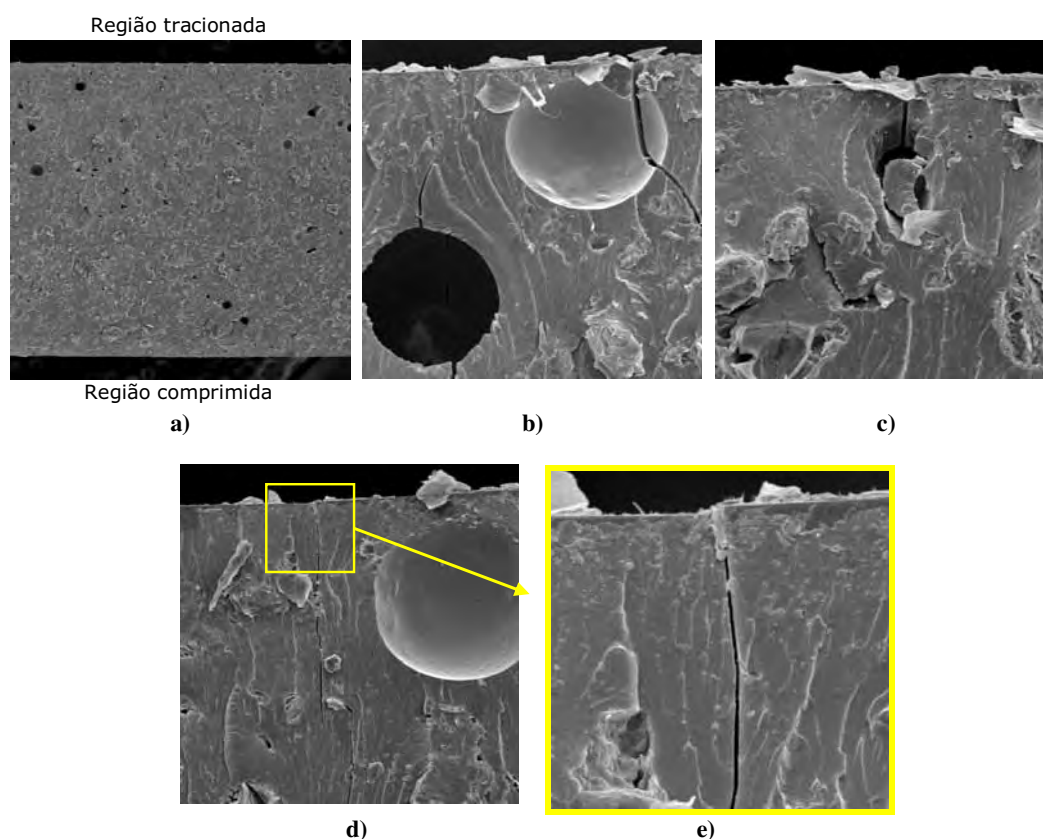


Figura 5.34 – Fractografia da resina fenólica após ensaio de flexão: a) macrografia (35x); b) presença de vazios na matriz (500x); c) presença de impurezas (750x); d) fissura partindo da borda tracionada em direção ao centro da amostra (500x) e e) início da trinca pela borda tracionada (2000x)

5.5.2 Laminados

As propriedades mecânicas de resistência à flexão e as dimensões dos corpos-de-prova dos laminados de matriz fenólica reforçados com fibras de vidro, fibras úmidas de sisal ($h=17,1\%$) e fibras secas de sisal ($h=6\%$) são apresentadas nas Tabelas 5.17, 5.18 e 5.19, respectivamente.

As propriedades mecânicas de resistência à flexão e as dimensões dos corpos-de-prova dos laminados de matriz poliuretana reforçados com fibras de vidro, fibras

úmidas de sisal ($h=17,1\%$) e fibras secas de sisal ($h=6\%$) são apresentadas nas Tabelas 5.20, 5.21 e 5.22, respectivamente.

5.5.2.1 Matriz fenólica reforçada por fibras de vidro

O valor médio da resistência à flexão do laminado de resina fenólica reforçada com fibra de vidro é de 21,8 MPa, enquanto que, o valor médio do máximo deslocamento foi de 7,4 mm.

Tabela 5.17 – Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina fenólica reforçada com fibra de vidro

Amostra	Tensão (MPa)	Deslocamento (mm)	Força máxima (N)
1	16,9	7,3	2,9
2	18,0	7,2	3,0
3	20,2	7,0	2,5
4	21,7	7,2	2,8
5	25,4	7,6	2,4
6	28,5	8,1	2,6
Média	21,8	7,4	2,7
Desvio-padrão	4,45	0,37	0,25
Coeficiente de Variação (%)	20,4	5,08	9,13

Os valores da resistência à flexão variam entre 16,9 MPa a 28,5 MPa, enquanto que o deslocamento na carga máxima foi de 7,0 mm a 8,1 mm.

Foi observado que, os corpos-de-prova do laminado de fenólica/vidro não apresentaram ruptura na carga máxima.

Analisando o valor da resistência à flexão encontrado para a resina fenólica, Tabela 21, verifica-se um aumento de aproximadamente 154% na resistência à flexão com a adição de uma camada de tecido com fibras de vidro.

5.5.2.2 Matriz fenólica reforçada por fibras úmidas de sisal

O valor médio da resistência à flexão do laminado de resina fenólica reforçada com fibra úmida de sisal é de 10,7 MPa, enquanto que, o valor médio do máximo deslocamento foi de 14,0 mm.

Os valores da resistência à flexão variam entre 9,7 MPa a 12,5 MPa, enquanto

que o deslocamento na carga máxima foi de 13,5 mm a 14,4 mm.

Tabela 5.18 – Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina fenólica reforçada com fibra úmida de sisal com teor de umidade igual a 17,1%

Amostra	Tensão (MPa)	Deslocamento (mm)	Força máxima (N)
1	12,5	13,9	12,8
2	11,3	14,4	13,0
3	10,6	14,3	11,6
4	9,7	13,8	11,7
5	9,7	14,2	9,9
6	10,5	13,5	11,8
Média	10,7	14,0	11,8
Desvio-padrão	1,08	0,33	1,12
Coeficiente de Variação (%)	10,2	2,38	9,46

Foi observado que, os corpos-de-prova do laminado de fenólica/sisal úmido não apresentaram ruptura na carga máxima, Figura 5.35.



Figura 5.35 – Ensaio de flexão em 3 pontos no laminado fenólica/sisal úmido:
a) início do ensaio e b) após 6 min de ensaio

Analisando o valor da resistência à flexão encontrado para a resina fenólica, Tabela 5.16, verifica-se um aumento de aproximadamente 24,8% na resistência à flexão com a adição de uma camada de tecido com fibras úmidas de sisal ($h=17,1\%$).

5.5.2.3 Matriz fenólica reforçada por fibras secas de sisal

O valor médio da resistência à flexão do laminado de resina fenólica reforçada com fibra seca de sisal é de 11,2 MPa, enquanto que, o valor médio do máximo deslocamento foi de 17,5 mm.

Tabela 5.19 – Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina fenólica reforçada com fibra de sisal seca em estufa com teor de umidade igual a 6,00%

Amostra	Tensão (MPa)	Deslocamento (mm)	Força máxima (N)
1	9,9	17,4	8,4
2	11,5	17,3	12,4
3	11,1	17,4	12,4
4	11,4	17,1	12,0
5	11,8	17,3	11,2
6	11,2	18,6	10,9
Média	11,2	17,5	11,2
Desvio-padrão	0,68	0,53	1,49
Coefficiente de Variação (%)	6,06	3,02	13,3

Os valores da resistência à flexão variam entre 9,9 MPa a 11,8 MPa, enquanto que o deslocamento na carga máxima foi de 17,1 mm a 18,6 mm.

Foi observado que, os corpos-de-prova do laminado de fenólica/sisal seco não apresentaram ruptura na carga máxima.

Analizando o valor da resistência à flexão encontrado para a resina fenólica, Tabela 5.16, verifica-se um aumento de aproximadamente 30,7% na resistência à flexão com a adição de uma camada de tecido com fibras secas de sisal ($h=6\%$).

Comparando as resistências à flexão do laminado de resina fenólica reforçado com fibras de sisal úmidas e do laminado reforçado com fibras de sisal secas não se verifica uma diferença significativa entre os valores encontrados que foram de aproximadamente 11 MPa.

As diferenças constatadas com a redução da umidade na fibra foram: a redução no valor do desvio-padrão da resistência à flexão e o aumento no alongamento do laminado, ambos fatores favoráveis para a aplicação do laminado de fenólica/sisal como reforço em estruturas.

Conclui-se, então, que a ausência da umidade nas fibras de sisal favorece a adesão entre a fibra e a resina, sendo indicado o tratamento térmico para a fibra de sisal quando utilizada como reforço à matriz fenólica.

5.5.2.4 Matriz poliuretana reforçada por fibras de vidro

O valor médio da resistência à flexão do laminado de resina poliuretana reforçada

com fibra de vidro é de 14,2 MPa, enquanto que, o valor médio do máximo deslocamento foi de 7,3 mm.

Tabela 5.20 – Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra de vidro

Amostra	Tensão (MPa)	Deslocamento (mm)	Força máxima (N)
1	14,7	6,9	2,2
2	14,5	7,5	2,2
3	15,6	7,3	2,1
4	11,9	7,6	2,0
5	17,0	7,2	2,2
6	11,5	7,2	2,2
Média	14,2	7,3	2,2
Desvio-padrão	2,12	0,26	0,11
Coefficiente de Variação (%)	14,9	3,62	5,07

Os valores da resistência à flexão variam entre 11,5 MPa a 17,0 MPa, enquanto que o deslocamento na carga máxima foi de 6,9 mm a 7,6 mm.

Foi observado que, os corpos-de-prova do laminado de poliuretana/vidro não apresentaram ruptura na carga máxima.

Analizando o valor da resistência à flexão encontrado para a resina poliuretana, Tabela 5.15, verifica-se um aumento de aproximadamente 30 vezes na resistência à flexão com a adição de uma camada de tecido com fibras de vidro.

5.5.2.5 Matriz poliuretana reforçada por fibras úmidas de sisal

O valor médio da resistência à flexão do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra úmida de sisal é de 1,60 MPa, enquanto que, o valor médio do máximo deslocamento foi de 17,2 mm.

Os valores da resistência à flexão variam entre 1,33 MPa a 1,84 MPa, enquanto que o deslocamento na carga máxima foi de 16,5 mm a 18,8 mm.

Foi observado que, os corpos-de-prova do laminado de poliuretana/sisal úmido não apresentaram ruptura na carga máxima.

Tabela 5.21 – Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra úmida de sisal com teor de umidade igual a 17,1%

Amostra	Tensão (MPa) $\times 10^{-1}$	Deslocamento (mm)	Força máxima (N)
1	13,3	16,4	2,4
2	16,0	16,6	2,8
3	15,0	17,2	2,8
4	18,4	18,8	3,0
5	15,3	17,2	2,8
6	16,4	16,8	3,0
7	17,2	17,2	3,0
Média	16,0	17,2	2,8
Desvio-padrão	0,16	0,78	0,24
Coefficiente de Variação (%)	10,3	4,54	8,46

Analisando o valor da resistência à flexão encontrado para a resina poliuretana, Tabela 5.15, verifica-se um aumento de aproximadamente 252% na resistência à flexão com a adição de uma camada de tecido com fibras úmidas de sisal ($h=17,1\%$).

5.5.2.6 Matriz poliuretana reforçada por fibras secas de sisal

O valor médio da resistência à flexão do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra seca de sisal é de 3,7 MPa, enquanto que, o valor médio do máximo deslocamento foi de 16,8 mm.

Tabela 5.22 – Valores dos ensaios em flexão do laminado de resina poliuretana reforçada com fibra de sisal seca em estufa com teor de umidade igual a 6,00%

Amostra	Tensão (MPa)	Deslocamento (mm)	Força máxima (N)
1	3,7	16,3	4,6
2	4,0	16,9	4,6
3	3,5	17,3	4,2
4	4,3	16,7	5,4
5	3,5	16,8	4,1
6	3,5	16,4	4,2
7	3,4	17,6	4,0
Média	3,7	16,8	4,4
Desvio-padrão	0,34	0,46	0,49
Coefficiente de Variação (%)	9,26	2,71	11,1

Os valores da resistência à flexão variam entre 3,4 MPa a 4,3 MPa, enquanto que o deslocamento na carga máxima foi de 16,4 mm a 17,6 mm.

Foi observado que, os corpos-de-prova do laminado de poliuretana/sisal seco não apresentaram ruptura na carga máxima.

Analisando-se o valor da resistência à flexão encontrado para a resina poliuretana, Tabela 5.15, verifica-se um aumento de aproximadamente 7 vezes na resistência à flexão com a adição de uma camada de tecido com fibras secas de sisal ($h=6\%$).

Comparando-se as resistências à flexão do laminado de resina poliuretana reforçada com fibras de sisal úmidas e do laminado reforçado com fibras de sisal secas verifica-se uma diferença entre os valores encontrados, que foram o dobro para o reforço com as fibras secas.

Com relação ao deslocamento dos laminados com fibras úmidas e secas não foi encontrada diferença significativa entre os valores, que são por volta de 17 mm.

Foram constatadas diferenças entre os laminados com a redução da umidade da fibra, tais como o aumento no desvio-padrão da resistência à flexão, fatores desfavoráveis. Porém, houve reduções nos valores do coeficiente de variação da resistência à flexão e do deslocamento.

Com base nos resultados experimentais obtidos, conclui-se que a ausência da umidade nas fibras de sisal favorece a adesão entre a fibra e a resina poliuretana, sendo indicado o tratamento térmico para o reforço da matriz quando o laminado for utilizado para reforçar estruturas.

A Figura 5.36 apresenta uma comparação entre as resistências à flexão das resinas e dos laminados. A resistência à flexão encontrada para a matriz poliuretana (Figura 5.36a) e para a matriz fenólica (Figura 5.36b) foram representadas e servem como referência para a análise dos resultados.

Como podem ser observados na Figura 5.36, os valores da resistência à flexão dos laminados foram superiores aos encontrados as suas matrizes, ou seja, a adição do reforço promoveu o aumento da resistência à flexão, diferente do encontrado por Silva (2003).

Assim como o apresentado no ensaio em tração, o melhor desempenho em flexão foi do laminado fenólica/vidro, seguido pelos laminados PU/vidro, fenólica/sisal e PU/sisal, respectivamente;

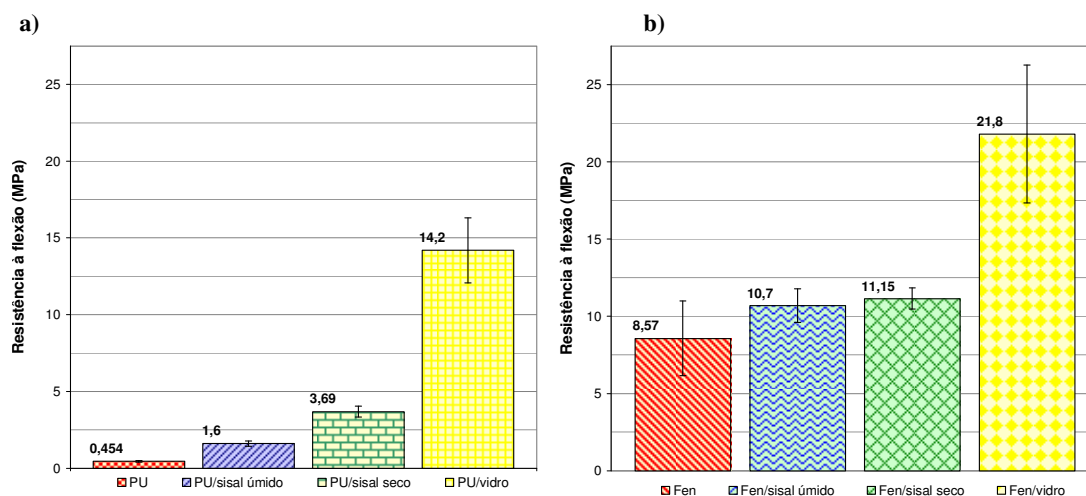


Figura 5.36 – Resistências à flexão: a) resina poliuretana e laminados, b) resina fenólica e laminados

5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

5.6.1 Fibras

Os difratogramas de raios X da fibra de vidro e das fibras de sisal podem ser visualizados na Figura 5.37.

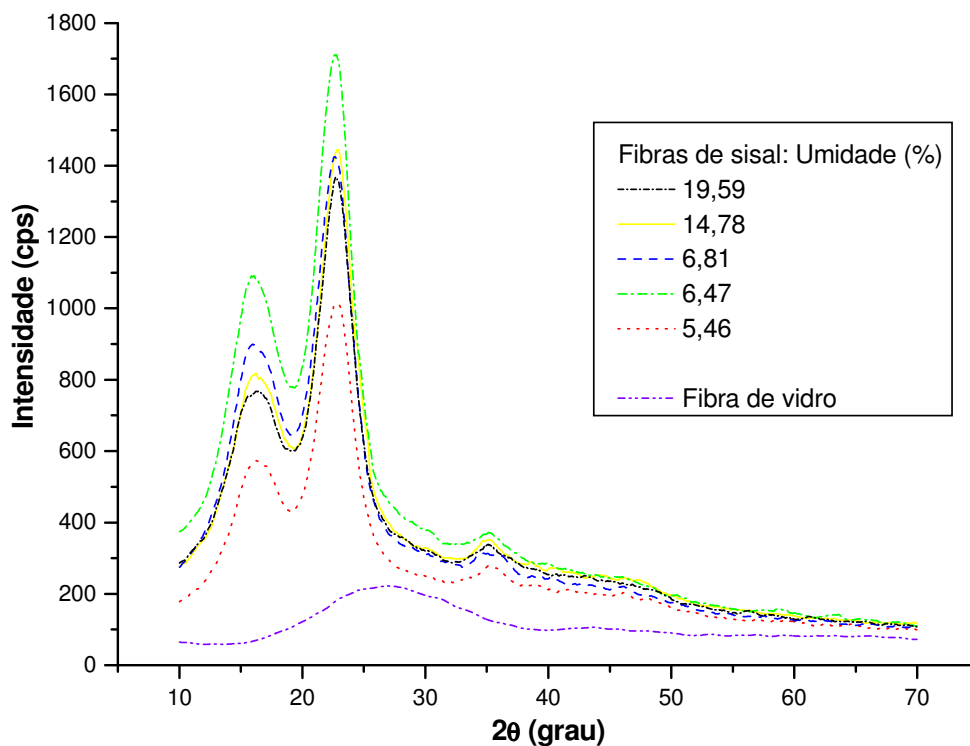


Figura 5.37 – Difratograma da fibra de vidro e das fibras de sisal variando teor de umidade

Os difratogramas das fibras de sisal exibem três picos bem definidos, em média, 16,2°; 22,8° e 35,1° de 2θ , correspondendo aos planos cristalográficos (101), (002) e (040), respectivamente (MWAIKAMBO e ANSELL, 2002).

O difratograma da fibra de vidro, Figura 5.37, exibe uma banda bem definida em 27° de 2θ . A análise comprova que a fibra é um material amorfo, confirmando a caracterização indicada nas literaturas (ASM INTERNATIONAL, 1993; ARVANITOYANNIS et al., 1995).

A partir dos difratogramas e com o uso da Equação 8, calculou-se o índice de cristalinidade em função da variação no teor de umidade das fibras de sisal, Tabela 5.23 e ilustrados na Figura 5.38.

Tabela 5.23 – Índice de cristalinidade das fibras de sisal em função da umidade

Umidade (%)	Índice de cristalinidade (%)
19,6	49,6
14,8	42,6
6,8	39,9
6,5	42,3
5,5	44,0

Observa-se na Tabela 5.23 que o índice de cristalinidade variou com o teor de umidade da fibra de sisal. Os valores da cristalinidade ficaram em torno de 39,9% a 49,6%, evidenciando que a fibra é semicristalina, possuindo em sua composição a celulose que é um material cristalino, além de lignina e hemicelulose caracteristicamente amorfos. O índice de cristalinidade encontrado para o sisal por Mwaikambo e Ansell (2002) e por Rong et al. (2001) foram de 70,9% e 62,8%, respectivamente.

Analisando-se a Figura 5.38, constata-se que com a diminuição inicial no teor de umidade, houve redução no índice de cristalinidade do sisal, caracterizando a diminuição na organização dos cristalitos. Porém, com um teor de umidade inferior a 6,5%, o índice de cristalinidade começa a apresentar um aumento no índice de cristalinidade, ou seja, inicia uma recuperação promovendo ordem no empacotamento dos cristalitos (MWAIKAMBO e ANSELL, 2002).

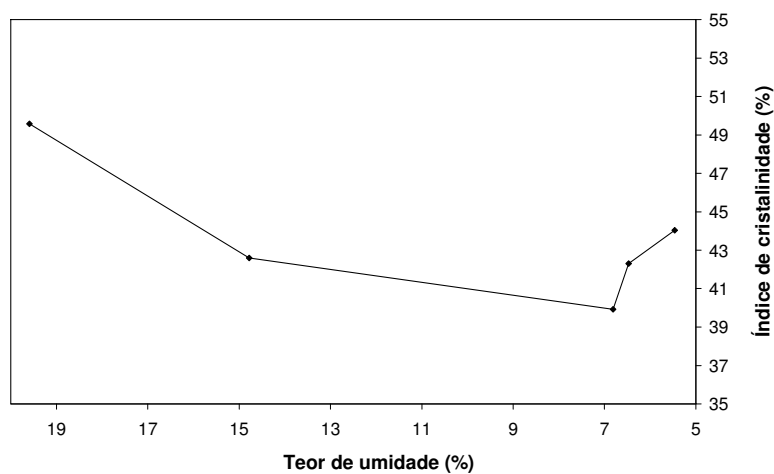


Figura 5.38 – Gráfico do teor de umidade *versus* índice de cristalinidade das fibras de sisal

5.6.2 Resinas

A Figura 5.39 mostra os difratogramas das resinas fenólica e poliuretana à base de óleo de mamona, proporção 2:1, respectivamente.

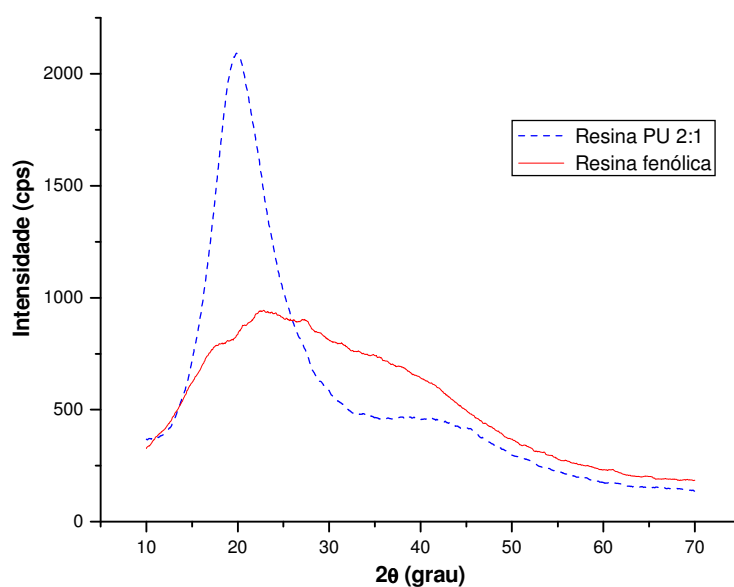


Figura 5.39 – Difratogramas por raios X das resinas fenólica e PU à base de óleo de mamona 2:1 (poliol/isocianato)

O difratograma da resina poliuretana mostra dois picos com bases largas e difusos a 19,9° e a 41,5°, sugerindo um estado desordenado e indicando a natureza

amorfa da PU, também demonstrado por Zhou et al. (2003).

Com relação a resina fenólica, o difratograma mostra somente um pico de base larga, máximo em $22,8^\circ$ de 2θ , indicando que este material é amorfo.

5.6.3 Laminados

As Figuras 5.40, 5.41, 5.42 e 5.43 mostram os difratogramas dos laminados PU/vidro, PU/sisal, fenólica/vidro e fenólica/sisal, respectivamente.

A partir do difratograma e com o uso da Equação 8, calculou-se o índice de cristalinidade para o laminado de fenólica/sisal, pois o laminado poliuretano/sisal não apresentou os dois picos que representam o material amorfo e cristalino.

O índice de cristalinidade para o laminado fenólica/sisal é igual a 29,50%, sendo que a redução desse índice se deve à adição da resina, material amorfo.

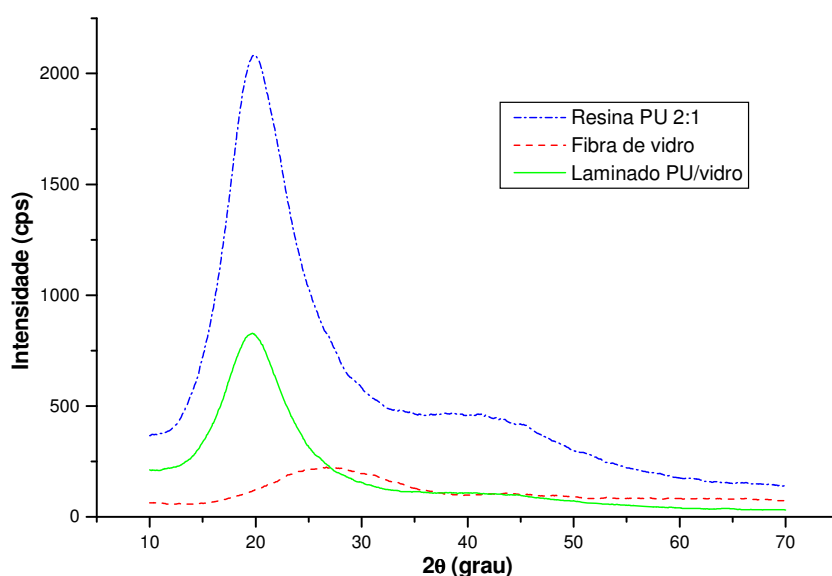


Figura 5.40 – Difratogramas por raios X da resina PU 2:1, fibra de vidro e laminado de PU/vidro

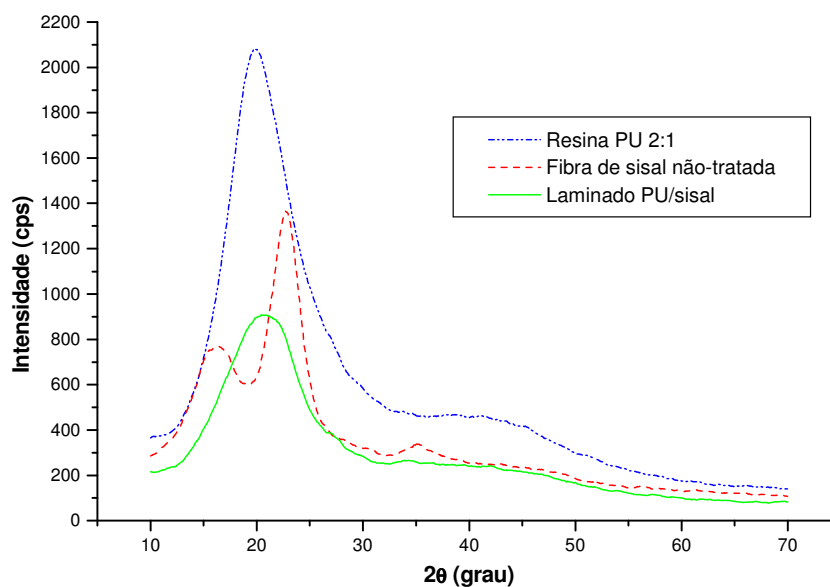


Figura 5.41 – Difratogramas por raios X da resina PU 2:1, fibra de sisal e laminado de PU/sisal

Os difratogramas dos laminados PU/vidro e PU/sisal, Figuras 5.40 e 5.41, exibem um pico bem definido, por volta de $19,7^\circ$ e $20,4^\circ$, respectivamente e outro pico difuso a $38,6^\circ$ e $38,7^\circ$, respectivamente. Os picos apresentaram os valores máximos de intensidade próximo aos ângulos apresentados pela resina poliuretana.

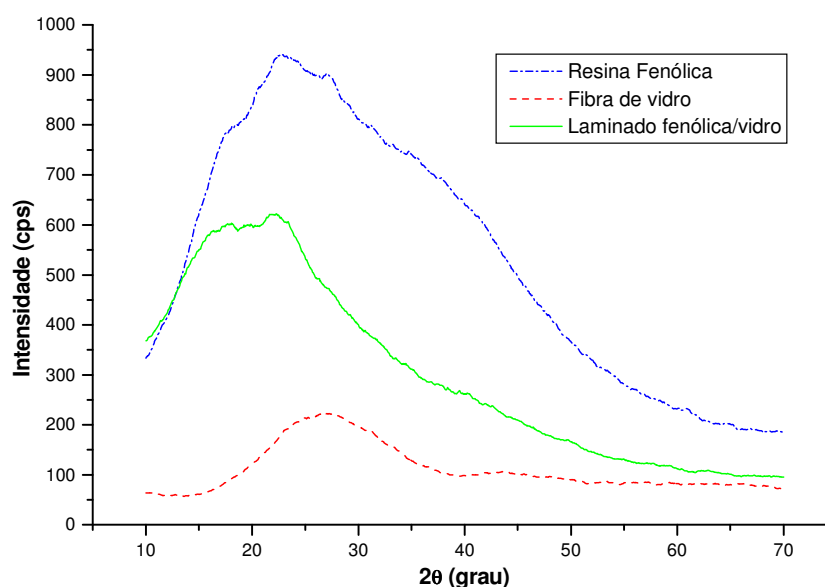


Figura 5.42 – Difratogramas por raios X da resina fenólica, fibra de vidro e laminado de fenólica/vidro

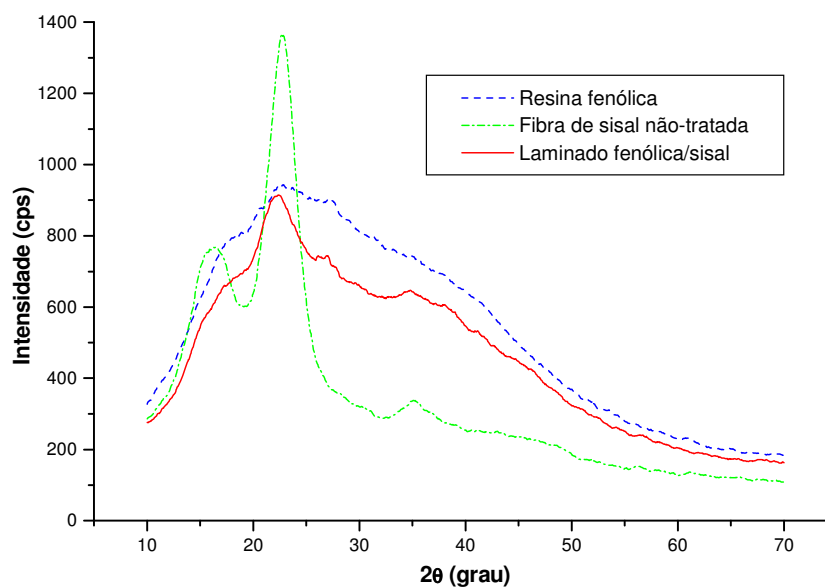


Figura 5.43 – Difratomogramas por raios X da resina fenólica, fibra de sisal e laminado de fenólica/sisal

Os difratogramas dos laminados fenólica/vidro e fenólica/sisal, Figuras 5.42 e 5.43, exibem um pico de base larga, máximo em 22,3° e 22,4° de 2θ , respectivamente, indicando que o material é semi-cristalino.

Baseado nos difratogramas apresentados, nota-se que as curvas dos laminados se assemelham às curvas apresentadas para as respectivas resinas puras, uma vez que a presença da matriz exerce grande influência na cristalinidade do laminado.

6 CONCLUSÕES

1. A partir dos estudos de proporção poliol:isocianato concluiu-se que a melhor proporção entre os reagentes da PU é a de 2:1, indicada pelo fabricante;
2. O estudo cinético de cura da resina poliuretana mostrou que a reação é exotérmica, indicada pela negativa do valor de entalpia. O valor da energia de ativação é de 38,6 kJ/mol, caracterizando rápida velocidade de reação;
3. Para a poliuretana foram realizadas três isotermas: a 40°C, 60°C e 80°C e foram obtidos os tempos de cura de 100 min, 60 min e 40 min, respectivamente;
4. As resinas PU e fenólica e a fibra de sisal podem ser indicadas para aplicações em que a temperatura local não exceda 220°C, 215°C e 160°C, respectivamente;
5. A resistência à tração na carga máxima da matriz poliuretana foi 2,5 MPa com um alongamento correspondente a 29%, caracterizando comportamento dúctil;
6. A fibra de sisal apresenta-se como material semicristalino, com resistência à tração máxima de 24 MPa;
7. O tratamento térmico nas fibras de sisal diminui a resistência à tração e o alongamento na carga máxima, sendo que a utilização da estufa é de suma importância na preparação das amostras com fibras de sisal;
8. A reação de polimerização da resina fenólica é exotérmica. O material apresenta-se como frágil e amorfo, sendo constatada heterogeneidade através da microscopia eletrônica de varredura. Apresenta resistência à tração máxima de 4,9 MPa e alongamento de 0,13%. Ao final da cura foi observada uma grande retração volumétrica;
9. O laminado fenólica/vidro apresentou maior estabilidade térmica, seguido pelos laminados PU/vidro, fenólica/sisal e PU/sisal, respectivamente;
10. O tratamento térmico, nas fibras de sisal do laminado com resina poliuretana, não foi favorável à aplicação do material como reforço estrutural, quando levado em consideração seu comportamento em tração. Porém, o tratamento térmico se mostrou favorável para a aplicação do laminado quando solicitado em flexão;

11. É indicado o tratamento térmico para as fibras de sisal dos laminados com resina fenólica, pois além de reduzir o valor do desvio-padrão na resistência à tração, aumenta o alongamento do laminado, quando consideramos seu comportamento em tração;
12. O tratamento térmico nas fibras de sisal que reforçam a matriz fenólica também é indicado, pois aumenta sua rigidez;
13. O laminado fenólica/vidro apresentou a maior resistência à tração, seguido pelos laminados PU/vidro, fenólica/sisal e PU/sisal, respectivamente;
14. O laminado fenólica/vidro apresentou a maior rigidez, seguido pelos laminados PU/vidro, fenólica/sisal e PU/sisal, respectivamente;
15. A utilização dos laminados como reforço em estruturas de madeira se mostra viável, uma vez que apresentaram resistências consideráveis ao seu uso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAFAS – Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas. **Fibras Manufaturadas**. 2007. Disponível em: <<http://www.abrafas.org.br/fibras/manufaturadas.html>>. Acesso em: 5 fev. 2007.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C. de; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química orgânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1976. 961p.

ALBA adesivos, 2006. Site da empresa que apresenta seus produtos, tais como colas, adesivos e selantes. Disponível em: <<http://www.albaadesivos.com.br>>. Acesso em: 06 mar. 2006.

APEX Brasil, Agência de Promoção de Exportadores e Investimentos, 2006. **Sisal vive novo boom**. Disponível em: <http://www.apexbrasil.com.br/noticia_detalhe.aspx?idnot=265>. Acesso em: 31 out. 2006.

ARAUJO, Luis Carlos Ribeiro de. **Caracterização química, térmica e mecânica de poliuretanas elastoméricas baseadas em materiais oleoquímicos**. 1992. 105f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

ARVANITOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; YAMAMOTO, N.; BLANSHARD, J. M. V. Composites of novel biodegradable copolyamides based on adipic acid, 1,6-hexane diamine and L-proline with short E-glass fibres: 1. Preparation and properties. **Polymer**, Great Britain, v.36, n.3, p.493-503, 1995.

ASM INTERNATIONAL. **Engineered Materials Handbook: Composites**. 4th ed. United States of America: ASM, 1993. v.1, 983p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3039**: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. United States of America, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5023**: Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Three-Point Bending). United States of America, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 578**: Standard Specification for Glass Fiber Strands. United States of America, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. United States of America, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790**: Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. United States of America, 2003.

BIODIESEL, Portal do. **Produção Mundial de Mamona**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/mamona/producao-mundial-mamona.htm>>. Acesso em: 14 mar. 2006.

BISMARCK, A.; MOHANTY, A. K.; ARANBERRI-ASKARGORTA, I.; CZAPLA, S.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G.; SPRINGER, J. Surface characterization of natural fibers; surface properties and the water up-take behavior of modified sisal and coir fibers. **Green Chemistry**, vol.3, p.100-107, 2001

BROWN, T. L.; LEMAY JR., H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química, a ciência central**. 9ª edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972p.

CALIL JR, Carlito e CARVALHO, Ricardo F. Resistência a Tração de Tecido de Fibras Sisal: para uso em reforço de estruturas. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E ESTRUTURAS DE MADEIRA, VIII. 2002. Uberlândia – MG. **Anais...** Uberlândia: Universidade Federal de Minas Gerais, 2002. CD-ROM.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. 589 p.

CANEVAROLO JR., S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2003. 448 p.

CARRASCO, Edgar V. Mantilla. **Ligações Estruturais de Madeira por Adesivos**. 1984. 436f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade de São Paulo, São Carlos, 1984.

CARVALHO, Ricardo Fernandes. **Compósitos de fibras de sisal para uso em reforço de estruturas de madeira**. 2005. 133f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/>>. Acesso em: 11 mar. 2006.

CARVALHO, R. F.; CALIL JÚNIOR, C. Resistência a tração de tecido de fibras sisal: para uso em reforço de estruturas. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, IX, 2002, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia, 2002, Cd-rom.

CAVALCANTE, F. S. 2005. **A importância da mamona para a agricultura familiar no estado da Paraíba**. Revista Eletrônica de Ciências. Disponível em: <http://www.cdcc.sc.usp.br/ciencia/artigos/art_27/mamona.html>. Acesso em: 11 dez. 2006.

CIOFFI, Maria Odila Hilário. **Análise do comportamento mecânico do compósito fibra de carbono/resina epoxy exposto a água do mar**. 1996. 189f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 1996.

CIOFFI, M. O. C., VOORWALD, H. J. C. Environmental effect on the mechanical behavior of carbon fiber/epoxy composite. **Journal of the Mechanical Behavior of Materials**, vol.11, p.329-341, 2000.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Estudo da influência do diluente reativo PGE na cinética de cura da resina epóxi utilizada em compósitos estruturais. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.3, p.320-325, jun. 2000.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Influence of aromatic amine hardeners in the cure kinetics of an epoxy resin used in advanced composites. **Materials Research**, São Carlos, v.8, n.1, p.65-70, mar. 2005.

COPABE - Coopérative des Producteurs Artisanaux de Butare. 2004. Sisal Baskets. Disponível em: <<http://www.copabu.co.rw/spbaskets/002.htm>>. Acesso em: 06 nov. 2006.

CRUZ, Isabela Pereira. **Ligações em madeira-resinas sintéticas e fibra de vidro na restauração de peças estruturais**. 2004. 189f. Tese (Doutorado em Arquitetura e Urbanismo – Conservação e Restauro) – Faculdade de Arquitetura, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

CRUZ, Isabela Pereira; OLIVEIRA, Mário Mendonça de; PRESA, Erundino Pousada. Restauração em Edificações Antigas no Centro Histórico de Salvador. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E ESTRUTURAS DE MADEIRA, IX, 2004, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá, 2004. CD-ROM.

DAIMLER Chrysler Brasil. 2006. Disponível em: <http://www.daimlerchrysler.com.br/meio_ambiente/frmfibradesisal.htm>. Acesso em: 06 nov 2006.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2006. **Sisal**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/sisal/index.html>>. Acesso em: 31 out. 2006.

FIORELLI, J. **Utilização de fibras de carbono e de fibras de vidro para reforço de vigas de madeira**. 2002. 168f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002. . Disponível em <<http://www.teses.usp.br/>>. Acesso em: 11 mar. 2005.

FISPq- Ficha de Informação de Segurança do Produto Químico: Cascophen RS 216 M. Alba adesivos, 3p, 30 jan. 2004.

FORTALEZA, Casa. 2006. Site para conhecimento dos produtos da loja. Disponível em: <http://www.casafortaleza.com.br/produtos/modelos_itens.asp?idItem=149>. Acesso em: 06 nov. 2006.

FRANCO, Leandro Augusto Lemos. **Análise fractográfica de compósitos poliméricos estruturais**, 2003. 168f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.

GAY, Daniel; HOA, S. V.; TSAI, S. W. **Composite Materials: Design and Applications**. United States of America: CRC Press, 2002. 531 p.

GOMES, Emílio. 2005. Apresenta fotografias referentes à produção sisaleira. Disponível em: <<http://users.skydome.net/egphotos/sisal.htm>>. Acesso em: 10 jul. 2005.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 2078:** Textile glass -- Yarns -- Designation. 2003.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. 2005. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica.** 15p. Disponível em: <http://www.abratec.com.br/download/nomenclatura_anal_termica.pdf>. Acesso em: 08 out. 2005.

IPHAN, 2005. Disponível em: <<http://www.iphan.gov.br/iphan/iphan.htm>>. Acesso em: 20 jun. 2005.

JACOB, M.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. A study on the moisture sorption characteristics in woven sisal fabric reinforced natural rubber biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.102, p.416-423, 2006a.

JACOB, M.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. Novel Woven Sisal Fabric Reinforced Natural Rubber Composites: Tensile and Swelling Characteristics. **Journal of Composites Materials**, v.40, n.16, p.1471-1485, 2006b.

JAVNI, I.; PETROVIC, Z. S.; GUO, A.; FULLER, R. Thermal Stability of Polyurethanes Base don Vegetable Oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v.77, p.1723-1734. 2000.

JOSEPH, P. V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PILLAI, C. K. S.; PRASAD, V. S.; GROENINCKX, G.; SARKISSOVA, M. The thermal and crystallization studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A**, v.34, p.253-266. 2003.

KAW, Autar K. **Mechanics of Composite Materials.** United States of America: CRC Press, 1997. 329p.

KEHL. 2006. Disponível em: <<http://www.kehl.ind.br/>>. Acesso em: 15 mar. 2006.

KENNY, J. M; PISANIELLO, G.; FARINA, F.; PUZZIELLO, S. Calorimetric analysis of the polymerization reaction of a phenolic resin. **Thermochimica Acta**, v.269/270, p.201-211. 1995.

LEVI NETO, Flaminio; PARDINI, Luiz Cláudio. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 313 p.

LI, Yan; MAI, Yiu-Wing; YE, Lin. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, v.60, p.2037-2055, 2000.

LIU, Yanfang; GAO, Jungang; ZHANG, Rongzhen. Thermal properties and stability of boron-containing phenol-formaldehyde resin formed from paraformaldehyde. **Polymer Degradation and Stability**, v.77, p.495-501, 2002.

LU, Yongshang; TIGHZERT, Lan; DOLE, Patrice; ERRE, Damien. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources. **Polymer**, v.46, p.9863-9870, aug. 2005.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1999. 191 p.

MILANESE, A. C.; BITTENCOURT, R. M. Estruturas de Madeira em Edificações Históricas: Método para realização de Diagnósticos. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, X, 2006, São Pedro. **Anais...** São Pedro, 2006. Cd-rom.

MILANESE, A. C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; BITTENCOURT, R. M. Mechanical Behavior of Sisal Fabric. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON EXPERIMENTAL MECHANICS: EXPERIMENTAL ANALYSIS OF NANO AND ENGINEERING MATERIALS AND STRUCTURES, 13, 2007, Alexandroupolis - Greece. **Anais...** Alexandroupolis, 2007. Cd-rom.

MISHRA, S.; MOHANTY, A. K.; DRZAI, L. T.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G. A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.289, p.955-974, 2004.

MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Interfacial, Dynamic Mechanical, and Thermal Fiber Reinforced Behavior of MAPE Treated Sisal Fiber Reinforced HDPE Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.102, p.3306-3315, 2006.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: iEditora, 2002. 302 p.

MOTHÉ, C; ARAUJO, C. R. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá. **Polímeros**, v.14, n.4, p.274-278, 2004.

MULINARI, D. R.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons dicromato nos compósitos celulose/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Química Nova**, v.29, n.3, p.496-500, jun. 2006.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.84, p.2222-2234, 2002.

NATURAL Area Rugs. 2006. Site para comercialização dos produtos da empresa. Disponível em: <<http://www.naturalarearugs.com/sisal-remnants.php>>. Acesso em: 06 nov. 2006.

NOGUEIRA, Clara Leal. **Obtenção e caracterização de compósitos termoplásticos avançados à base de matrizes de poli(propileno) reforçadas com fibra de carbono**, 2004. 227f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, v.97, n.9, p. 1086 – 1091, jun. 2006.

OWENS-CORNING, 2005. Disponível em: <<http://www.owenscorning.com.br/lineup.asp>>. Acesso em: 13 jun. 2005.

OWENS-CORNING, 2004. Customer Acceptance Standard: Tecido 336 B. N° CAS TC 003. 2p, 19 maio 2004.

PAIVA, J. M. F. de; FROLLINI, E. Unmodified and Modified Surface Sisal Fibers as Reinforcement of Phenolic and Lignophenolic Matrices Composites: Thermal Analyses of Fibers and Composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.291, p.405-417, 2006.

PALMA, Jorge. **Classificação geral das fibras têxteis**. Disponível em: <<http://jorgepalma55.tripod.com/classificacao.html>>. Acesso em: 17 set. 2007.

PFEIL, Walter; PFEIL, Michele. **Estruturas de Madeira**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003. 224p.

PORTAL do Biodiesel, 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/mamona/co-produto-oleo-de-mamona.htm>>.

Acesso em: 14 mar. 2006.

RODRIGUES, J. M. E.; PEREIRA, M. R.; SOUZA, A. G.; CARVALHO, M. L.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C.; FONSECA, J. L. C. DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. **Thermochimica Acta**, v. 427, n.1, p.31-36, 2005.

ROMERO, L. L.; VIEIRA, J. O. W. M.; MARTINS, R. A.; MEDEIROS, L. A. R. **Fibras artificiais e sintéticas**. Relatório setorial. Jun. 1995. Disponível em: <<http://federativo.bndes.gov.br/conhecimento/relato/fibras.pdf>>. Acesso em: 7 mar. 2005.

RONG, Min Zhi; ZHANG, Ming Qiu; LIU, Yuan; YANG, Gui Cheng; ZENG, Han Min. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v.61, p.1437-1447, 2001.

SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review, **Advances in Polymer Technology**, v.18, n.4, p.351-363, 1999.

SANTOS, R. F.; BARROS, M. A. L. **Cultivo da mamona**. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona/importancia.htm>>. Acesso em: 10 mai. 2006.

SILVESTRE FILHO, G. D. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril**. São Carlos, 2001. 192f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/>>. Acesso em: 10 mar. 2005.

SILVA, Flávio de Andrade. **Tenacidade de materiais compósitos não convencionais**. 2004. 234 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/5271_3.PDF?NrOcoSis=13895&CdLinPrg=pt>. Acesso em: 17 set. 2007.

SILVA, Rosana Vilarim da. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. São Carlos, 2003. 157f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003. Disponível em <http://www.teses.usp.br/>>. Acesso em: 11 mar. 2005.

SILVA, R. V.; SPINELLI, D.; BOSE FILHO, W. W.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; TARPANI, J. R. Fracture toughness of natural fibers/castor oil polyurethane composites. **Composites Science and Technology**, v.66, n.10, p.1328-1335, 2006.

SOLOMONS, G; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. v2. 474p.

STUART, Barbara H. **Polymer analysis**. England: John Wiley & Sons Ltda, 2003. 279p.

TITA, Volnei. **Análise dinâmica teórica e experimental de vigas fabricadas a partir de materiais compósitos poliméricos reforçados**. São Carlos, 1999. 155f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003. Disponível em <http://www.teses.usp.br/>>. Acesso em: 11 mar. 2005.

TRÂN, N. B.; VIALLE, J; PHAN, Q. T. Castor oil-based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil – nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. **Polymer**. Great Britain, v.28, n.10, p.2467-2473, 1997.

TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N. E.; SIMON, F.; PANAYIOTOU, C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres.

Composites: Part A, v.36, p.1110-1118, 2005.

VILAR, W., 2006. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br/Cap1/132comerciais.htm>>. Acesso em: 03 mar. 2006.

VORTAL para o arranjo de Sisal na Bahia, 2005. **Panorama do setor de sisal no estado da Bahia**. Governo da Bahia. Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia. Disponível em: <http://www5.prossiga.br/arranjos/vortais/sisal_ba_panorama1.html>. Acesso em: 03 abr. 2005.

WIKIPÉDIA, 2005. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Sisal>>. Acesso em: 03 mai. 2005.

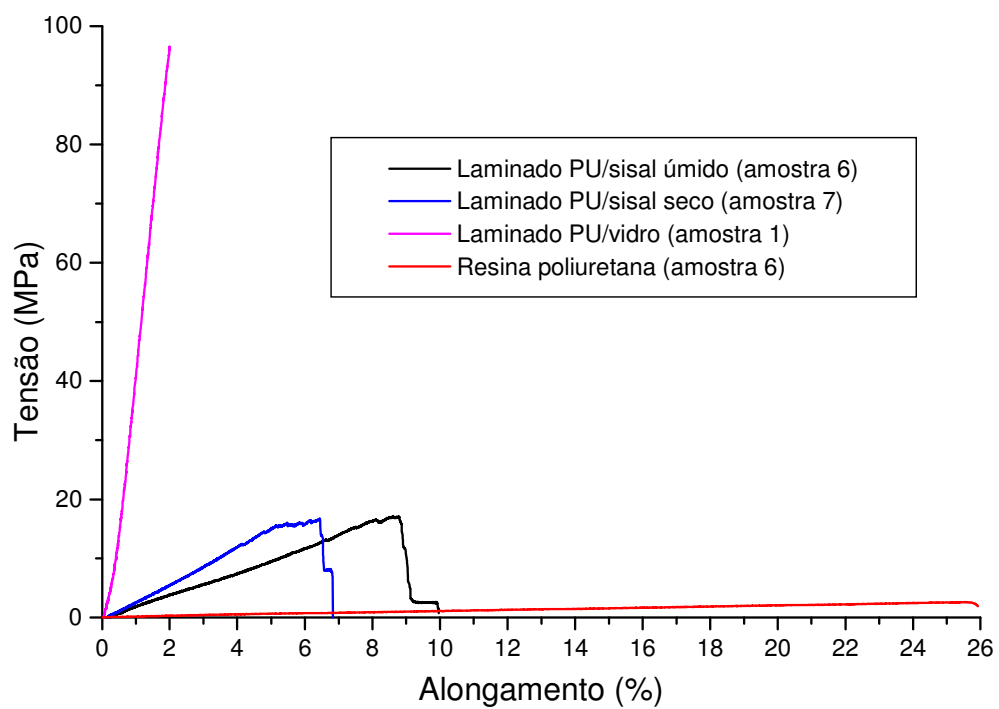
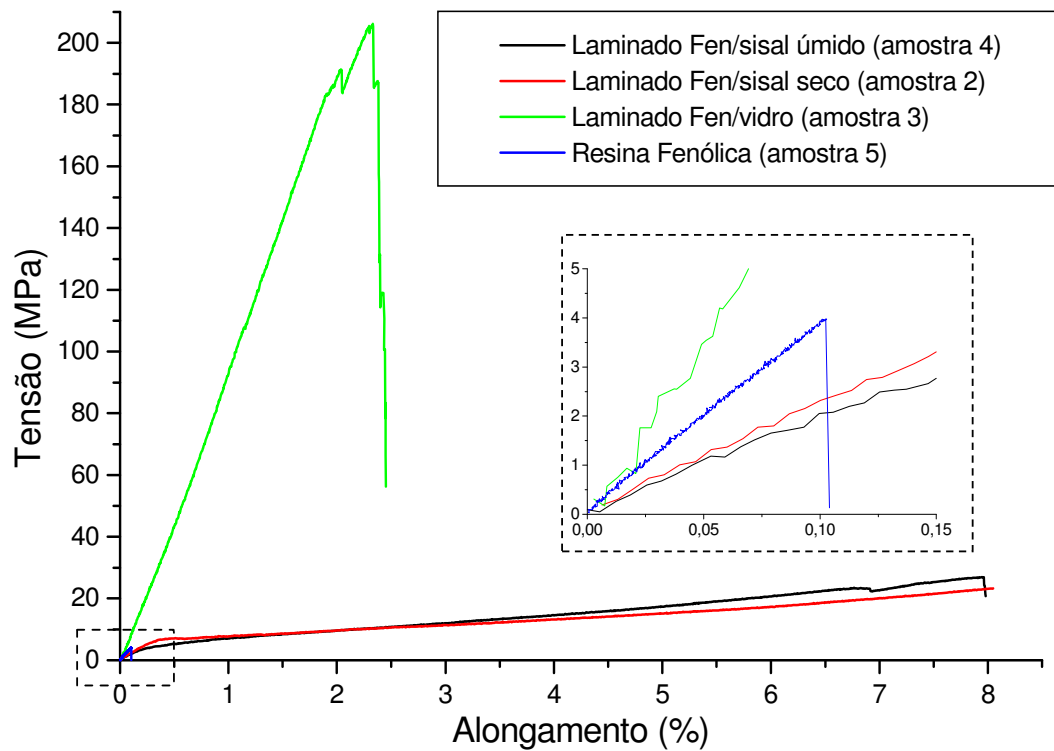
WIKIPEDIA, 2006. The free encyclopedia. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Fiberglass>>. Acesso em: 27 mar. 2006.

YOUSEFI, A.; LAFLEUR, P. G.; GAUVIN, R. Kinetic studies of thermoset cure reactions: a review. **Polymer Composites**, v.18, n.2, p.157-168, apr. 1997.

ZAFEIROPOULOS, N. E.; BAILLIE, C. A.; MATTHEWS, F. L. A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials. **Composites: Part A**, v.32, p.525-543, 2001.

ZHOU, Qi; ZHANG, Lina; ZHANG, Ming; WANG, Bo; WANG, Shaojie. Miscibility, free volume behaviour and properties of blends from cellulose acetate and castor oil-based polyurethane. **Polymer**, v.44, p.1733-1739, 2003.

ANEXO A – Gráficos tensão de tração *versus* alongamento para amostras das resinas fenólica e poliuretana e dos laminados



**ANEXO B – Valores médios de resistência e módulo de deformação longitudinal,
para umidade igual a 12%, de madeiras dicotiledôneas nativas e
de florestamento (NBR7190)**

Nome comum (dicotiledôneas)	Nome científico	$P_{50}(12\%)$ (kg/m ³)	f_c (MPa)	f_t (MPa)	f_m (MPa)	f_v (MPa)	E_v (MPa)
Angelim-araroba	<i>Vouitireopsis araroba</i>	688	50,5	69,2	3,1	7,1	12876
Angelim-ferro	<i>Hymenolobium</i> spp	1170	79,5	117,8	3,7	11,8	20827
Angelim-pedra	<i>Hymenolobium petraeum</i>	694	59,8	75,5	3,5	8,8	12912
Angelim-pedra Verdadeiro	<i>Dinizia excelsa</i>	1170	76,7	104,9	4,8	11,3	16694
Branquillo	<i>Terminalia</i> spp	803	48,1	87,9	3,2	9,8	13481
Cafearara	<i>Andira</i> spp	677	59,1	79,7	3,0	5,9	14098
Canafistula	<i>Cassia ferruginea</i>	871	52,0	84,9	6,2	11,1	14613
Casca Grossa	<i>Vochysia</i> spp	801	56,0	120,2	4,1	8,2	16224
Castelo	<i>Gossypiaspermum pruecox</i>	759	54,8	99,5	7,5	12,8	11105
Catiúba	<i>Qualea parsonsii</i>	1221	83,8	86,2	3,3	11,1	19426
Cedro Amargo	<i>Cedrella odorata</i>	504	39,0	58,1	3,0	6,1	9839
Cedro Doce	<i>Cedrella</i> spp	500	31,5	71,4	3,0	5,6	8058
Champagne	<i>Dipteryx odorata</i>	1090	93,2	133,5	2,9	10,7	23002
Cupiúba	<i>Goupia glabra</i>	838	54,4	62,1	3,3	10,4	13627
E. Alba	<i>Eucalyptus alba</i>	705	47,3	69,4	4,6	9,5	13409
E. Camaldulensis	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	899	48,0	78,1	4,6	9,0	13286
E. Citriodora	<i>Eucalyptus citriodora</i>	999	62,0	123,6	3,9	10,7	18421
E. Cloeziana	<i>Eucalyptus cloeziana</i>	822	51,8	90,8	4,0	10,5	13963
E. Dunnii	<i>Eucalyptus dunnii</i>	690	48,9	139,2	6,9	9,8	18029
E. Grandis	<i>Eucalyptus grandis</i>	640	40,3	70,2	2,6	7,0	12813
E. Maculata	<i>Eucalyptus maculata</i>	931	63,5	115,6	4,1	10,6	18099
E. Maidene	<i>Eucalyptus maidene</i>	924	48,3	83,7	4,8	10,3	14431
E. Microcorys	<i>Eucalyptus microcorys</i>	929	34,9	118,6	4,5	10,3	16782
E. Paniculata	<i>Eucalyptus paniculata</i>	1087	72,7	147,4	4,7	12,4	19881
E. Propinqua	<i>Eucalyptus propinqua</i>	952	51,6	89,1	4,7	9,7	15561
E. Punctata	<i>Eucalyptus punctata</i>	948	78,5	125,6	6,0	12,9	19360
E. Saligna	<i>Eucalyptus saligna</i>	731	46,8	95,5	4,0	8,2	14933
E. Tereticornis	<i>Eucalyptus tereticornis</i>	899	57,7	115,9	4,6	9,7	17198
E. Triantha	<i>Eucalyptus triantha</i>	755	53,9	100,9	2,7	9,2	14617
E. Umbra	<i>Eucalyptus umbra</i>	889	42,7	90,4	3,0	9,4	14577
E. Urophylla	<i>Eucalyptus urophylla</i>	739	46,0	85,1	4,1	8,3	13166
Garapa Roraima	<i>Apuleia leiocarpa</i>	892	78,4	108,0	6,9	11,9	18359
Guaiçara	<i>Luetzelburgia</i> spp	825	71,4	115,6	4,2	12,5	14624
Guaruciá	<i>Peltophorum vogelianum</i>	919	62,4	70,9	5,5	15,3	17212
Ipê	<i>Tabebuia serratifolia</i>	1068	76,0	96,8	3,1	13,1	18011
Jatobá	<i>Hymenaea</i> spp	1074	93,3	157,5	3,2	15,7	23607
Louro-preto	<i>Ocotea</i> spp	684	56,5	111,9	3,3	9,0	14185
Maçaranduba	<i>Manilkara</i> spp	1143	82,9	138,5	5,4	14,9	22733
Mandioqueira	<i>Qualea</i> spp	856	71,4	89,1	2,7	10,6	18971
Oiticica Amarela	<i>Clarisia racemosa</i>	756	69,9	82,5	3,9	10,6	14719