



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MAURO JUNIOR AIRES DE OLIVEIRA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE LAMA VERMELHA COMO CARGA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE POLIÉSTER
INSATURADO REFORÇADO COM FIBRA NATURAL DE CURAUÁ
(*Ananas erectifolius*).**

BELÉM, PARÁ
JUNHO-2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MAURO JUNIOR AIRES DE OLIVEIRA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE LAMA VERMELHA COMO CARGA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE POLIÉSTER
INSATURADO REFORÇADO COM FIBRA NATURAL DE CURAUÁ
(*Ananas erectifolius*).**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Pará, como
requisito necessário para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.**

**Orientador: Prof. Dr. José Antônio da Silva
Souza.**

Belém, Pará

2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Oliveira, Mauro Junior Aires de, 1988-

Efeito da adição de lama vermelha como carga nas propriedades mecânicas de compósitos de poliéster insaturado reforçado com fibra natural de curauá (*ananas erectifolius*). / Mauro Junior Aires de Oliveira. - 2013.

Orientador: José Antônio da Silva Souza;

Coorientador: Emanuel Negrao Macêdo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2013.

1. Poliésteres- propriedades mecânicas. 2. Curauá. 3. Resíduos industriais. I. Título.

CDD 22. ed. 620.118



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MAURO JUNIOR AIRES DE OLIVEIRA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE LAMA VERMELHA COMO CARGA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE POLIÉSTER
INSATURADO REFORÇADO COM FIBRA NATURAL DE CURAUÁ
(*Ananas erectifolius*).**

DATA DA AVALIAÇÃO: 11 / 06 / 2013

CONCEITO: APROVADO

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(PPGEQ-ITEC-UFPA) – ORIENTADOR

Prof^a. Dr^a. Duclerc Fernandes Parra
(CQMA-IPEN- CNEN) – MEMBRO

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza
(PPGEQ-ITEC-UFPA) - MEMBRO

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil
(PPGEQ-ITEC-UFPA) - MEMBRO

DEDICAÇÃO

Dedico este trabalho à minha esposa amada, que esteve comigo durante os momentos mais críticos e ao meu finado pai, que com tanto amor e esperança aguardo para reencontrá-lo no reinado milenar de Nosso Mestre e Redentor Jesus Cristo, o Filho do Deus Vivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Pai Celestial por permitir que eu tenha realizado meu trabalho, me concedendo saúde, proteção e apoio de meus familiares. Agradeço a minha esposa por me apoiar e me dar suporte para eu pudesse concluir este trabalho. Agradeço aos meus amigos Clerys Rodrigues, Jamile Amorim e Osvaldo Pires pelas placas de compósitos que juntos fizemos. Agradeço ao pessoal do IFPA e do CEO-UFPA pelos ensaios de tração realizados em seus laboratórios. Agradeço ao meu amigo Edinaldo Cunha pelos ensinamentos e discussões sobre trabalhos acadêmicos. Agradeço ao Sr. Walter Figueiredo da INPAR Industrial Ltda pelo suporte e financiamento a nossa pesquisa.

EPÍGRAFE

Não devemos perder a fé nos momentos mais difíceis de nossa vida, pois é pela fé que os milagres ocorrem e ter fé é fazer boas obras.

“Então, vendo a mulher que não podia ocultar-se, aproximou-se tremendo e, prostrando-se ante ele, declarou-lhe diante de todo o povo a causa porque lhe havia tocado, e como logo sarara. E ele lhe disse: Tem bom ânimo, filha, a tua fé te salvou; vai em paz” – Lucas 8: 47-48.

“Assim também a fé, se não tiver as obras, é morta por si mesma. Mas dirá alguém: Tu tens a fé e eu tenho as obras; mostra-me a tua fé sem as tuas obras, e eu te mostrarei a minha fé pelas minhas obras.” – Tiago 2:17-18.

“Pois, se não houver fé entre os filhos dos homens, Deus não pode fazer milagres entre eles; portanto ele não apareceu senão depois que tiveram fé.” – Éter 12:12.

RESUMO

Atualmente, devido à necessidade crescente de materiais de bom desempenho mecânico e devido questões ambientais, busca-se cada vez mais a substituição de fibras sintéticas usadas em compósitos (como a fibra de vidro) por fibras naturais. Uma fibra natural que já vem sendo utilizada pela indústria automobilística é a fibra de Curauá (*Ananas erectifolius*) e apresenta excelente resistência à tração. Na expectativa de melhorar certas propriedades dos compósitos e de reduzir a quantidade de resina, e desse modo o custo, busca-se também o uso de cargas incorporadas à matriz dos compósitos. Em trabalhos recentes têm-se estudado a lama vermelha (resíduo da indústria da bauxita) como carga devido sua alta disponibilidade e baixo custo, além de ser uma resíduo potencialmente perigoso para o ambiente. O objetivo desse trabalho foi analisar os efeitos da adição de lama vermelha em compósitos de poliéster reforçados com fibras naturais de Curauá (*Ananas erectifolius*). Os resultados mostraram que a utilização da lama vermelha como carga em proporções volumétricas maiores ou iguais a 20% e fibra de curauá em fração volumétrica de 5% provocou um efeito de reforço significativo.

Palavras-chave: Compósitos, Lama vermelha, *Ananas Erectifolius*, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Nowadays, due to the increasing need for good mechanical performance and due to the environmental issues, researchers have tried to replace synthetic fibers used in composites (such as glass fiber) for natural fibers. A natural fiber that has already been used in the automobile industry is the curaua fiber (*Ananas erectifolius*) which shows excellent tensile strength. Expecting to enhance some properties of the composites and to minimize the usage of resin, and this way minimize costs, it has been researched the utilization of fillers incorporated to composites matrices. In recent papers, it has been studied the utilization of red mud (waste of the bauxite industry) as filler due to the great availability, low cost and for being potentially dangerous to the environment. The objective of this work was to evaluate effects of red mud addition on the mechanical properties of Curaua fiber (*Ananas erectifolius*) reinforced composites. The results showed that the using of red mud as filler in volume fractions equal or higher than 20% and Curaua fiber in volume fraction of 5% was improved significantly the reinforcing effect.

Keywords: Composites, Red Mud, *Ananas erectifolius*, Mechanical Properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fotografia 1	- MEV do compósito de poliéster reforçado com Fibra de Curauá.	14
Fotografia 2	- Estopa de Fibra de Vidro.	18
Fotografia 3	- Fios de Fibra de Vidro.	18
Fotografia 4	- Tecido de Fibra de Vidro.	19
Fotografia 5	- Tear para manta em 2D.	20
Fotografia 6	- Tear para pré-forma em 3D.	21
Fotografia 7	- Processo Hand Lay-up.	23
Fotografia 8	- Processo Spray-up.	24
Fotografia 9	- Processo de Pultrusão.	24
Fotografia 10	- Componentes da resina de poliéster insaturado.	25
Fotografia 11	- Pontos reativos da resina de poliéster insaturado.	25
Fotografia 12	- Mecanismo de cura das resinas de poliéster.	26
Fotografia 13	- Iniciador Peróxido de Etil-Metil Cetona.	28
Fotografia 14	- Lama Vermelha.	32
Fotografia 15	- Representação do Processo Bayer.	32
Fotografia 16	- Planta da Hydro-Alunorte em Barcarena.	33
Fotografia 17	- Curauá-roxo e curauá-branco.	35
Fotografia 18	- Resina de poliéster insaturado	37
Fotografia 19	- Iniciador MEK-P.	37
Fotografia 20	- Acelerador de Cobalto.	38
Fotografia 21	- Lama Vermelha úmida.	38
Fotografia 22	- Fibra de Curauá seca e cardada.	39
Fotografia 23	- Molde metálico para processamento.	40
Fotografia 24	- Serra de Bancada.	42
Fotografia 25	- Máquina de Ensaio Universal KRATOS.	43

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	- Uso mundial da Alumina Calcinada.	31
Gráfico 2	- Densidade de Lama Vermelha.	39
Gráfico 3	- Densidade do Compósito sem Fibra.	46
Gráfico 4	- Densidade do Compósito a 5% v/v de Fibra.	46
Gráfico 5	- Densidade do Compósito a 10% v/v de Fibra.	47
Gráfico 6	- Densidade do Compósito contra Teor de Lama Vermelha.	49
Gráfico 7	- Distribuição de resíduos contra Teor de Lama Vermelha.	51
Gráfico 8	- Distribuição de resíduos contra Teor de Fibra de Curauá.	51
Gráfico 9	- Distribuição de resíduos contra densidade.	52
Gráfico 10	- Teste de Normalidade para Densidade.	52
Gráfico 11	- Módulos de Elasticidade a 0% v/v de Fibra.	53
Gráfico 12	- Módulos de Elasticidade a 5% v/v de Fibra.	56
Gráfico 13	- Módulos de Elasticidade a 10% v/v de Fibra.	57
Gráfico 14	- Módulo a 5% v/v de Fibra randômica modelado.	58
Gráfico 15	- Módulo a 5% v/v de Fibra longitudinal modelado.	58
Gráfico 16	- Teste de Normalidade a 5% v/v de Fibra randômica.	59
Gráfico 17	- Teste de Normalidade a 5% v/v de Fibra longitudinal.	59
Gráfico 18	- Ensaio de DSC com poliéster, fibra e lama vermelha.	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	COMPÓSITOS	17
2.1.1	MÉTODOS DE FABRICAÇÃO	22
2.1.1.1	MATRIZES TERMOFIXAS	22
2.2	RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO	25
2.2.1	INICIADORES	28
2.2.2	ACELERADORES	29
2.2.3	CARGAS	29
2.2.4	PROCESSAMENTO	30
2.3	LAMA VERMELHA	31
2.4	FIBRA DE CURAUÁ	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	MATERIAIS	37
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	43
3.2.1	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	43
3.2.2	ENSAIO DE DENSIDADE	44
3.2.3	ENSAIO DE DSC	44
4	RESULTADOS	45
4.1	DENSIDADE	45
4.2	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	53
4.3	RETARDÂNCIA DE CHAMAS	60
5	CONCLUSÕES	61
6	SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS	62
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1 - INTRODUÇÃO

Compósitos são materiais multifásicos feitos artificialmente e cujas propriedades apresentam proporções significativas das propriedades dos materiais constituintes, e desta forma, possuem um incontável número de aplicações técnicas. São constituídos usualmente por duas fases, a fase dispersa (uma fase descontínua que geralmente representa o reforço do compósito) e matriz (a fase contínua que envolve a fase dispersa) **(CALISTER, 2007)**. Compósitos de matrizes poliméricas estão sendo muito utilizados em uma ampla faixa de aplicações onde serviços de longo prazo em ambientes hostis (ambientes ácidos ou alcalinos) são requeridos. **(BAGHERPOUR, BAGHERI e SAATCHI, 2009)**. A figura 1 mostra um exemplo de material compósito em microscopia eletrônica de varredura.

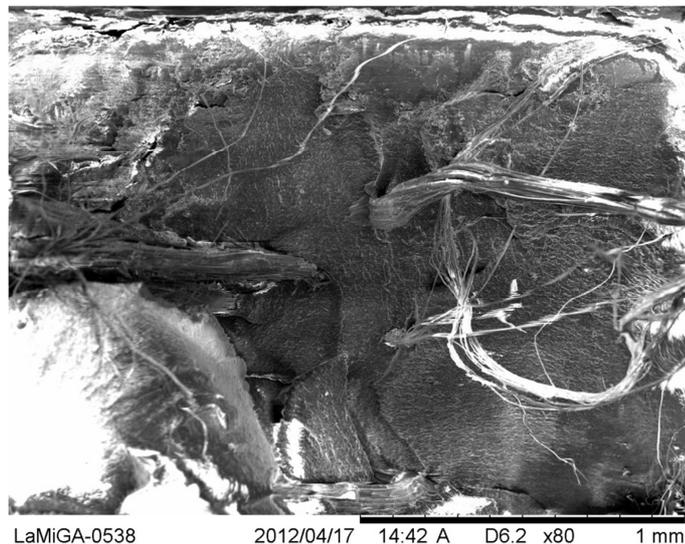


Figura 1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de compósito de poliéster insaturado reforçado com fibra de curauá.

Nesse sentido, as resinas termofixas se tornam importantes, pois possuem elevados módulos de Young e uma faixa relativamente alta de temperaturas úteis devido suas densas reticulações. Uma aplicação comum em uso comercial das resinas termofixas é na forma de compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro **(SPERLING, 2006)**. As fibras de vidro têm sido mais utilizadas por serem as mais baratas e por consequência terem o maior potencial de custo-benefício. **(GU, 2009)**.

As principais resinas termofixas usadas em conjunto com reforço de fibra de vidro são as resinas de poliéster insaturado e em menor extensão as resinas epóxi, pois as vantagens mais importantes que esses materiais oferecem são de que não liberam voláteis durante a reticulação e que podem ser moldados usando baixas pressões em temperatura ambiente. **(CRAWFORD, 2002)**.

Devido ao seu custo competitivo e propriedades mecânicas relativamente boas, os compósitos de poliéster reforçado com fibra de vidro (PRFV) tem ganhado ampla popularidade na confecção de artigos marítimos, como barcos, canoas, traineiras, barcos-patrolha, entre outros que podem ser usados. Além de ser usado como compósito de reforço em plataformas *offshore* de prospecção. **(GU e HONGXIA, 2007)**.

O uso de fibras naturais como reforço em compósitos tem recebido muita atenção devido seu baixo peso, não abrasividade, combustibilidade, não toxicidade, baixo custo e propriedades biodegradáveis, possuindo assim muitas vantagens sobre fibras inorgânicas como as fibras de vidro. **(KALIA, KAITH e KAUR, 2009)** e **(QIU ET AL., 2011)**.

Os compósitos reforçados com fibra natural (RFN) são ambientalmente superiores aos compósitos reforçados com fibra de vidro (RFV) na maioria das aplicações devido as seguintes razões: a produção de fibras naturais gera menor impacto ambiental em comparação com a produção de fibra de vidro e compósitos RFN possuem teor maior de fibras para um desempenho equivalente, reduzindo assim a quantidade de poluentes poliméricos. **(JOSHI ET AL., 2004)**.

Apesar das vantagens, as fibras naturais não são uma alternativa livre de problemas, pois suas composições estruturais permitem absorção de umidade do ambiente, a qual enfraquece as ligações com a matriz. Além disso, as estruturas químicas das fibras e da matriz são diferentes e o acoplamento dessas fases é difícil, causando transferência ineficiente de tensão através da interface dos compósitos. Por essas razões, certos tratamentos químicos na superfície de fibras naturais são necessários. **(KABIR ET AL., 2012)**.

Fibras naturais derivadas do tronco (ou caule) de plantas, como o cânhamo (*Cannabis sp.*), a juta (*Corchorus capsulares*), o linho (*Linum usitatissimum*), o rami

(*Boehmeria nivea*) e outros, são feixes de células individuais. As paredes das células em cada fibra são formadas por unidades estruturais menores chamadas fibrilas, e cada fibrila pode ser separada em microfibrilas e fibrilas elementares de celulose. A parede mais externa, chamada lamela mediana, é impregnada predominantemente de pectina, que age como cimento pra unir as fibras em um feixe. O principal objetivo no processamento das fibras é remover a pectina da lamela mediana, e assim, separar os feixes de fibra em fibrilas, microfibrilas e fibrilas elementares. Esse processo, chamado fibrilação, aumenta a superfície disponível para ligações químico-mecânicas com a matriz polimérica e o grau dessas ligações determina a força do compósito no geral. **(PIETAK ET AL., 2007)**.

Um tratamento químico que provoca a fibrilação é a mercerização, um tratamento alcalino de fibras naturais sobre tensão. Na mercerização o álcali promove a ruptura das pontes hidrogênio na estrutura do revestimento de pectina (ou lignina), separando os feixes de fibra em fibras menores e assim aumentando a razão de aspecto a qual resulta numa melhor adesão na interface fibra-matriz. **(KALIA, KAITH e KAUR, 2009)** e **(FARUK ET AL., 2012)**.

Neste sentido, a lama vermelha pode ser utilizada como agente de degomagem. Isto é possível devido à lama vermelha (rejeito de bauxita) ser um resíduo gerado em grandes proporções e possuir um alto pH, o que o impossibilita de ser liberado no ambiente sem tratamento prévio. **(BÁNVÖLGYI e HUAN, 2009)**.

Outra alternativa para a utilização da lama vermelha em compósitos é como carga, pois é um resíduo de baixo custo e facilmente disponível. A utilização de cargas tem o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e tribológicas e reduzir os custos dos componentes. No caso da lama vermelha, a abrasividade do compósito é melhorada. **(SATAPATHY e PATNAIK, 2010)**. Assim, como carga em compósitos poliméricos, a lama vermelha tem mostrado um grande potencial de uso. **(BHAT, ABDUL KHALIL e BANTHIA, 2011)**.

O objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos da adição de lama vermelha na propriedade mecânica de resistência à tração e propriedade física de densidade dos compósitos de poliéster reforçado com fibra natural (PRFN). A fibra de interesse para este trabalho é a fibra de curauá (*Ananas erectifolius*).

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- COMPÓSITOS

O uso de fibras de alta resistência para endurecer e fortalecer materiais baratos utilizados como matriz é muito antigo. A via processional da antiga Babilônia foi feita de betume reforçado com palha entrelaçada. Palha e crina de cavalo foram utilizadas para tijolos de barro (melhorando sua resistência à fratura) por pelo menos 5000 anos. O papel é um compósito, assim como o concreto, e ambos foram conhecidos pelos romanos, e quase todos os materiais naturais que precisam suportar carga, como madeira, ossos e músculos são compósitos. **(ASHBY e JONES, 2006).**

Genericamente, qualquer material consistindo de dois ou mais componentes com propriedades diferentes e contornos distintos entre os componentes pode ser referido como um material compósito. Os compósitos podem ser classificados em dois grupos principais. O primeiro grupo compreende compósitos conhecidos como “materiais enxertados”. A principal característica desses materiais é a existência de uma matriz cujas propriedades são aprimoradas pelo enxerto de algumas partículas. Geralmente a fração volumétrica da matriz é maior que 50% em tais materiais, e as propriedades do material, naturalmente modificadas pelas cargas, são governadas principalmente pela matriz. Como uma regra, materiais enxertados podem ser tratados como homogêneos e isotópicos, em outras palavras, modelos tradicionais da mecânica de materiais desenvolvidos para metais e outros materiais convencionais podem ser usados para descrever o seu comportamento. O segundo grupo envolve os chamados “materiais reforçados”. Os componentes básicos desses materiais (algumas vezes chamados de “compósitos avançados”) são fibras longas e finas possuindo alta resistência e dureza. As fibras são envolvidas com uma matriz cuja fração volumétrica no compósito é usualmente menor que 50%. As principais propriedades dos compósitos avançados, devido às quais esses materiais encontram ampla aplicação na engenharia, são governadas pelas fibras. **(VASILIEV e MOROZOV, 2001).**

Em compósitos avançados, fibras promovem não apenas força alta e dureza, mas também uma possibilidade de confeccionar o material de tal modo que a dependência direcional de suas propriedades mecânicas seja adequada para a

aplicação desejada. Com poucas exceções (fibras metálicas), fibras individuais não são usadas diretamente na fabricação de compósitos, mas na forma de estopas, fios e tecidos. (VASILIEV e MOROZOV, 2001). Exemplos podem ser vistos nas figuras 2, 3 e 4:



Figura 2 – Estopa de fibra de vidro (Roving).



Figura 3 – Fios de fibra de vidro.

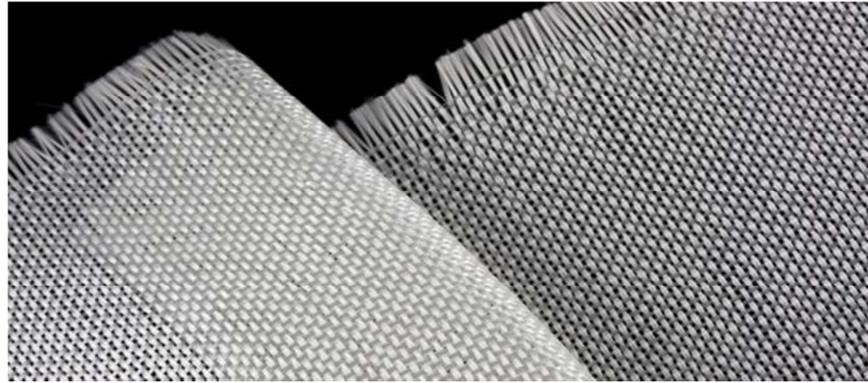


Figura 4 – Tecido de fibra de vidro.

Em quase todas as aplicações de engenharia que requerem dureza alta, força e resistência a fadiga, compósitos são reforçados com fibras contínuas ao invés de pequenas partículas ou estopas. Compósitos de fibras contínuas são caracterizados por uma estrutura laminada bidimensional (ou unidimensional) na qual as fibras estão alinhadas ao longo do plano do material. **(TONG, MOURITZ e BANNISTER, 2002)**.

As características mecânicas dos compósitos reforçados com fibra não dependem apenas das propriedades das fibras, mas também do grau com que a carga aplicada é transmitida para as fibras pela matriz. A transmissão de carga é da magnitude da ligação interfacial entre fibra e matriz, e desse modo, não há transmissão de carga na extremidade das fibras. Assim, é necessário um comprimento crítico de fibra para o fortalecimento e endurecimento efetivo do compósito. **(CALISTER, 2003)**.

O comprimento crítico pode ser calculado pela equação 1. **(CALISTER, 2003)**:

$$L_c = \frac{\sigma d}{2\tau} \quad (1)$$

Onde: σ = tensão de ruptura da fibra;

d = diâmetro da fibra.

τ = força de ligação fibra-matriz, que pode ser determinada por ensaios de arrancamento.

Fibras que possuem comprimento muito maior que o comprimento crítico, usualmente 15 vezes o comprimento crítico, são consideradas contínuas. Fibras descontínuas ou curtas possuem comprimento menor do que este. **(CALISTER, 2003)**.

O uso de compósitos em uma ampla variedade de aplicações é devido as suas várias propriedades físicas, térmicas, químicas e mecânicas. As vantagens chave dos compósitos sobre muitas ligas metálicas incluem baixa densidade, altas durezas específicas e resistências específicas, boa resistência a fadiga, excelente resistência à corrosão, fabuloso isolamento térmico e baixa expansão térmica. Porém, há muitas desvantagens com os compósitos que têm impactado no seu crescimento em alguns mercados. Compósitos possuem baixa resistência no sentido de sua espessura, baixa tolerância ao impacto e possuem propriedades anisotrópicas. **(MOURITZ e GIBSON, 2006)**.

O desenvolvimento de compósitos 3D (com fibras arquitetadas em três dimensões) tem sido direcionado pelas necessidades de reduzir custo de fabricação, aumentar as propriedades mecânicas ao longo da espessura e melhorar a tolerância ao impacto. Esses compósitos são feitos utilizando técnicas de processamento têxtil de tecelagem, tricotagem, trancamento e costura. **(TONG, MOURITZ e BANNISTER, 2002)**. As figuras 5 e 6 mostram alguns exemplos de preparo de mantas 2D e 3D para compósitos:

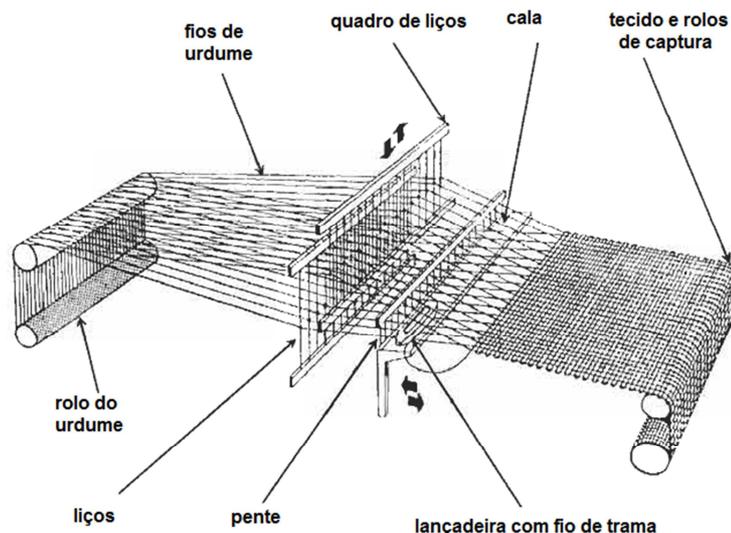


Figura 5 – Componentes de um tear para mantas 2D.

Fonte: **TONG, MOURITZ e BANNISTER, 2002**. (tradução nossa).

A maior desvantagem de muitos compósitos é o fraco desempenho ao fogo. Quando compósitos são expostos a altas temperaturas (tipicamente acima de 300-400°C) a matriz orgânica sofre decomposição e ocorre a liberação de calor, fumaça, fuligem e voláteis tóxicos. Os compósitos frequentemente amolecem e se distorcem quando aquecidos a temperaturas moderadas (acima de 100-200°C), o que pode causar a falha do suporte de carga de compósitos estruturais. O calor, a fumaça e os gases liberados pela queima do compósito e a degradação estrutural pode tornar o combate ao incêndio perigoso aumentando o risco de morte. **(MOURITZ e GIBSON, 2006).**

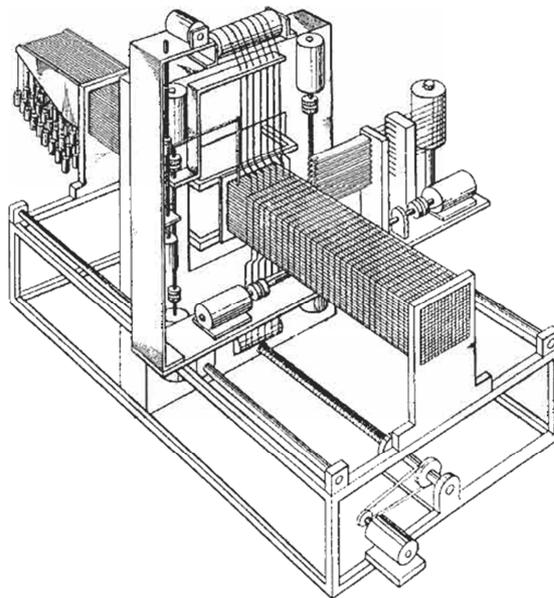


Figura 6 – Equipamento para pré-formas em 3D.

Fonte: TONG, MOURITZ e BANNISTER, 2006.

Para utilizar fibras de alta força e dureza em compósitos suscetíveis para aplicações de engenharia, fibras são envolvidas por uma matriz cuja força e dureza, naturalmente, são muito mais baixas que as das fibras (caso contrário, fibras não seriam necessárias), porém, a dureza da matriz deve corresponder à dureza das fibras e ser suficiente para promover uma distribuição uniforme de cargas nas fibras, de modo que poucas fibras danificadas não induzam a ruptura do material. Além disso, a adesão (força de ligação fibra-matriz) deve ser significativa, pois alta adesão entre fibra e matriz promovendo integridade do material até a ruptura das fibras é uma condição necessária para compósitos de alto desempenho. Uma adesão apropriada pode ser obtida através de condições específicas, como por exemplo, a baixa viscosidade da resina líquida para fácil impregnação das fibras. Os materiais

da matriz provêm o formato final da estrutura dos compósitos e governam os parâmetros dos processos de manufatura. Matrizes típicas são feitas de materiais poliméricos, metálicos e cerâmicos. As matrizes poliméricas são divididas em dois principais tipos, termofixos e termoplásticos. **(VASILIEV e MOROZOV, 2001)**.

Polímeros termofixos que são amplamente utilizados como matrizes para compósitos avançados incluem poliéster, epóxi, poli-imida, e outras resinas curadas em temperaturas elevadas ou em temperatura ambiente. Depois de curada (polimerizada), uma matriz termofixa não pode ser remoldada, dissolvida ou fundida. O aquecimento do material termofixo resulta primeiro na degradação de sua força e dureza e então na destruição térmica. Ao contrário das resinas termofixas, as resinas termoplásticas, tais como poliestireno, polipropileno, polietileno e outros, não requerem qualquer reação química de cura. Elas se fundem sob aquecimento e se convertem para um estado sólido sob resfriamento. A possibilidade de refundir e dissolver matrizes termoplásticas nos permite remoldá-las peças de compósitos sob calor o que simplifica o seu reciclo, que por outro lado é um problema para materiais termofixos. **(VASILIEV e MOROZOV, 2001)**.

2.1.1 - MÉTODOS DE FABRICAÇÃO

2.1.1.1 - MATRIZES TERMOFIXAS

Os métodos usados para fabricação de artigos usando termofixos reforçados com fibra são quase tão variados quanto o número da variação de materiais que existe, porém, apenas alguns dos métodos mais importantes serão descritos aqui.

Hand Lay-up:

Esse método é de longe o mais amplamente utilizado para a produção de materiais reforçados com fibra. Sua maior vantagem é que esse processo é muito simples, precisando de muito pouco equipamento especial e o molde pode ser de plástico, de madeira, de metal e até mesmo de polímero reforçado com fibra. O primeiro passo é recobrir a superfície do molde com agente desmoldante para evitar que a peça grude no molde. Isso é seguido de uma fina camada de um tipo especial de resina, chamada de *Gel Coat*, o qual tem funções específicas, como esconder as irregularidades das fibras na superfície melhorando o acabamento da peça quando

desmoldada e proteger o reforço contra o ataque da umidade do ar, a qual tende a enfraquecer a adesão fibra-matriz. Quando o *gel coat* cura parcialmente, o reforço principal é aplicado. Inicialmente uma cobertura de resina (a mais comum é a resina de poliéster insaturado) é aplicada e é seguida de camadas de fibra de reforço (podendo estar na forma de tecidos ou estopas) posicionadas à mão. Um rolo é então utilizado para consolidar a fibra e remover bolhas de ar preso. A vantagem dessa técnica é que a força e dureza do compósito pode ser controlada através do aumento da espessura com mais camadas de fibra e resina quanto desejado. **(CRAWFORD, 2002)**. A figura 7 ilustra o método:

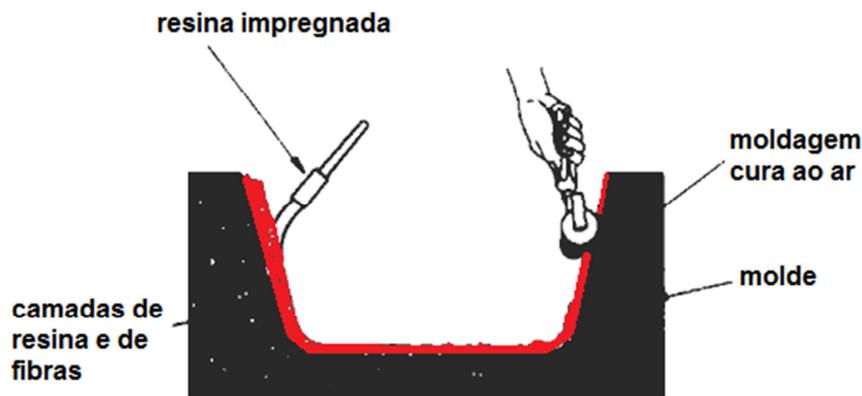


Figura 7 – Método básico de Hand Lay-up.

Fonte: CRAWFORD, 2002 (adaptação e tradução nossa)

A cura da resina ocorre à temperatura ambiente, mas às vezes é desejável calor para acelerar o processo. Idealmente, qualquer corte das aparas deve ser executado antes da cura completa da resina porque o material ainda estará suficientemente mole para que facas e estiletos sejam utilizados. Depois da cura, discos especiais de corte podem ser necessários. **(CRAWFORD, 2002)**.

Spray-up:

Nesse processo, os estágios preparatórios são similares aos do método anterior, porém, ao invés de utilizar mantas de fibra, o reforço é aplicado usando uma pistola de spray. O fio de fibra é alimentado em uma unidade cortadora e fios picotados são aspergidos no molde simultaneamente com a resina. A espessura da moldagem (e assim a sua força) pode ser facilmente aumentada em sessões

prováveis para serem altamente tensionadas. Porém, o sucesso desse método depende em grande parte da habilidade do operador desde que ele controla a espessura total do compósito e a razão fibra/resina. (CRAWFORD, 2002). A figura 8 ilustra o método:

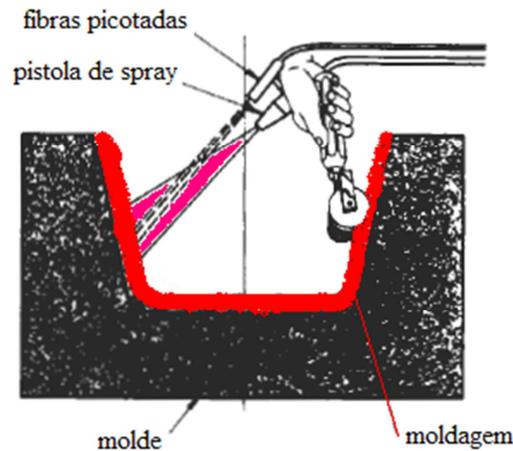


Figura 8 - Método de Spray-up.

Fonte: CRAWFORD, 2002 (adaptação e tradução nossa).

Pultrusão:

Esse é um método de produção contínuo similar ao conceito de extrusão. Conforme a figura, mantas de fibra e/ou fios de fibra são mergulhados em um tanque contendo resina (banho de resina) e são então guiados para um molde com o objetivo de dar a forma desejada. A forma definida sai do molde e passa por um forno-túnel, com o intuito de acelerar a cura da resina. O compósito pultrudado é eventualmente cortado no comprimento desejado para estoque. Uma ampla faixa de formatos podem ser produzidos: canaletas em “U”, perfis em “I”, formatos de aerofólios, etc. (CRAWFORD, 2002). O método é exemplificado na figura 9:

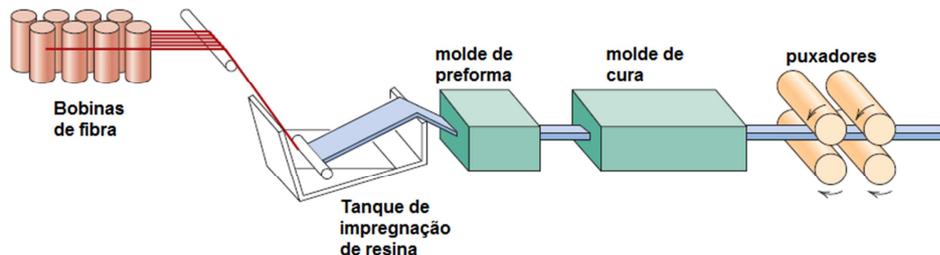


Figura 9 – Esquema representativo do processo de pultrusão.

Fonte: CALISTER, 2003 (tradução nossa).

2.2 – RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO.

Resinas de poliéster insaturado são soluções poliméricas formadas por cadeias de um ou mais poliésteres insaturados (geralmente, polimaleato de propila), dispersos em monômeros de estireno. (CARRAHER, 2003).

As resinas são normalmente preparadas pela reação de um diol saturado com uma mistura de diácido insaturado e um diácido saturado ou seu anidrido correspondente. É comumente referida como poliéster, e tem como exemplos típicos os poliésteres ortoftálicos, isoftálicos e bisfenol A-ácido fumárico. Comercialmente, a resina está disponível na forma de soluções contendo de 60% a 70% m/m de polímero em solvente reativo, o estireno. (VILAS ET AL., 2001). A figura 10 mostra uma representação da composição de resinas poliéster.

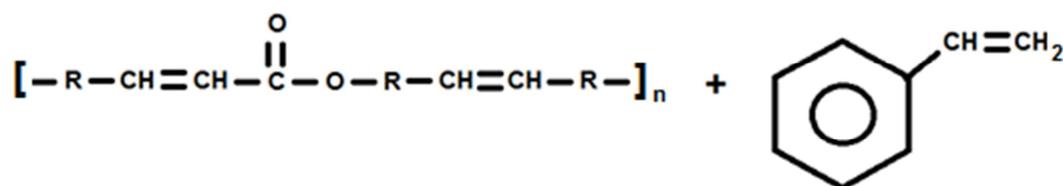


Figura 10 – Esquema representativo da composição de uma resina de poliéster insaturado.

A reação química entre o estireno e o poliéster insaturado é uma copolimerização de reticulação através de radicais livres. A copolimerização de estireno-poliéster insaturado começa quando o iniciador se decompõe e gera radicais livres. Esses radicais livres unem poliésteres insaturados e estireno adjacentes (atuando em suas insaturações, que são os pontos reativos) para formar moléculas de cadeia longa. (HSU e JAMES LEE, 1991). Tais pontos reativos são ilustrados na figura 11.

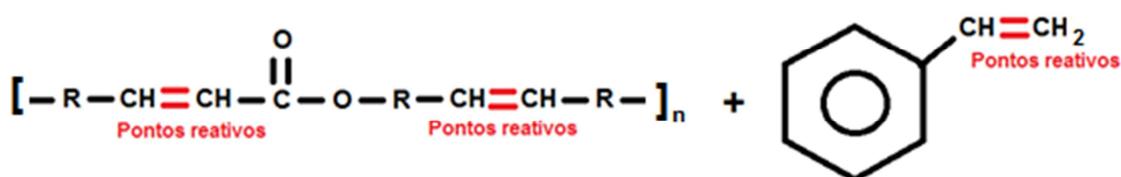


Figura 11 – Representação dos pontos onde ocorre a reação de copolimerização.

Baseado em dados experimentais, pesquisadores concluíram que o processo de polimerização de resinas estireno-poliéster insaturado pode ser dividido em cinco estágios: indução, formação de microgel, transição, macrogelação e pós-gelação, conforme ilustrado na figura 12. No estágio de indução os iniciadores se decompõem e reagem com os monômeros para formar radicais monoméricos. No estágio de formação de microgel radicais ligam cadeias de poliésteres e estireno que estão lado a lado para formar polímeros primários (microgéis). No estágio de transição ocorrem reações intermoleculares entre microgéis para formar aglomerados maiores. No estágio de macrogelação as reticulações são formadas através de reações intermoleculares entre microgéis e aglomerados de microgéis e no estágio de pós-gelação ocorre o pico exotérmico. **(HSU e JAMES LEE, 1993)**.

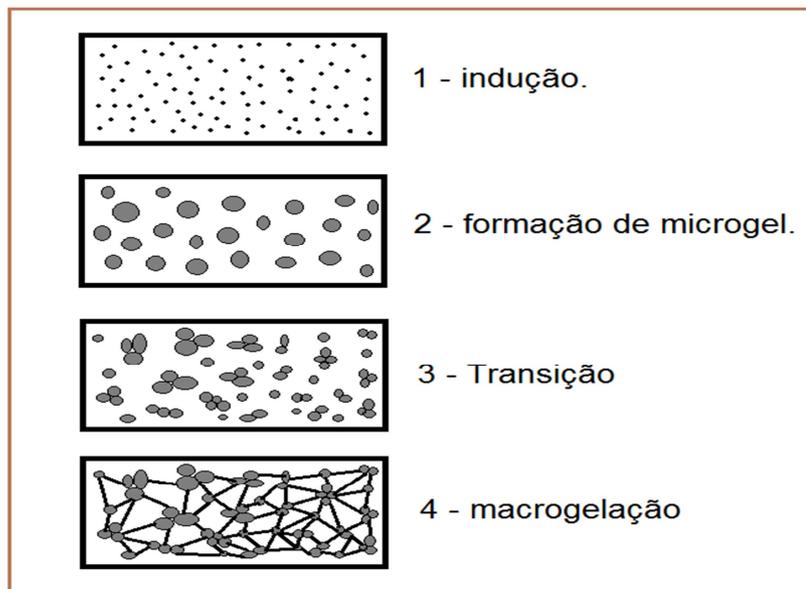


Figura 12 – Esquema simplificado do mecanismo de cura das resinas de poliéster insaturado.

A formação das redes tridimensionais é resultado da competição de um arranjo complexo de reações, que incluem a copolimerização, implicando as funcionalidades das duplas ligações de poliéster insaturado e estireno, e a polimerização de estireno, acarretando na formação de poliestireno. **(DELAHAYE ET AL., 1997)**.

As reticulações densas formadas durante a polimerização proporcionam elevados módulos de Young ao material termofixo final. Essas reticulações também são responsáveis pela elevada estabilidade térmica do produto, permitindo que ele

seja utilizado em uma ampla faixa de temperaturas úteis, tornando as resinas termofixas muito importantes. **(SPERLING, 2006)**.

As principais vantagens das resinas de poliéster insaturado são: (1) a não liberação de substâncias voláteis durante a polimerização, e (2) a possibilidade de serem moldadas utilizando baixas pressões e temperatura ambiente. **(CRAWFORD, 2002)**.

Durante a cura das resinas ocorrem variações dimensionais nas mesmas. Essas variações são caracterizadas por dois fenômenos: expansão/contração térmica e encolhimento de cura. O encolhimento de cura é geralmente mais significativo que a expansão térmica e pode causar defeitos de superfície como ondulações, empenamentos (distorções de superfície) e aparecimento de fibras. **(KHOUN, PALARDY e HUBERT, 2011)**.

Quando as resinas de poliéster insaturado são usadas para aplicações que exigem superfície externa de qualidade, como em acabamentos automotivos, os defeitos superficiais providos pelo encolhimento de cura se tornam um problema crítico, pois o encolhimento volumétrico de 7% a 10% tipicamente relatado para resinas de poliéster padrões tornam difícil atender as especificações e padrões industriais. **(HAIDER, HUBERT e LESSARD, 2007)**.

Uma maneira de contornar esse problema é a adição dos chamados aditivos de baixo perfil (LPA, do inglês: Low-Profile Additive). Eles são materiais termoplásticos que formam uma dispersão estável com o estireno e o poliéster antes da cura, mas se tornam incompatíveis com a resina curada durante o processo de cura, e assim a expansão térmica do LPA inerte compensa parcialmente o encolhimento do produto final. LPAs comuns são o PVA (poliacetato de vinila) e o PMMA (polimetacrilato de metila). **(LI e JAMES LEE, 1998)**.

Resinas de poliéster insaturado, apesar de serem estreitamente inferiores às resinas epóxi em propriedades gerais, são escolhidas para produzir plásticos reforçados com fibra devido seu fácil manuseio, fabricação e o baixo custo comparado com outras resinas. **(SAROJA DEVI ET AL., 1998)**.

Essas vantagens tornam a resina de poliéster insaturado muito popular na fabricação de barcos. Alguns pesquisadores estudaram a degradação de resinas de poliéster por ação de água do mar, e constataram que resina de poliéster isoftálico

absorve grandes quantidades de água em testes de imersão devido à baixa compactação das reticulações e do elevada tendência a reação de hidrólise. A baixa compactação resulta da presença de longas cadeias de poliestireno, ao invés de unidades de estireno monômero, que acabam reticulando com as cadeias de poliéster no lugar do estireno, deixando uma grande quantidade de volume livre entre as cadeias. A reação de hidrólise pode ser explicada considerando que a água do mar pode entrar nas reticulações poliméricas e solvatar monômeros, além da reatividade química dos grupos ésteres presente na resina com sais da água do mar, que permite sua degradação. **(VISCO, BRANCATO e CAMPO, 2012).**

2.2.1 – INICIADORES

O alto fluxo de radicais livres requeridos para a cura (reticulação) pode ser gerado sob uma variedade de condições ambientais: temperatura ambiente ou com calor, UV ou luz visível, dependendo do iniciador de radicais livres. Cura à temperatura ambiente (a frio, como é conhecida no jargão industrial) envolve a geração de um alto fluxo de radicais livres usando peróxidos orgânicos, tais como o peróxido de Etil-metil cetona (MEK-P, como é conhecido comercialmente) ou o peróxido de dibenzoíla. Esses peróxidos orgânicos estáveis se decompõem rapidamente na presença de certos sais carboxilatos metálicos. **(VARGAS, SACHSENHEIMER e GUTHAUSEN, 2012).**

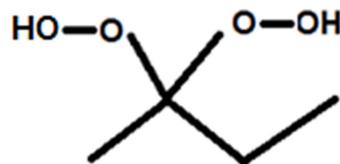


Figura 13 – Esquema representativo da molécula de Peróxido de Etil-metil cetona.

Em processos de cura à temperatura ambiente, o que fornece calor para que o iniciador se decomponha são os aceleradores, que também são utilizados em processos a quente para diminuir a temperatura de trabalho da máquina. Sais de cobalto em conjunto com peróxidos orgânicos são utilizados para processos de cura a frio. Eles são comercializados como octoatos ou naftenatos de cobalto em soluções de 1% a 12% de cobalto. Na presença de cobalto os peróxidos de cetona

se dissociam em radicais livres à temperatura ambiente, tornando possível a cura sem necessidade de calor externo. **(ELEKEIROZ, 1988)**.

2.2.2 – ACELERADORES

Normalmente os aceleradores vêm incorporados na resina, e, quando esta não os contém, a adição deve ser feita na resina e nunca no peróxido, para evitar reações violentas, que podem provocar explosões. Geralmente os aceleradores vêm diluídos em outros materiais, na proporção de 6%, e de acordo com a temperatura ambiente, as dosagens de adição à resina variam de 0,5% a 1%. No que diz respeito ao composto, a capacidade de aceleração da cura é atribuída ao cobalto e não ao composto em si, assim, o que interessa para os cálculos de dosagens corretas é o teor de cobalto e não a massa molecular do composto. **(GRISON, HOFFMAN e LARA, 1987)**.

2.2.3 - CARGAS

Cargas (materiais de enchimento) podem ser adicionadas nas resinas por diversas razões, mas uma das principais é a redução de custos gerais na manufatura. Quase qualquer material pulverizado pode ser usado como carga, sendo os mais comuns oriundos de depósitos naturais. **(SAROJA DEVI ET AL., 1998)**.

O uso de cargas inertes tem numerosas justificativas para elas serem incluídas numa composição de poliéster, tais como, menor exotermia na cura da resina poliéster, menor retração do material, maior módulo de flexão, maior resistência ao desgaste por abrasão, menor custo do produto final, pigmentação, tixotropia, retardamento de chama, isolamento elétrico e outras. Porém, como cargas inertes comprometem as propriedades físico-mecânicas, nem sempre seu uso é recomendado. Por isso, antes de se decidir pelo uso deve-se ter em conta as exigências técnicas que o artefato precisa satisfazer. **(GRISON, HOFFMAN e LARA, 1987)**.

Estudos confirmaram que a dispersão de argilas funcionais em matrizes poliméricas para obter as chamadas estruturas de nanocompósitos exibiram inflamabilidade reduzida, assim como melhoria nas propriedades mecânicas

comparados com análogos convencionais. Essa inflamabilidade reduzida é geralmente observada como uma taxa reduzida de calor liberado, assim como um aumento na formação de verniz. **(NAZARÉ, KANDOLA e HORROCKS, 2006)**.

Em geral, o mecanismo dos retardantes de chama de nanocompósitos envolve um verniz de material carbonáceo-silicato de alto desempenho que se forma na superfície durante a queima. Isso isola o material submerso e reduz a taxa de perda de massa de produtos de decomposição. **(RAY e OKAMOTO, 2003)**.

2.2.4 – PROCESSAMENTO

O processamento de resinas termofixas requer entendimento da reologia e da cinética de reação de polimerização durante a cura. O esquema cinético de cura de resinas de poliéster insaturado é de considerável importância para a otimização de muitos processos envolvendo poliésteres insaturados. Desse modo, pesquisadores notaram que a velocidade de reação de cura aumenta e o tempo de gel (tempo em que a resina começa a ficar gelatinosa e não se pode mais moldar a mistura) diminui quando a concentração de MEK-P e/ou a temperatura de cura aumentam. A conversão máxima atingida foi de 97% para 1,5% m/m de MEK-P, 353 K e 0,3% m/m de acelerador octoato de cobalto (6% m/m de solução de cobalto em diftalato de butila). **(VILAS ET AL., 2001)**.

2.3 - LAMA VERMELHA

O óxido de alumínio (conhecido como alumina), na sua forma calcinada (como é obtido pelo processo Bayer), tem seu uso mundial estimado em 50% para produção de refratários, 20% para produção de abrasivos e 25% para a produção de cerâmica (conforme o gráfico 1). Aluminas calcinadas são usadas tanto em cerâmicas eletrônicas (que constitui componentes integrais de dispositivos eletrônicos como computadores e etc.) como em estruturais. Esmaltes, porcelanas e isolantes elétricos cerâmicos contém de 5 a 25% de alumina para aumentar a força e a resistência a impacto. **(KIRK-OTHMER, 1998).**



Gráfico 1 – Uso mundial de alumina calcinada.

Fonte: KIRK-OTHMER, 1998.

A alumina é obtida industrialmente através do processo Bayer, que usa como matéria-prima a bauxita. A bauxita é um material heterogêneo composto principalmente por um ou mais minerais de hidróxido de alumínio, tal como Gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) e diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$) em adição a várias combinações de sílica, alumino-silicatos, óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de titânio (TiO_2) e outras impurezas tais como carbonatos e sulfitos em traços. **(DJURIC, MIHAJLOVIC e ZIVKOVIC, 2010).**

O processo Bayer é o processo industrial através do qual a bauxita é quimicamente refinada para produzir alumina. Esse processo é constituído, de maneira sintética, por quatro etapas principais: digestão, clarificação, precipitação e calcinação. Durante a etapa de digestão os hidróxidos de alumínio (gibsita, boehmita

e diásporo) sofrem ataque cáustico, formando aluminato de sódio (NaAl(OH)_4), o qual após a etapa de clarificação retorna à forma de hidróxido de alumínio na etapa de precipitação, ocorrida através da aplicação de pequenos cristais de alumina (processo conhecido no jargão industrial como semeadura), induzindo essa precipitação. Esse precipitado é então calcinado em forno rotativo e obtêm-se a alumina pura. (HIND, BHARGAVA e GROCOTT, 1999).



Figura 14 – Lama vermelha.

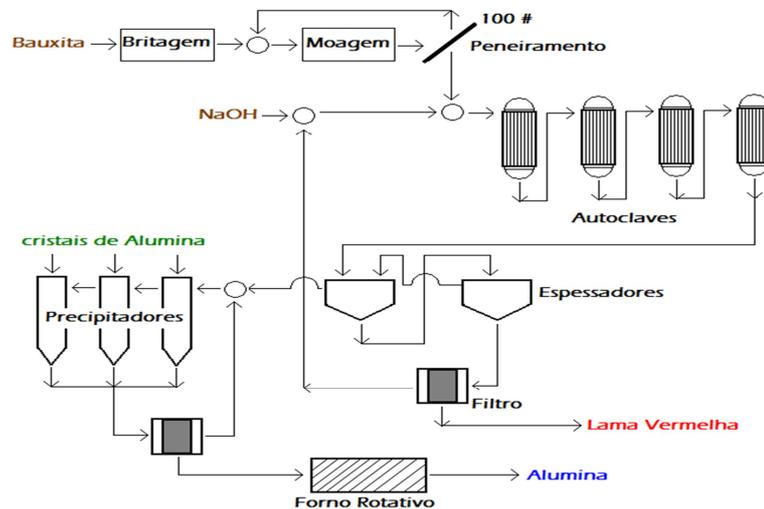


Figura 15 - Esquema simplificado do processo Bayer.



Figura 16 – Planta de processamento Bayer da Hydro-Alunorte, obtida em <http://www.hydro.com/pt/Aluminio/A-Hydro-no-Brasil/Imprensa/Noticias/Refinaria-de-alumina-da-Hydro-no-Brasil-e-processada-por-transbordo-ocorrido-em-2009/>

Na etapa de clarificação é formado um resíduo insolúvel, chamado de lama vermelha. Esse resíduo é composto por óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio. **(SILVA FILHO, ALVES e DA MOTTA, 2007)**.

As propriedades da lama vermelha variam de maneira significativa de diferentes bauxitas e diferentes métodos de produção, porém, as propriedades básicas são o alto pH (variando de 10 a 12,5), distribuição extremamente fina de sólidos em suspensão com teor de 15 a 30% de sólidos. Esse resíduo possui composição química complexa e devido aos altos teores de cálcio e hidróxido de sódio em associação com as grandes quantidades produzidas anualmente, é relativamente tóxico e um sério poluente ambiental. **(CABLIK, 2007; HIND, BHARGAVA e GROCOTT, 1999; LIU e WU, 2012)**.

Desse modo, muitos pesquisadores têm buscado a utilização da lama vermelha em diversas aplicações industriais, tais como neutralização de solos ácidos **(VARNAVAS, BOUFONOS e FAFOUTIS, 2005)**, enriquecimento de ferro e cálcio em terrenos pantanosos **(VARNAVAS, BOUFONOS e FAFOUTIS, 2007)**, utilização em argamassas **(RIBEIRO ET AL., 2012)** e utilização como carga (material de enchimento) em compósitos de matrizes poliméricas **(SOUZA, 2008)**.

Em se tratando de compósitos de matrizes poliméricas, como a lama vermelha apresenta uma compatibilidade razoavelmente boa com resina poliéster, esse resíduo pode ser utilizado como potencial carga para produzir compósitos de matriz de poliéster de custo efetivo. **(MAHAPATRA e DATTA, 2011).**

Foi evidenciado que a adição de lama vermelha em resina termofixa de poliéster insaturado reduz as resistências à tração e à flexão, provocando um aumento significativo na densidade. **(CUNHA ET AL., 2012).** O mesmo foi observado para compósito de poliéster insaturado reforçado com fibra de vidro (PRFV), porém, com aumento significativo não só da densidade, mas também da resistência à abrasão. **(JENA e SATAPATHY, 2011).** Essa mesma redução de resistência à tração foi observada comparando compósito híbrido de fibras de juta e de vidro em matriz de resina epóxi, com e sem lama vermelha. **(DASH, THATOI e SARANGI, 2010).**

Porém, a redução de resistências pode ser contornada através da adição de fibras de reforço, sendo as fibras naturais muito utilizadas atualmente por apelo ambiental. Um trabalho anterior mostrou que compósitos de poliéster reforçado com fibra natural (PRFN), neste caso fibra de sisal, com carga de lama vermelha, apresentaram resistências ao impacto e à flexão maiores do que sem lama vermelha. **(ARUMUNGA PRABU ET AL., 2012).**

Tendo em vista a opção de reforçar com fibras o compósito carregado com lama vermelha, é possível otimizar a composição com base nas multirrespostas avaliadas. Em um trabalho essa otimização foi feita para compósitos com lama vermelha e fibra de sisal, com base nas resistências à tração, flexão e a impacto, e assim, foi encontrada a composição (teores de lama e fibra, comprimento a fibra e tratamento químico realizado na fibra) ótima, ou seja, a composição que maximiza as resistências avaliadas. **(ARUMUNGA PRABU, UTHAYAKUMAR e MANIKANDAN, 2012).**

2.4 – FIBRAS DE CURAUÁ

O Curauá é uma planta monocotiledônea da família *Bromeliaceae* do gênero *Ananas* e espécie *Ananas erectifolius*. Há basicamente duas variedades: o curauá-roxo, que possui folhas roxo-avermelhadas, e o curauá-branco, que possui folhas verde-claro. (LEDO, 1967).



Figura 17 – Plantas adultas do curauá-roxo (à esquerda) e do curauá-branco (à direita) .

Fonte: CUNHA, 1998.

No Brasil, as fibras de curauá são produzidas principalmente no Estado do Pará onde comunidades locais cultivam as fibras associadas a outros cultivos como mandioca, vegetais e feijões. (SILVA e AQUINO, 2007).

O curauá tem sido utilizado pela indústria automobilística em resina fenólica para a construção de freios e outras peças para veículos em substituição à fibra de vidro. (LAMEIRA, 2009).

A substituição das fibras de vidro por fibras naturais tais como o curauá, é apenas um pequeno passo em direção à sustentabilidade em toda a indústria automobilística. Mas, devido ao baixo custo das fibras naturais, a indústria automobilística já está realizando esta transição, a qual traz vantagens sociais. (ZAH ET AL., 2007).

Um estudo mostrou que testes de tração, análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de termogravimetria (TGA) realizados nas fibras de curauá foram feitos nas variedades branca e roxa, e concluiu que não há diferenças

significativas entre elas, e desse modo ambas podem ser usadas sem distinção na fabricação de compósitos. **(SILVA e AQUINO, 2007).**

Em outro estudo, compósitos de poliéster reforçados com a partir de 20% em peso de fibras de curauá contínuas e alinhadas apresentaram resistências à flexão perto de 100 MPa. **(MONTEIRO ET AL., 2006).**

Fibras naturais são consideradas potenciais substitutas das fibras sintéticas em materiais compósitos por suas vantagens de baixa densidade, baixo custo e biodegradabilidade. Porém, elas não são totalmente livres de problemas, pois seu forte caráter polar cria incompatibilidade com a maioria das matrizes poliméricas, e por isso, tratamentos de superfície, embora tendo impacto negativo na economia, são potencialmente viáveis para superar o problema de incompatibilidade. Os tratamentos químicos podem aumentar a adesão interfacial e reduzir a absorção de água. **(LI, TABIL e PANIGHAHI, 2007).**

Um dos tratamentos químicos mais utilizados é o tratamento alcalino (chamado por muitos autores de “mercerização”). Nesse método, ocorre a remoção de lignina e ceras naturais (gomas) que revestem as paredes celulares das fibras, causando a descontinuidade das pontes de hidrogênio na rede estrutural e aumentando a rugosidade superficial. **(FARUK ET AL., 2012).**

Pesquisadores mostraram que um compósito de resina biodegradável reforçado com curauá tratado com NaOH à 10% m/m por duas horas apresentou resistência à tração ligeiramente maior que um compósito da mesma resina reforçado com curauá não tratado. **(GOMES, GODA e OHGI, 2004).**

Um estudo recente mostrou que compósitos de poliéster reforçados com curauá foram similares aqueles com fibras de vidro para ângulos de orientação maior que 45°, e que por isso, o curauá poderia ser utilizado para produzir laminados sem um decréscimo significativo nas propriedades gerais. **(OLIVEIRA, HELFER e AMICO, 2012).**

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

Para realizar os ensaios de tração e de densidade foram produzidas placas de compósitos de poliéster insaturado preenchido com carga de lama vermelha e reforçado com fibras de curauá orientadas unidirecionalmente. A resina utilizada, assim como o acelerador de cobalto e o iniciador MEK-P (Butanox M-50), conforme as figuras, foram produzidas pela empresa AEROJET Brasileira de Fiberglass Ltda e obtida como doação através da empresa INPAR Industrial Ltda - EPP.



Figura 18 - Resina de Poliéster Insaturado.

A densidade da resina utilizada foi determinada por ensaios em picnômetros e apresentou valor médio de $1,14 \text{ g/cm}^3$.



Figura 19 - Iniciador Peróxido de Etil-Metil Cetona (MEK-P).



Figura 20 - Acelerador de Cobalto.

A lama vermelha utilizada foi fornecida pela empresa Hydro-Alunorte. Esse material sofreu secagem em estufa de recirculação por aproximadamente 8 (oito) horas. Após a secagem, a lama sofreu cominuição e peneiramento manuais em peneira 28 mesh da série Tyler. A seguinte figura ilustra a lama vermelha utilizada:



Figura 21 - Lama vermelha recolhida do Tot Bin antes de secagem em estufa.

A densidade da lama vermelha foi determinada através da metodologia da massa seca e da massa imersa. Apesar de algumas amostras terem apresentado valores que ultrapassavam os limites de controle, o valor médio determinado, ($2,1163 \text{ g/cm}^3$), apresentou valor razoavelmente compatível com dados de literaturas já mencionadas.

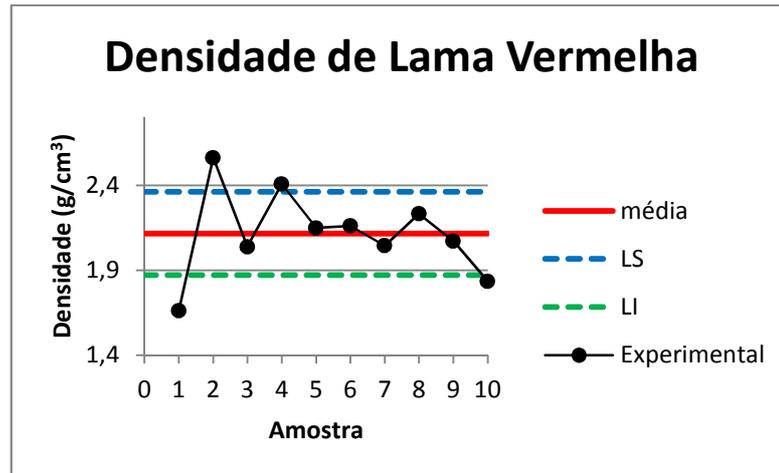


Gráfico 2 – Densidade experimental da Lama Vermelha.

As fibras de curauá utilizada, conforme a figura, obtidas através de doação feita pela empresa INPAR Industrial Ltda - EPP, são originárias da região do Lago Grande da Franca, em Santarém. Para a utilização das fibras na produção de compósitos elas sofreram as etapas de cardagem e secagem respectivamente. A cardagem consiste na escovação das fibras retirando hemicelulose e sujeiras superficiais para que os feixes de fibra se soltem e tornem a fibra mais fina, e assim mais suscetível à impregnação com resina, além de favorecer a orientação das fibras.

A secagem ocorreu em estufa de recirculação por uma hora, com o objetivo de remover a umidade presente nas fibras.



Figura 22 - Fibras de curauá (*Ananas erectifolius*) após cardagem.

O compósito de poliéster insaturado com carga de lama vermelha e reforçado com fibras de curauá foi produzido na forma de placas retangulares através do método manual de *Hand Lay-up* acoplado ao processo de compressão ao molde, utilizando uma tonelada de carga em prensa hidráulica, nas dimensões de 16,7 centímetros de largura e 31,4 centímetros de comprimento e 4,475 milímetros de espessura média. As placas foram produzidas em um molde metálico, conforme a figura 23, o qual possui forma retangular e foi adaptada com sistema de parafusos Allen para mais fácil remoção da tampa e projetada com bordas internas apresentando pequenas chanfras (inclinações) de 3 (três) graus para mais fácil desmoldagem das placas.



Figura 23 - Molde metálico com sistema de parafusos Allen para produção das placas de compósitos.

Um planejamento de experimento foi realizado para que pudessem ser confeccionados um número de placas capaz de fornecer uma quantidade significativa de dados, dentro dos níveis de interesse de lama vermelha, fibra de curauá e orientação de fibra, sem o risco de desperdício de material. De acordo com esse planejamento, foram produzidas placas de compósito com lama vermelha nos níveis de 0%, 10%, 20% e 30% v/v de lama vermelha; 0%, 5% e 10% v/v fibra de curauá randômico e 5% e 10% v/v de curauá orientado à zero graus, conforme a tabela 1. Dessas placas produzidas, os corpos de prova para os ensaios de tração foram cortados em serra de bancada, mostrada na figura 24.

% Lama Vermelha	% Fibra	Orientação	Placas
0	0	-	1
10	0	-	1
20	0	-	1
30	0	-	1
0	5	randômica	1
10	5	randômica	1
20	5	randômica	1
30	5	randômica	1
0	10	randômica	1
10	10	randômica	1
20	10	randômica	1
30	10	randômica	1
0	5	orientada	1
10	5	orientada	1
20	5	orientada	1
30	5	orientada	1
0	10	orientada	1
10	10	orientada	1
20	10	orientada	1
30	10	orientada	1
Total			20

Tabela 1 – Planejamento de confecção das placas de compósito.



Figura 24 – Serra de bancada Black & Decker Professional BT-1800 de 25 cm.

Os corpos de prova foram cortados conforme as dimensões de largura de comprimento descritas na norma ASTM D 3039. As aparas (pedaços pequenos de compósitos) que resultaram do corte das placas foram recolhidas e devidamente identificadas conforme a identificação de sua placa de origem, para que pudessem ser utilizadas como corpos de prova para os ensaios de densidade.

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.2.1 – ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Os ensaios de resistência à tração foram realizados com os corpos de prova no laboratório de materiais dentários do Centro de Especialidades Odontológicas (CEO-UFPA). Os ensaios foram executados na máquina de ensaio universal KRATOS, modelo KE 2000 MP (conforme figura 25), com célula de carga de 500Kgf, e velocidade de ensaio de 5 mm/min.



Figura 25 - Máquina de ensaio universal KRATOS, do laboratório de materiais dentários do Centro de Especialidades Odontológicas da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal do Pará (UFPA).

3.2.2 – ENSAIO DE DENSIDADE

As densidades dos compósitos foram medidas experimentalmente através da metodologia de massa seca e massa imersa. Esse método consiste na medição da massa do corpo de prova em balança semi-analítica, primeiramente seco e depois imerso em água com temperatura conhecida através de prato de suporte. A densidade é calculada através da equação 2:

$$\rho = \frac{m_{seca}}{(m_{seca} - m_{imersa})} \rho_{\acute{a}gua} \quad (2)$$

Onde: m_{seco} = massa seca.

m_{imersa} = massa imersa.

$\rho_{\acute{a}gua}$ = densidade da água à temperatura de ensaio.

ρ = densidade do compósito.

A densidade da água é encontrada tabelada na literatura para a temperatura de medida durante os experimentos. Para cada nível foram medidas as massas secas e imersas de vários corpos de prova e efetuado a média aritmética, obtendo um valor médio de densidade para cada nível experimentado.

3.2.2 – ENSAIO DE DSC

Os ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry - DSC) foram realizados no laboratório do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA-IPEN), localizado na cidade universitária da USP, e no Laboratório de Mecânica Teórica e Aplicada (LMTA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense – UFF.

4 – RESULTADOS

4.1 – DENSIDADE

Os resultados de densidade para os compósitos de poliéster insaturado reforçado com fibra de curauá e carregado com lama vermelha são mostrados na tabela 2. É observado que a lama vermelha aumenta a densidade do compósito de maneira proporcional a sua porcentagem volumétrica, conforme o gráfico 3. Os gráficos 4 e 5 sugerem que não há diferenças significativas entre as fibras randômicas e orientadas no que diz respeito à densidade, tanto para 5% v/v quanto para 10% v/v de fibra de curauá, porém, os gráficos analisados de maneira isolada não são suficientes para essa conclusão, sendo necessário também realizar uma análise de mínima diferença significativa associada à análise de variância para 5% v/v e 10% v/v de fibra.

% Lama vermelha	% Fibra	Orientação	Densidade(g/cm ³)
0	0	-	1.15
10	0	-	1.27
20	0	-	1.489
30	0	-	1.581
0	5	randômica	1.177
10	5	randômica	1.308
20	5	randômica	1.459
30	5	randômica	1.552
0	10	randômica	1.213
10	10	randômica	1.307
20	10	randômica	1.454
30	10	randômica	1.597
0	5	0 graus	1.207
10	5	0 graus	1.31
20	5	0 graus	1.429
30	5	0 graus	1.55
0	10	0 graus	1.188
10	10	0 graus	1.302
20	10	0 graus	1.454
30	10	0 graus	1.556

Tabela 2 – dados experimentais de densidades.

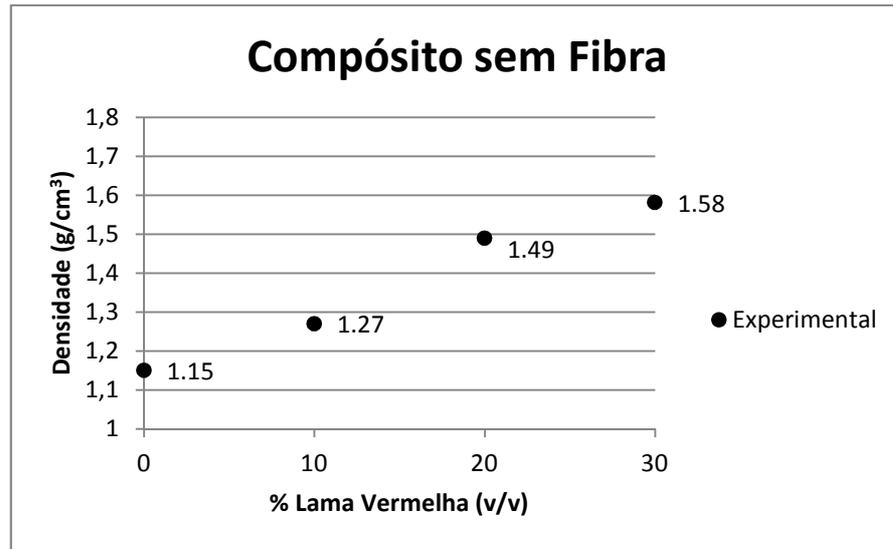


Gráfico 3 – Densidade do compósito sem fibra versus teor de lama vermelha.

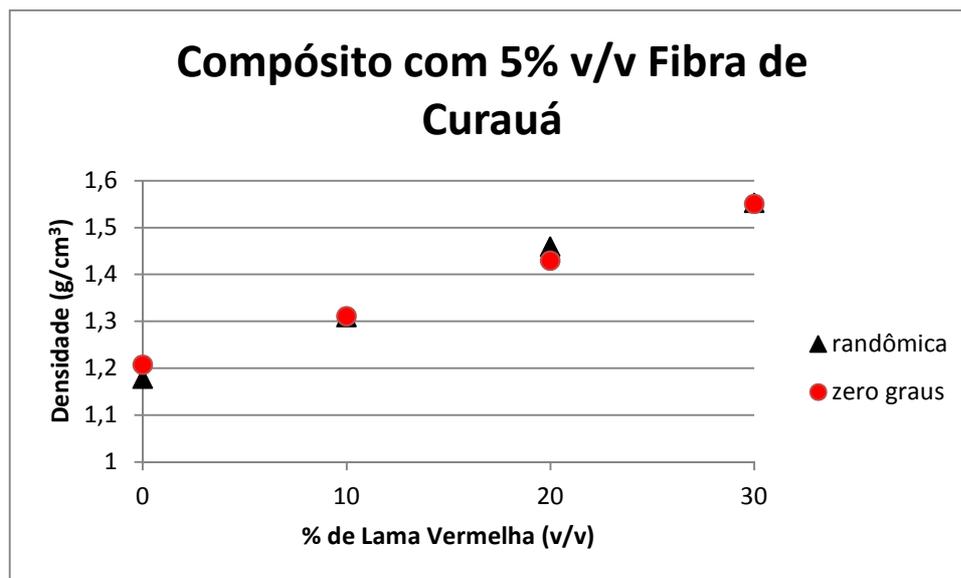


Gráfico 4 – Densidade do compósito com 5% v/v de Fibra versus teor de lama vermelha (randômica e zero graus).

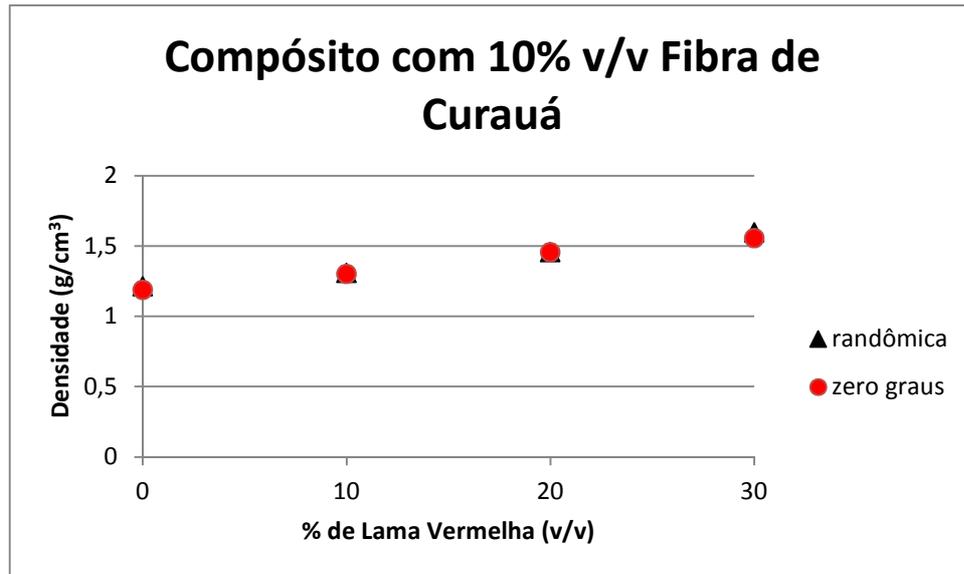


Gráfico 5 – Densidade do compósito com 10% v/v de Fibra versus teor de lama vermelha (randômica e zero graus).

As análises de variância para 5% v/v e 10% v/v são exibidas nas tabelas 3 e 4, respectivamente. Os dados foram calculados com base nos valores de densidade para fibras orientadas e randômicas de cada porcentagem de fibra, para a aplicação do método da mínima diferença significativa.

Fonte da Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F0
Níveis	13,73931	1	13,73931	370,9317
Resíduos	0,14816	4	0,03704	
Total	13,88747	7		

Tabela 3 – Análise de Variância do compósito com 5% de Fibra.

Fonte da Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F0
Níveis	13,94598	1	13,94598	339,1048
Resíduos	0,164503	4	0,041126	
Total	14,11048	7		

Tabela 4 – Análise de Variância do compósito com 10% de Fibra.

O método de Mínima Diferença Significativa (MDS) utiliza o teste T, com o objetivo de avaliar se as médias em questão são estatisticamente iguais ou diferentes; se o valor absoluto da diferença entre as médias é maior do que o valor MDS, as médias são estatisticamente diferentes, caso contrário, as médias são estatisticamente iguais.

O valor MDS pode ser calculado pela equação 3:

$$MDS = T\left(\frac{\alpha}{2}, N - k\right) \sqrt{\frac{2 QMR}{n}} \quad (3)$$

Onde: T = valor T da distribuição de Student.

α = probabilidade de significância (usualmente 0,05).

$N - k$ = graus de liberdade dos resíduos.

QMR = média quadrática dos resíduos.

n = número de amostras por nível.

Desse modo, para 5% de fibra e 10% de fibra, os valores MDS são 0,377781 e 0,398072 respectivamente. Os valores médios de densidade para 5% de fibra randômica e orientada são respectivamente 1,3744835 e 1,3744963 g/cm³. Os valores médios de densidade para 10% de fibra randômica e orientada são respectivamente 1,3931 e 1,3754 g/cm³. Os valores absolutos das diferenças entre as médias de orientação randômica e longitudinal para 5% de fibra e 10% de fibra são respectivamente $1,75 \cdot 10^{-5}$ e 0,0177281 g/cm³. Efetuando a comparação entre os valores, pode-se concluir que as médias são estatisticamente iguais, ou seja, não há influência da orientação das fibras na densidade das peças dos compósitos em questão.

Observando o gráfico 6, pode-se perceber uma tendência linear no comportamento da densidade dos compósitos em relação ao teor de lama vermelha, com sutil variação de coeficientes angulares (inclinações) e coeficientes lineares (intersecção com o eixo y) em função do teor de fibra de curauá.

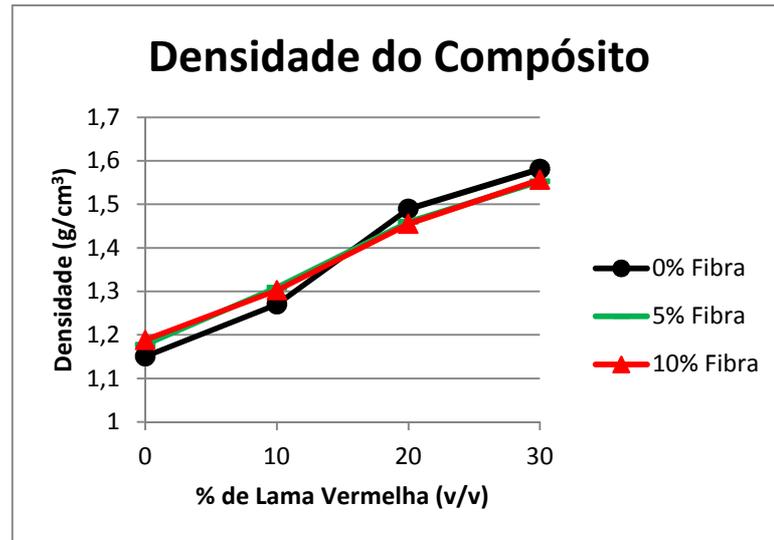


Gráfico 6 – Tendências lineares da densidade com o teor de lama vermelha.

Em vista desse comportamento, os dados de densidade foram modelados conforme uma equação linear em função do teor de lama vermelha, com os coeficientes angulares e lineares em função do teor de fibra. Os dados experimentais foram ajustados por regressão.

O modelo de regressão utilizado foi uma equação do tipo $F = A \cdot X + B$, de modo a minimizar o somatório do quadrado dos resíduos, conforme a equação 4:

$$L = \sum (F_i - Y_i)^2 \quad (4)$$

A minimização da equação 4 é realizada através da derivação da equação em relação aos seus parâmetros ajustáveis e igualando cada derivada à zero (conforme as equações 5 e 6), para a obtenção de um sistema de equações que pode ser resolvido analiticamente (se for um sistema linear) ou numericamente (se for um sistema não-linear). Nesse caso, o sistema é linear e foi resolvido analiticamente através do método de Eliminação de Gauss.

$$\frac{\partial L}{\partial A} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial L}{\partial B} = 0 \quad (6)$$

O método foi aplicado para ajustar dados de densidade em função do teor de lama vermelha três vezes, uma para cada porcentagem de fibra (0%, 5% e 10% de fibra), com o objetivo de ajustar os três coeficientes angulares e os três coeficientes

lineares obtidos aos teores de fibra, determinando assim seu comportamento em relação a essa variável.

O modelo obtido apresentou uma correlação razoavelmente boa, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9865 e coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) igual a 0,9849. As equações 7, 8 e 9 formam o modelo de regressão dos dados de densidade.

$$A = 7,272 \times 10^{-5}(\%F^2) - 0,001(\%F) + 0,0151 \quad (7)$$

$$B = -0,0009(\%F^2) + 0,0139(\%F) + 1,1462 \quad (8)$$

$$d = A (\%LV) + B \quad (9)$$

Onde: %F = porcentagem de fibra (base centesimal)

%LV = porcentagem de lama vermelha (base centesimal)

Apesar dos coeficientes de determinação terem apresentado valores razoavelmente bons, o modelo de regressão ainda está relativamente afastado do comportamento ideal, como a análise residual do modelo descreve nos gráficos 7, 8 e 9. Nos gráficos 7 e 9 da distribuição de resíduos em relação ao teor de lama vermelha e em relação a densidade, respectivamente, observam-se comportamentos não-lineares, sugerindo que o modelo não é tão adequado, e no gráfico 8 a distribuição de resíduos em relação ao teor de fibras apresenta um padrão afunilado, indicando que a variância cresce ao longo do aumento no teor de fibra.1

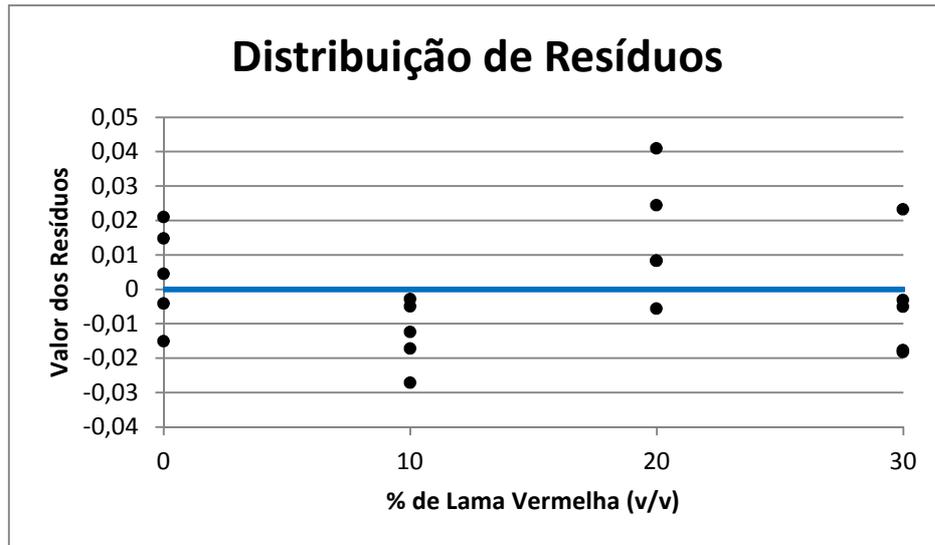


Gráfico 7 – Distribuição de resíduos em relação ao teor de lama vermelha.

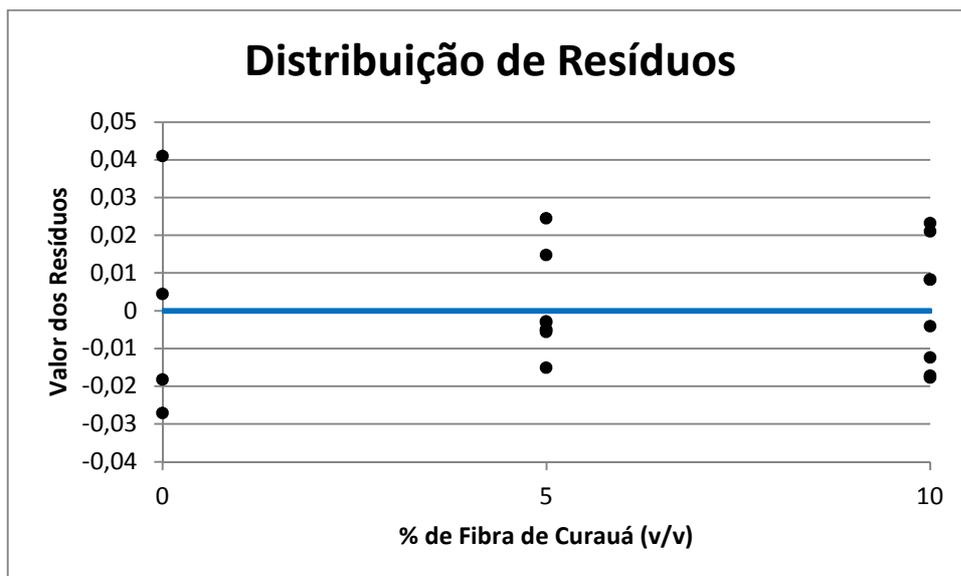


Gráfico 8 – Distribuição de resíduos em relação ao teor de fibra de curauá.

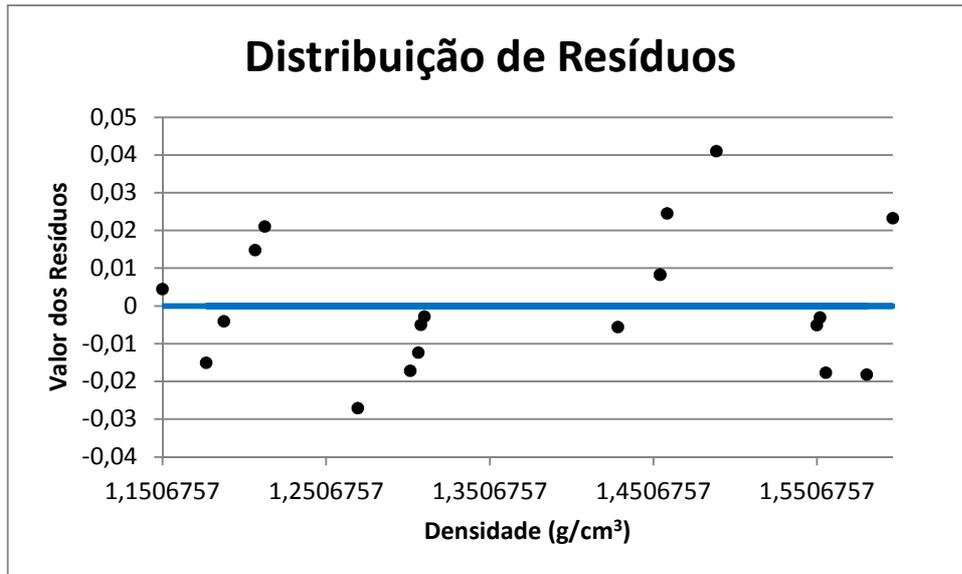


Gráfico 9 – Distribuição de resíduos em relação à densidade.

O teste de normalidade, apresentado no gráfico 10, também apresentou resultados com alguns desvios da linearidade, porém, ainda indicando que a distribuição normal é um modelo adequado.

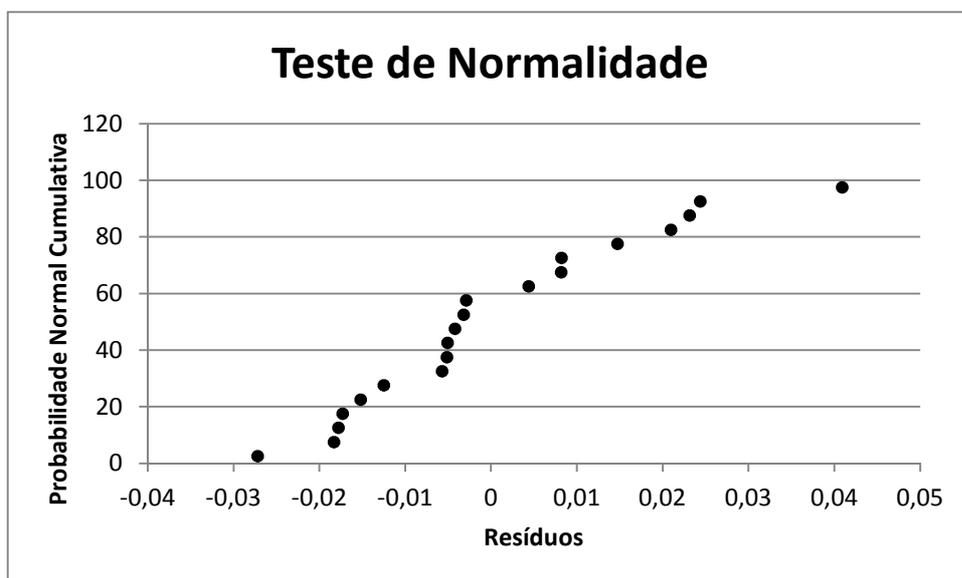


Gráfico 10 – Teste de Normalidade da densidade dos compósitos.

4.2 – RESISTÊNCIA A TRAÇÃO

Os trabalhos de (CUNHA et al, 2012) e (OLIVEIRA et al, 2013) mostraram que pequenas porcentagens em relação ao peso de resina (Phr) de lama vermelha provocam redução significativa da resistência à tração, porém, os dados obtidos nos experimentos aqui mostrados evidenciam que porcentagens volumétricas relativamente grandes de lama vermelha praticamente mantém a resistência a tração próxima da resina sem lama vermelha, conforme na gráfico 11.

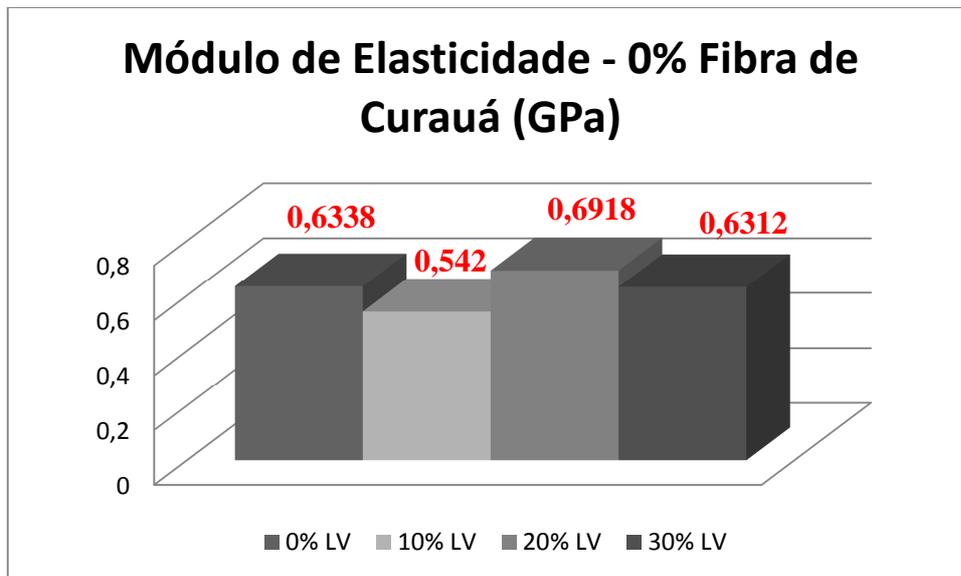


Gráfico 11 – Módulo de Elasticidade a 0% de Fibra de curauá.

Esse resultado mostra que alguma modificação estrutural ocorreu devido a interação entre a lama vermelha e a matriz polimérica. Esse efeito provavelmente se tornou mais acentuado devido a alta quantidade de lama vermelha nos corpos de prova, causando o efeito de reforço, e causando um efeito enfraquecedor nos trabalhos anteriormente citados devido sua baixa quantidade.

A hipótese sugerida nessa dissertação é a formação de uma estrutura ou conjunto estrutural nanométrico resultante da interação entre a lama vermelha (carga não-inerte) e a resina de poliéster insaturado, e que essa estrutura é responsável por auxiliar o reforço exercido pelas fibras de curauá.

É sugerido que devido a baixa quantidade de lama vermelha utilizada nos trabalhos de (CUNHA et al, 2011) e (OLIVEIRA et al, 2013), as estruturas formadas não tenham conseguido se interligar de forma densa, e assim criaram pontos de

descontinuidade dos retículos da resina poliéster curada, causando redução significativa de resistência à tração.

A relação entre porcentagem volumétrica e porcentagem em relação ao peso de resina é deduzida abaixo, pela definição de fração volumétrica:

$$\%V_i = \frac{V_i}{V_c} = \frac{m_i}{\rho_i V_c} \quad (10)$$

Porém:

$$m_i = \%m_i m_c \quad (11)$$

Então:

$$\%V_i = \%m_i \frac{m_c}{\rho_i V_c} \quad (12)$$

Mas:

$$\frac{m_c}{V_c} = \rho_c \quad (13)$$

Então:

$$\%m_i = \%V_i \frac{\rho_i}{\rho_c} \quad (14)$$

Pela definição de porcentagem em relação ao peso de resina temos:

$$m_i = \%phr m_r \quad (15)$$

Dividindo pela massa do compósito temos:

$$\%m_i = \%phr \%m_r \quad (16)$$

Substituindo (14) em (16):

$$\%V_i \frac{\rho_i}{\rho_c} = \%phr \%m_r \frac{\rho_r}{\rho_c} \quad (17)$$

Logo:

$$\%V_i = \%phr \%V_r \frac{\rho_r}{\rho_i} \quad (18)$$

Desse modo, considerando apenas a mistura de lama vermelha e resina, temos:

% v/v	% phr
10	20
20	46
30	79

Tabela 5 – Relação entre porcentagem volumétrica e porcentagem em relação ao peso de resina.

Tendo em mãos essa relação e sabendo que a porcentagem máxima em relação ao peso de resina utilizada no trabalho de **(OLIVEIRA et al, 2013)** foi de 15%, pode-se ter certeza de que a quantidade de lama vermelha utilizada nos ensaios descritos nessa dissertação são muito maiores do que nos trabalhos referidos, evidenciando que o efeito enfraquecedor ocorreu a baixas quantidades e que o efeito de reforço está ocorrendo a altas quantidades de lama vermelha.

A hipótese da estrutura de nanocompósitos auxilia na interpretação e compreensão do comportamento dos corpos de prova reforçados com as fibras de curauá a 5% e 10% com orientação randômica e longitudinal, descritos nos gráficos 12 e 13.

É conhecido através de literaturas consagradas que compósitos reforçados com fibras de orientação longitudinal oferecem maiores resistências à tração do que os reforçados com fibras de orientação randômica. Essa informação explica os comportamentos dos corpos de prova com 0% de lama vermelha e com 5% e 10% de fibra de curauá, conforme os gráficos 12 e 13.

Para os compósitos de orientação longitudinal das fibras, a porcentagem de 10% de lama vermelha ainda apresenta comportamento influenciado pelo efeito enfraquecedor, sendo mais intenso a 5% de fibra (redução de 35,44% do módulo de elasticidade) do que a 10% de fibra (redução de 28,78% do módulo de elasticidade). Isso indica que na faixa em que o efeito de enfraquecimento é ativo, as fibras têm um efeito positivo na recuperação de resistência.

Por outro lado, com os corpos de prova com fibras de orientação randômica para 5% de fibra a redução do módulo de elasticidade foi pequeno (11,47%) e para 10% de fibra ocorreu um aumento significativo (50,85%). Uma possível explicação é que pelo fato da orientação randômica das fibras ser espacialmente mais distribuída,

as fibras atuam como conexões entre as estruturas de nanocompósitos formadas, e assim, para 5% de fibras a redução é pequena e para 10% de fibras o aumento é consideravelmente grande.

A 20% e 30% de lama vermelha a mistura entre a resina e a lama vermelha torna-se bastante viscosa e aumenta a dificuldade de impregnação total das fibras, formando regiões secas (regiões de fibras não envolvidas por resina) dentro dos compósitos. Esse fato pode explicar o comportamento dos corpos de prova com 10% de fibra a 20% e 30% de lama vermelha, como mostrado no gráfico 13.

Os resultados para 20% e 30% de lama vermelha mostrados no gráfico 12 indicam que a 5% de fibra provavelmente não ocorreram regiões secas no interior dos corpos de prova. Esses resultados também indicam o funcionamento conjunto dos mecanismos de reforço pela adição das fibras de curauá e dos nanocompósitos formados entre a resina e a lama vermelha para essa configuração, ou seja, a 5% de fibra e a 20% e 30% de lama vermelha. Os corpos de prova com orientação randômica das fibras apresentaram módulos de elasticidade superiores aos com orientação longitudinal devido sua melhor distribuição espacial, tornando essa orientação mais efetiva para atuar como conexões do que a orientação longitudinal.

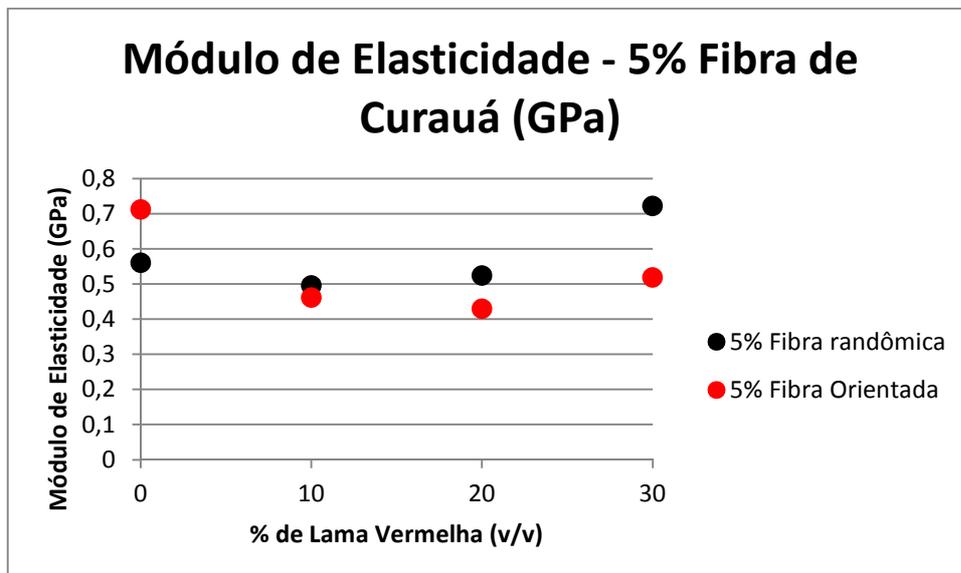
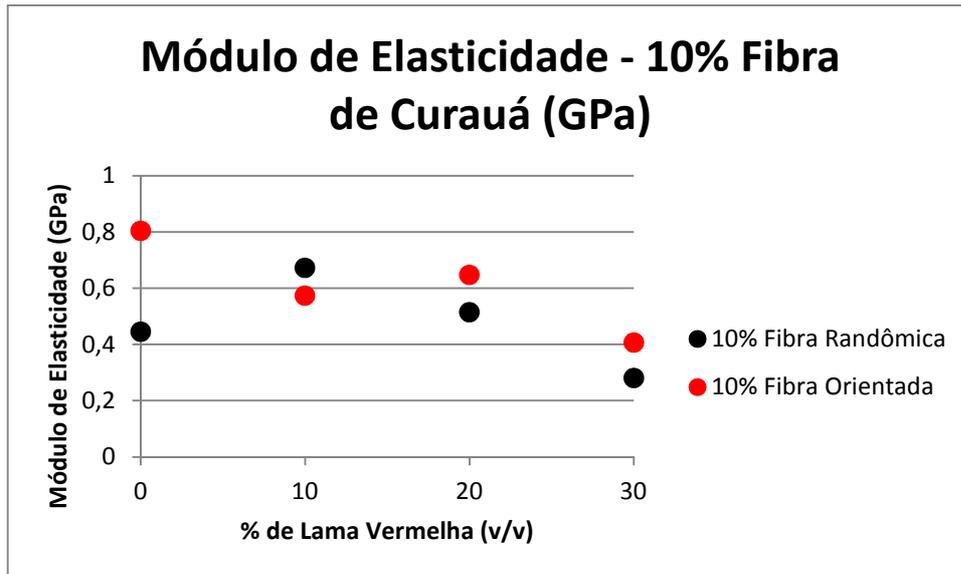


Gráfico 12 – Módulos de Elasticidade a 5% Fibra de Curauá.



Gráficos 13 – Módulos de Elasticidade a 10% de Fibra de Curauá.

Com base no fato de que os dados de resistência à tração foram mais satisfatórios para 5% de fibra de curauá, apenas os dados para orientação randômica e longitudinal referentes a essa porcentagem de fibra foram ajustados estatisticamente a modelos matemáticos de regressão.

Foi utilizado o mesmo método descrito para a modelagem da densidade, o método de minimização dos quadrados dos resíduos (mínimos quadrados). Primeiramente, não foi possível fazer as regressões para modelos baseados na regra das misturas, uma vez que o gráfico 12 mostra que o comportamento não foi linear e o coeficiente de determinação obtido para tais regressões foram próximos de 26%, indicando a total inadequação de tais modelos. Logo, de acordo com o comportamento quadrático apresentado no gráfico 12, esse foi o modelo escolhido para realizar as regressões dos módulos de elasticidade a 5% fibra de curauá de orientação randômica e longitudinal em função do teor de lama vermelha.

Para a orientação randômica, a equação 19 descreve o modelo com coeficientes de determinação e de determinação ajustado iguais a 99,25% e 97,73% respectivamente. O ajuste é mostrado no gráfico 14.

$$E = 6,56677(\%LV^2) - 1,45658(\%LV) + 0,56413 \quad (19)$$

Onde: %LV = porcentagem de lama vermelha (base unitária).

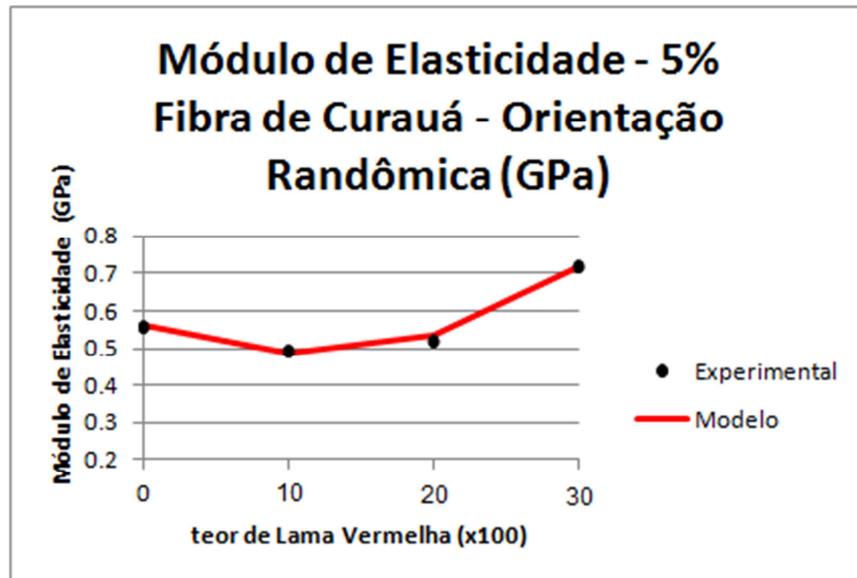


Gráfico 14 – Módulo de Elasticidade a 5% de fibra randômica modelado.

Para a orientação longitudinal, a equação 20 descreve o modelo com coeficientes de determinação e de determinação ajustado iguais a 99,08% e 97,24% respectivamente. O ajuste é mostrado no gráfico 15.

$$E = 8,485076(\%LV^2) - 3,15696(\%LV) + 0,706883 \quad (20)$$

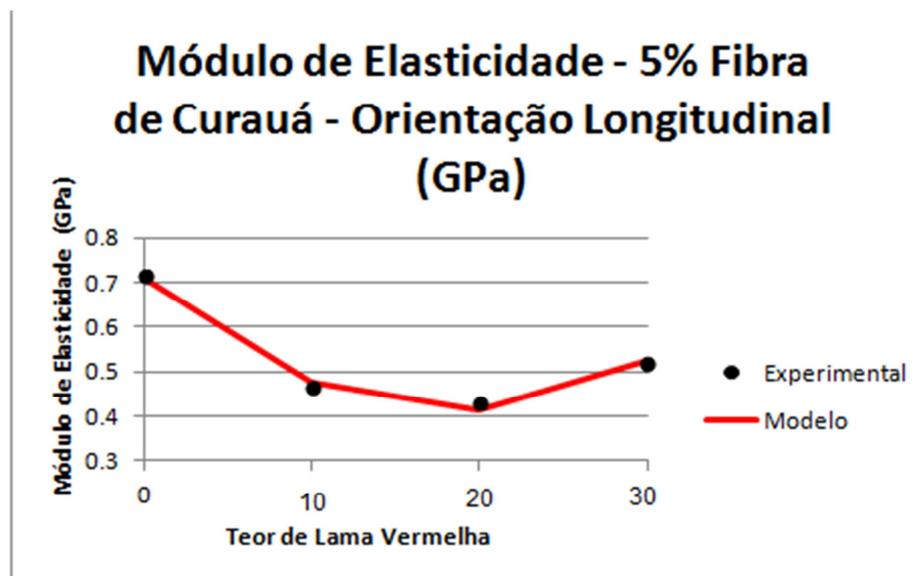


Gráfico 15 – Módulo de Elasticidade a 5% de fibra orientada modelado.

Os testes de normalidades dos resíduos das duas regressões, conforme os gráficos 16 e 17, indicam que os dados são satisfatórios para a distribuição normal e que não ocorrem tendências nos resultados.

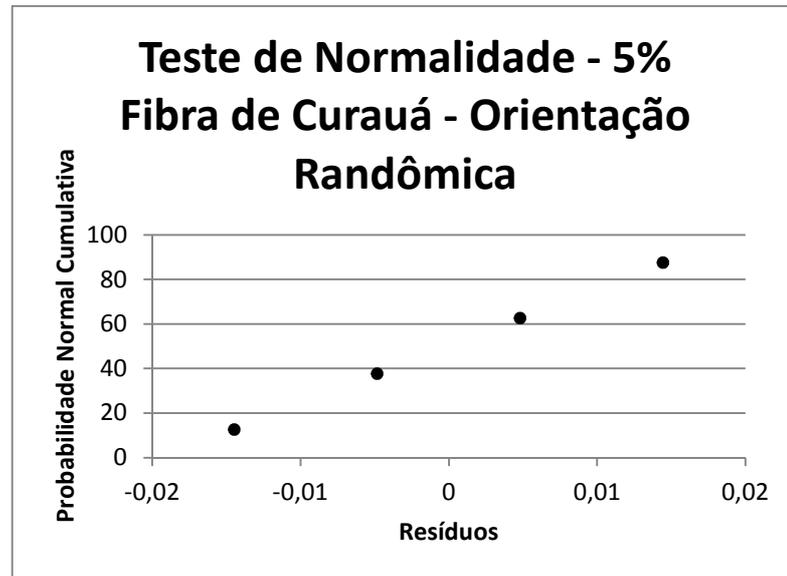


Gráfico 16 – Teste de Normalidade de resíduos a 5% de fibra randômica.

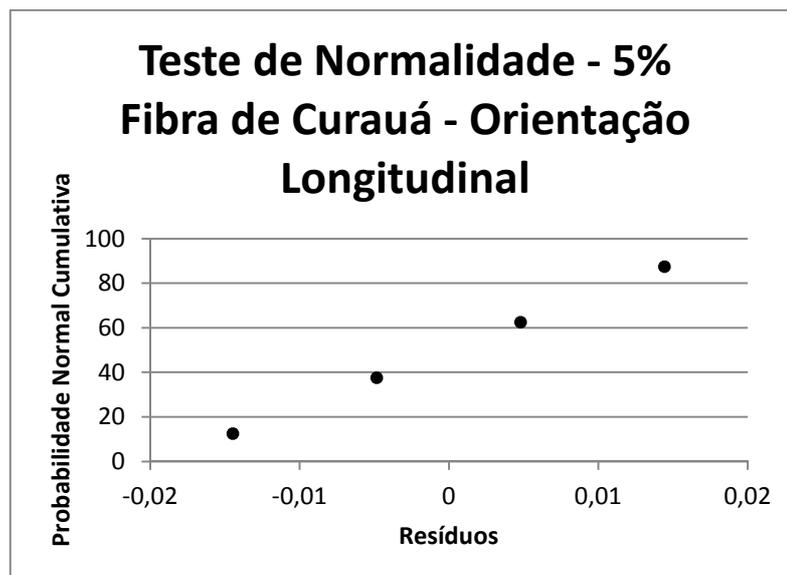


Gráfico 17 – Teste de Normalidade de resíduos a 5% de fibra orientada.

4.2 – RETARDÂNCIA DE CHAMAS

Os ensaios realizados no IPEN mostraram um pico endotérmico por volta de 200°C para compósitos com lama vermelha. Conforme o trabalho de **(HILDEBRANDO, SOUZA E NEVES, 1999)**, na calorimetria diferencial de varredura de lama vermelha é observado um pico semelhante na faixa de 150°C a 280°C referente à perda de água estrutural em zeólitas presentes na lama vermelha. Essa informação torna-se útil na interpretação do pico endotérmico de 200°C observados nos ensaios de DSC obtidos no IPEN.

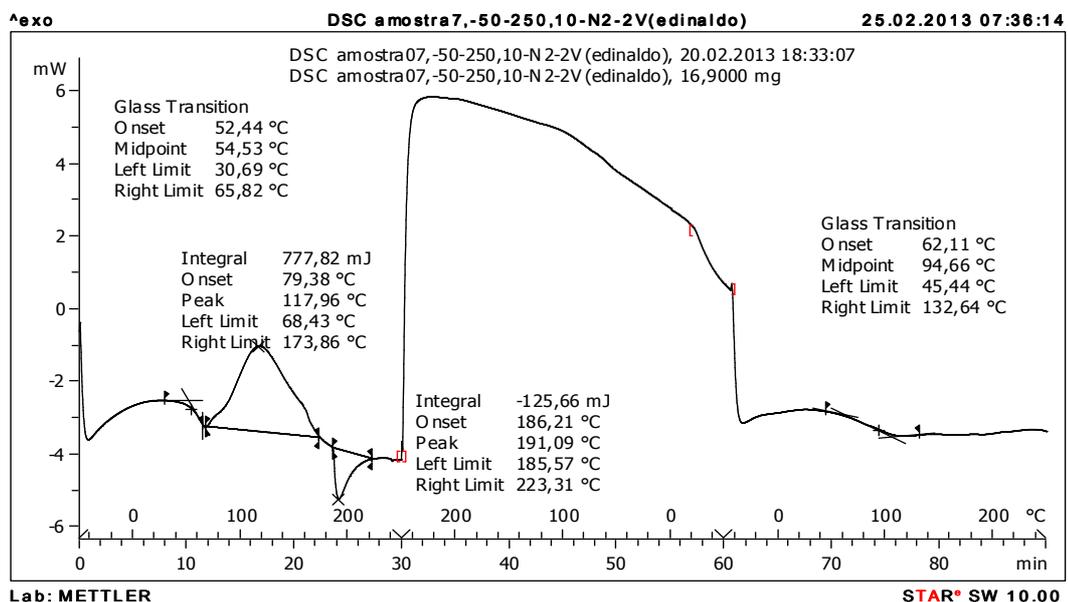


Gráfico 18 - Poliéster com Fibra e com lama vermelha.

Apesar da diferença de temperatura, o pico encontra-se dentro da faixa descrita no trabalho de **(HILDEBRANDO, SOUZA E NEVES, 1999)** assim, pode-se supor que o pico também é referente à perda de água estrutural em zeólitas presentes na lama vermelha.

Conforme literaturas consagradas, um dos mais comuns mecanismos de retardância de chama é a liberação de água estrutural de óxidos hidratados ao atingirem suas temperaturas de desidratação correspondente. Desse modo, pode-se supor que os compósitos possuem um potencial para retardância de chama, porém, apenas com mais testes pode-se concluir com maior certeza e maior embasamento.

5 – CONCLUSÕES

Com base nos dados mostrados e discutidos, pode-se concluir os seguintes itens:

- A orientação das fibras não influencia no valor da densidade dos compósitos de poliéster insaturado reforçados com fibra de curauá e carregados com lama vermelha.
- A lama vermelha influencia no crescimento da densidade dos compósitos de maneira quase linear.
- O módulo de elasticidade dos compósitos tende a crescer em altas frações volumétricas de lama vermelha a 5% de fibra de curauá, apresentando crescimento mais intenso para compósitos com fibras de orientação randômica do que para com fibras de orientação longitudinal.
- Para 10% de fibra de curauá, tanto de orientação longitudinal como randômica, os compósitos com teor maior ou igual a 20% v/v de lama vermelha apresentam redução em seus módulos de elasticidade, provavelmente por anomalias referentes à dificuldade de impregnação das fibras com a mistura viscosa de lama vermelha e resina poliéster.

6 – SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Há necessidade de maior investigação a respeito da possível formação de nanocompósitos devido à interação entre a lama vermelha e a matriz. Em nossa pesquisa foi percebido que a resina é modificada pela ação da lama vermelha, porém, ainda não fomos capazes de descobrir que tipo e magnitude de modificação ocorreu. É, portanto, sugerido que sejam realizados maiores estudos a respeito dessa interação.

Também é sugerido realizar outros testes de caracterização dos compósitos, como resistência à flexão, abrasão e microscopia eletrônica de varredura (MEV) da secção fraturada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALUMINIUM OXIDE, In: KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. 4th Edition, vol. 2: ALKANOLAMINES – ANTIBIOTICS. 1998.

ARUMUNGA PRABU, V.; KALIRASU, S.; UTHAYAKUMAR, M.; MANIKANDAN, V. Processing and characterization of red mud filled sisal fibre reinforced polymer composite. **International Conference on Advances in Engineering, Science and Management (ICAESM)**, 2012.

ARUMUNGA PRABU, V.; UTHAYAKUMAR, M.; MANIKANDAN, V. Investigation of the mechanical properties on red mud filled polyester banana composites using grey relational technique. **Materials Physics and Mechanics**, vol. 14, nº 1, p. 57-63, 2012.

BAGHERPOUR, S.; BAGHERI, R.; SAATCHI, A. Effects of concentrated HCl on the mechanical properties of storage aged fiberglass polyester composite. **Materials and Design**, vol. 30, nº 2, p. 271-274, 2009.

BÁNVÖLGYI, G.; HUAN, T. M. De-watering, disposal and utilization of red mud: state of the art and emerging technologies. **International Comitee for the Study of Bauxite Alumina Aluminium – ICSOBA**, vol. 2, p. 14 - 29, 2009.

BHAT, A.H.; ABDUL KHALIL, H.P.S.; BANTHIA, A.K. Thermoplastic Polymer based Modified Red Mud Composite Materials. **Advances in Composite Materials – Ecodesign and Analysis**. P. 55-86, India: Intech Open I. 2011.

CABLIK, V. Characterization and applications of red mud from bauxite processing. **Gospodarka Surowcami Mineralnymi**, vol. 23, nº 4, 2007.

CALISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 7th edition. John Wiley & Sons, 2007. p. 578-579.

CARRAHER, C.E. **Giant Molecules**: essential material for everyday living and problem solving. 2nd Editon, John Wiley & Sons, New Jersey, NJ, 2003.

CRAWFORD, R. J. **Plastics Engineering**. 3rd edition. Butterworth-Heinemann, 2002. p. 170.

CUNHA, E.J.S. **Desgomagem de feixes de fibras de curauá (*Ananas erectifolius* S.): Influência das variáveis de processo na solubilidade do material péctico e nas propriedades mecânicas.** 1998, 64p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Belém.

CUNHA, E. J. S.; MIRANDA, R. M.; SOUZA, J. A. S.; OLIVEIRA, M. Jr. A. Influence of the addition of red mud from Bayer process in polymer matrixes of isophthalic polyester. **International Comitee for the Study of Bauxite Alumina Aluminium – ICSOBA (2012).**

DASH, A.K.; THATOI, D.N.; SARANGI, M.K. Analysis of the mechanical characteristics of red mud filled hybridized composites. **Frontiers in Automobile and Mechanical Engineering (FAME)**, p. 8-11, 2010.

DELAHAYE, N.; MARAIS, S.; SAITER, J.M.; METAYER, M. Characterization of unsaturated polyester resin cured with styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 67, nº 4, p. 695-703, 1998.

DJURIC, I.; MIHAJLOVIC, I; ZIVKOVIC, Z. Kinetic modeling of different bauxite types in Bayer leaching process. **Canadian Metallurgical Quarterly**, vol. 49, nº 3, p.209-218, 2010.

ELEKEIROZ. **Manual do Poliéster Insaturado.** Departamento Técnico – São Bernardo do Campo. Julho, 1988.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science** (2012), <http://dx.doi.org/j.progpolymsci.2012.04.003>

GRISON, E.C.; HOFFMAN, R.S.; LARA, C.S. **Poliéster Insaturado.** Universidade Federal de Santa Maria. Maio, 1987.

GU, H. Behaviours of glass fibre/unsaturated polyester composites under seawater environment. **Materials and Design**, vol. 30, nº 4, p. 1337-1340, 2009.

GU, H.; HONGXIA, S. Effect of water absorption on the mechanical properties of glass/polyester composites. **Materials and Design**, vol. 28, nº 5, p. 1647-1650, 2007.

HAIDER, M.; HUBERT, P.; LESSARD, L. Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives. **Composites: Part A**, vol. 38, nº 3, p. 994-1009, 2007.

HILDEBRANDO, E.A.; SOUZA, J. A. S.; NEVES, R. F. Aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como material-prima na indústria de cerâmica estrutural. **43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 1999.

HIND, A.R.; BHARGAVA, S.K.; GROCOTT, S.C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 146, nº 1-3, p. 359-374, 1999.

HSU, C.P.; JAMES LEE, L. Structure formation during the copolymerization of styrene and unsaturated polyester resin. **Polymer**, vol. 32, nº 12, p.2263-2271, 1991.

HSU, C.P.; JAMES LEE, L. Free-radical crosslinking copolymerization of styrene / unsaturated polyester resins: 3. Kinetics-gelation mechanism. **Polymer**, vol. 34, nº 21, p. 4516-4523, 1993.

JENA, H.; SATAPHATY, A.K. Fabrication, mechanical characterization and wear response of hybrid composites filled with red mud: an alumina plant waste. **Proceedings of International Conference on Advances in Mechanical Engineering**, 2011.

JOSHI, S.V.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber composite? **Composites: Part A**, vol. 35, nº3, p. 371-376, 2004.

KABIR, M.M. et al. chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview. **Composites: part B** (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.composites.b.2012.04.053>

KALIA, S.; KAITH, B.S.; KAUR, I. Pretreatments of Natural Fibers and their Applications as Reinforcing Materials in Polymer Composites – A Review. **Polymer Engineering & Science**, vol. 49, nº 7, p. 1253-1272, 2009.

KHOUN, L.; PALARDY, G.; HUBERT, P. Relation between volumetric changes of unsaturated polyester resin and surface finish quality of fiberglass/unsaturated polyester composites panels. **Polymer Composites**, vol. 32, nº 9, p. 1473-1480, 2011.

LAMEIRA, O.A.; **Aspectos técnicos e sócio-econômicos da aplicação da micropropagação na produção de fibras: o caso do curauá.** In: XVII Congresso Brasileiro de Floricultura e Plantas Ornamentais, IV Congresso Brasileiro de Cultura de Tecidos de Plantas. Aracaju-Sergipe-Brasil. 18 – 23 de Outubro de 2009.

LEDO, I.A.M.; **O Cultivo do Curauá no Lago Grande da Franca.** Belém: Banco de Crédito da Amazônia S. A. 1967, 23p.

LI, W.; JAMES LEE, L. Shrinkage control of low-profile unsaturated polyester resins cured at low temperature. **Polymer**, vol. 39, nº 23, p. 5677-5687, 1998.

LIU, D.; WU, C. Stockpiling and comprehensive utilization of red mud research progress. **Materials**, vol. 5, nº 7, p. 1232-1246, 2012.

MAHAPATRA, S.S.; DATTA, S. A grey-based Taguchi method for wear assessment of red mud filled polyester composites. **International Journal of Modeling and Optimization**, vol. 1, nº 1, p. 80-88, 2011.

NAZARE, S.; KANDOLA, B.K.; HORROCKS, A.R. Flame-retardant unsaturated polyester resin incorporating nanoclays. **Polymer for Advanced Technologies**. Vol. 17, p. 294-303, 2006.

OLIVEIRA, F. H.; HELFER, A. L.; AMICO, S. C. Mechanical behavior of unidirectional curaua fiber and glass fiber composites. **Macromolecules Symposia**, Vol. 319, p. 83-89, 2012.

OLIVEIRA, M. Jr. A.; CUNHA, E.J.S.; SOUZA, J.A.S.; NEGRÃO, E.M. Influence Of The Red Mud Content In Mechanical Properties Of Natural Fiber-reinforced Polymer Composites. **Characterization of Minerals, Metals and Materials 2013 – TMS (The Minerals, Metals and Materials) 2013**.

PIETAK, A.; KORTE, S.; TAN, E.; DOWNARD, A.; STAIGER, M.P. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibers, **Applied Surface Science**, vol. 253, nº 7, p. 3627-3635, 2007.

QIU, R.; REN, X.; FIFIELD, L.S.; SIMMONS, K. L.; LI, K. Hemp-Fiber-Reinforced Unsaturated Polyester Composites: optimization of processing and improvement of

interfacial adhesion. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 121, nº 2, p. 862-868, 2011.

RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered Silicate Nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**. Vol. 28, p.1539-1641, 2003.

RIBEIRO, D.V.; SILVA, A.M.S.; LABRINCHA, J.A.; MORELLI, M.R. Estudo das reações álcalis-sílicas associadas ao uso da lama vermelha em argamassas colantes e de revestimento. **Cerâmica**, vol. 58, nº 345, p. 90-98, 2012.

SATAPATHY, A.; PATNAIK, A. Analysis of Dry Sliding Wear Behavior of Red Mud Filled Polyester Composites using the Taguchi Method. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, vol. 29, nº 19, p. 2883-2897, 2010.

SAROJA DEVI, M.; MURUGESAN, V.; RENGARAJ, K.; ANAND, P. Utilization of flyash as filler for unsaturated polyester resin. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 69, nº 7, p. 1385-1391, 1998.

SILVA FILHO, E.B.; ALVES, M.C.M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, vol. 12, nº 2, p.322-338, 2007.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4th edition. John Wiley & Sons, 2006. p. 765.

SOUZA, Wander Burielo de. **Estudo da adição de lama de bauxita em polímero de poli(metacrilato de metila) por meio de polimerização em massa e moldagem em casting**. 2008. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Tecnologia Nuclear – Materiais) – instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares..São Paulo, 2008.

VARGAS, M.A.; SACHSENHEIMER, K.; GUTHAUSEN, G. In-situ investigations of the curing of polyester resin. **Polymer Testing**, vol. 31, nº 1, p.127-135, 2012.

VARNAVAS, S.P.; BOUFONOS, D.; FAFOUTIS, D. An investigation of the potential application of bauxite residue in soil / sediment remediation. **Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology**, Rhodes Island, Greece, 1-3 September 2005.

VARNAVAS, S.P.; BOUFUNOS, D.; FAFOUTIS, D. An investigation of the potential application of bauxite residue for the improvement of the environmental conditions in a marsh environment. **Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology**, Kos Island, Greece, 5-7 September 2007.

VILAS, J.L.; LAZA, J.M.; GARAY, M.T.; RODRÍGUES, M.; LEÓN, L.M. Unsaturated polyester resins cure: kinetic, rheologic, and mechanical-dynamical analysis. I. Cure kinetics by DSC and TSR. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 79, n^o 3, p. 447-457, 2001.

VISCO, A.M.; BRANCATO, V.; CAMPO, N. Degradation effects in polyester and vinyl ester resins induced accelerated aging in seawater. **Journal of Composite Materials**, vol.46 , n^o 17, p. 2025-2040, 2012.