

2

Materiais Compósitos

O termo “material compósito” surgiu em meados do século 20 como uma promissora classe de materiais de engenharia [5]. A palavra compósito significa: “formado por duas ou mais partes distintas”. Por esta definição, qualquer material constituído de dois ou mais componentes com propriedades físico-químicas distintas e não miscíveis, podem ser tratados como um material compósito. Ademais, a idéia de combinar elementos distintos para produzir um material com propriedades diferentes das características individuais de cada um desses componentes tem sido usada pelo ser humano há séculos.

Seguindo essa definição, a maioria dos materiais naturais que emergiram do resultado de um processo de evolução prolongado também pode ser tratado como um material compósito. Essa questão foi abordada por [6], ao observar que “praticamente tudo nesse mundo é um material compósito”. A fim de melhor especificar esse tipo de material, Chawla somente o classifica como compósito quando: é fabricado pelo homem (portanto, materiais naturais, como a madeira, são descartados); consiste de duas ou mais fases físicas e/ou quimicamente distintas, adequadamente arrançadas ou distribuídas e com uma interface separando-as; e apresentam características não observadas em nenhum dos componentes isolados.

Em sua maioria, os materiais compósitos são fabricados a partir de dois elementos: um material base, chamado matriz, e um reforço ou carga, disperso no primeiro. A matriz também é conhecida como fase contínua, enquanto o reforço, fase dispersa. Tais materiais são separados por uma interface, mas ainda assim possuem uma grande capacidade de adesão [7]. Em geral, o propósito da matriz é proteger o reforço do ambiente externo, evitando que o material disperso entre em contato com meios ácidos ou corrosivos, manter o reforço em seu lugar e transferir a tensão para o reforço. A rigidez e resistência vêm do reforço, o qual pode ser formado por fibras ou partículas. Tipicamente, quanto maior a quantidade de reforço, maior a rigidez e resistência do compósito obtido. Ao se utilizar partículas, a fase dispersa pode ser chamada de carga. Os compósitos mais utilizados possuem matrizes poliméricas e reforços fibrosos. O uso de polímeros como matriz

se deve, em geral, à sua facilidade de manipulação. As fibras apresentam propriedades importantes para o propósito final do material. A matriz contribui com propriedades inerentes do material maciço, enquanto o reforço melhora propriedades, que são direcionalmente dependentes [8], ou seja, dependem da direção das fibras.

A figura 2.1 (adaptada de [6]) faz uma comparação, meramente ilustrativa, entre os materiais monolíticos convencionais, como alumínio e ferro, e compósitos. Essa figura indica as possibilidades de aprimoramento que podem ser obtidas pelo uso de materiais compósitos.

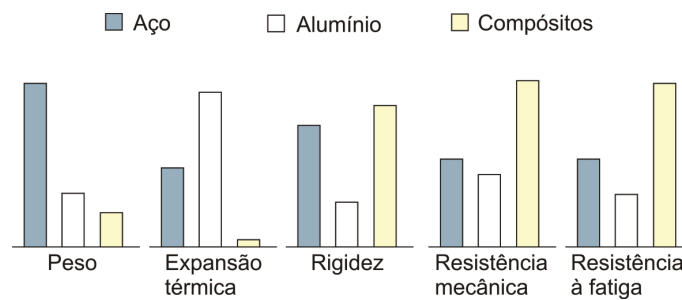


Figura 2.1: Comparação entre materiais monolíticos convencionais e materiais compósitos.

As propriedades dos compósitos dependem tanto das características do reforço (quantidade, tamanho, forma e distribuição), quanto da matriz. Sendo assim, vários tipos de classificação são disponíveis para tais materiais. A taxonomia os define em termos do tipo de matriz e da morfologia de seus agentes de reforço. Quanto ao tipo de matriz podem ser poliméricos, metálicos ou cerâmicos. Já quanto ao reforço, particulados (partículas grandes ou dispersas), fibrosos (fibras longas ou curtas) ou estruturais (laminados). Recentemente, com a inserção de nanopartículas como agentes de reforço, uma nova classe de materiais foi criada, sendo chamada de nanocompósitos.

2.1

Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais em que a fase dispersa é constituída por partículas na escala nanométrica. Ao contrário da abordagem tradicional, em que o uso de partículas tem, muitas vezes, a função de simplesmente preencher volume e reduzir o custo final do produto, a interação da matriz com as nanopartículas oferece sempre uma melhoria nas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e térmicas. Ao manter a mesma concentração (volume ou massa), esses materiais apresentam uma área superficial maior que os microcompósitos e, diferentemente destes, precisam de pouco volume de carga para alterar significativamente as propriedades. Enquanto os microcompósitos precisam de um

volume de carga na faixa de 30% em volume (v/v), nos nanocompósitos uma composição acima de 10% v/v costuma apresentar decaimento do desempenho.

Em termos taxonômicos os nanocompósitos mantêm a mesma lógica de classificação, porém são diferentes, podendo ser classificados em: esféricos, baculiformes ou lamelares. Para cada uma dessas classificações, pode-se citar como exemplo a sílica, o nanotubo de carbono e a montmorilonita, respectivamente. Essas nanocargas podem ser tratadas de diversas formas, buscando melhorar a interface entre a matriz e a carga, como é o caso de nanotubos de carbono aminofuncionalizados [9].

Deve-se ter em mente que o intuito do nanocompósito, no que diz respeito às propriedades mecânicas, não é substituir compósitos com fibras, uma vez que o aumento das propriedades ao se utilizar os nanoparticulados não é superior às obtidas com fibras. Uma das propostas atuais é a hibridização entre as duas abordagens, obtendo um material com duas cargas, porém mais leve e com propriedades superiores.

2.2

Matrizes

Como já mencionado, quanto à classificação de materiais compósitos pode-se ter matrizes cerâmicas, metálicas ou poliméricas. Devido à versatilidade de fabricação que os polímeros permitem, o uso de polímeros cresceu e hoje é tido como o meio contínuo mais frequentemente aplicado na fabricação de materiais compósitos. Os principais polímeros de engenharia podem ser divididos em três classes principais: termoplásticos, termorrígidos e elastômeros. Embora suas propriedades sejam muito diferentes, todos os polímeros são formados por longas moléculas compostas por uma unidade estrutural menor, o monômero, ligadas por ligações covalentes. Essas longas moléculas são ligadas entre si por meio de fracas ligações Van der Waals e pontes de hidrogênio (secundárias) ou por essas duas mais ligações cruzadas covalentes.

Os termoplásticos costumam ser descritos como polímeros lineares, onde as cadeias não têm ligações cruzadas. Esta é a razão pela qual amolecem ao serem aquecidos, pois as ligações secundárias se rompem, tornando-os um líquido viscoso. Ao se tornar viscoso, o polímero é facilmente moldado. Os termoplásticos mais usuais são o polietileno (PE), polipropileno (PP), politetrafluoretileno (PTFE), poliestireno (PS), cloreto de polivinila (PVC), polimetilmetacrilato (PMMA) e poliamida ou náilon 6 (PA6).

Os polímeros termorrígidos, ou termofixos, são os mais empregados como matrizes em compósitos. Estes são produzidos pela mistura de dois componentes, uma resina e um endurecedor, que reagem e endurecem, seja em tempe-

ratura ambiente, seja por aquecimento. O polímero resultante costuma ter um número muito grande de ligações cruzadas. Tais ligações se formam durante a polimerização da resina líquida com o endurecedor. Quando reaquecido, as ligações secundárias adicionais se rompem e a rigidez do polímero diminui, mas as ligações cruzadas impedem o fluxo viscoso, de modo que o polímero não pode ser trabalhado a quente. Se o aquecimento continuar, ele se decompõe. Os termorrígidos mais usuais são o epóxi, poliéster e o fenol-formaldeído.

Os elastômeros, ou borrachas, são polímeros quase lineares com ligações cruzadas ocasionais nas quais, em temperatura ambiente, as ligações Van der Waals já se fundiram. As ligações cruzadas (covalentes) proporcionam a “memória” do material, de modo que ele volta à sua forma original ao ser descarregado. Os elastômeros mais usuais são o poliisopreno, polibutadieno e policloropreno.

Outro fator que influencia as propriedades dos polímeros termoplásticos é a conformação de suas cadeias. Eles podem se encontrar em três arquiteturas distintas como mostra a figura 2.2 (adaptada de [2]). No polímero isotático (a), todas as ramificações, ou grupos laterais, se encontram distribuídas somente para um lado da cadeia, no sindotático (b), há uma distribuição uniforme das ramificações intercalando o lado da cadeia e no atático (c), as ramificações são aleatórias.

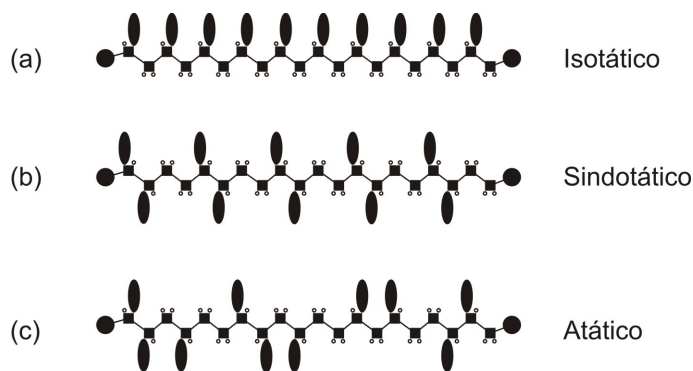


Figura 2.2: Arquitetura molecular dos polímeros.

2.3 Partículas

As partículas utilizadas em nanocompósitos, como mencionado anteriormente, possuem três formas: esféricas, baculiformes e lamelares.

2.3.1 Esféricas

Historicamente, as partículas esféricas foram utilizadas meramente para reduzir o custo das resinas mais caras, preenchendo o volume sem expectativa de ganhos em propriedades. Nanopartículas esféricas como a sílica (SiO_2), carbonato de cálcio ($CaCO_3$), titanato (TiO_2) e negro de fumo (CB), têm sido usadas no preparo de nanocompósitos. Entre elas o carbonato de cálcio é um dos mais utilizados como carga inorgânica para termoplásticos. O diâmetro das partículas de $CaCO_3$ disponíveis comercialmente variam entre 1 a 50 μm . O resultado de inúmeros estudos indicam que a melhoria de propriedades mecânicas com partículas micrométricas de $CaCO_3$ é mínima [10] [11] [12]. A principal razão apontada é a pequena interação carga-polímero. O uso de nano- $CaCO_3$ pode trazer novas teorias sobre a interação polímero-carga, devido ao aumento brusco da área interfacial entre a carga e o polímero.

2.3.2 Baculiformes

Os nanotubos de carbono (NTC) são as partículas baculiformes mais pesquisadas atualmente, porém, outras partículas como os nanotubos de titanato e nanofibras de carbono, também têm sido estudados.

Descoberto em 1991 [13], o nanotubo de carbono possui uma estrutura tubular, similar a de uma folha de grafeno enrolada. De acordo com a inclinação na qual essa folha se encontra enrolada, o nanotubo recebe uma nomenclatura distinta, podendo ser “armchair”, “zigzag” ou “chiral”. Além disso, pode haver mais de um tubo concêntrico, sendo chamado de nanotubo de parede única (NTCPU), se uma, dupla (NTCPD), se duas, ou múltipla (NTCPM), se mais. A figura 2.3 apresenta de forma ilustrativa os diversos tipos de NTC.

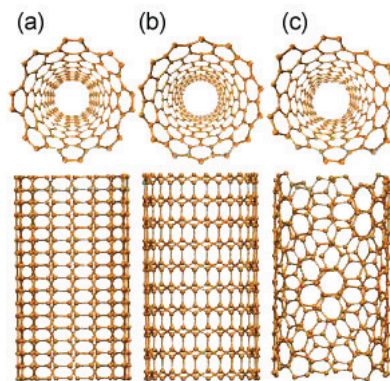


Figura 2.3: Estrutura molecular dos nanotubos de carbono: armchair (a), zigzag (b) e chiral (c).

Os nanotubos de carbono nem sempre apresentam uma boa interface com os polímeros. Para melhorar essa interação, a modificação da parede do nanotubo é realizada através de enxertos como é o caso dos nanotubos aminofuncionalizados [14].

Os nanotubos apresentam propriedades mecânicas muito elevadas, uma vez que todas suas ligações são covalentes. O módulo de Young desse material é da ordem de 1 TPa, assumindo valores teóricos de 0,94 TPa para o “armchair” e “zigzag”, 0,92 para o “chiral” e entre 0,8 a 0,9 para o NTCPM. As propriedades eletrônicas também são muito exploradas pois conforme o nanotubo estiver “enrolado” pode se comportar como um semicondutor ou um metal. Além disso, todos os nanotubos são considerados bons condutores térmicos longitudinalmente e bons isolantes transversalmente.

2.3.3

Lamelares

A principal representante das partículas lamelares em um nanocompósito é a argila mineral montmorilonita (MMT). A montmorilonita foi primeiramente localizada em Montmorillon, na França, daí a origem de seu nome. Possui estrutura cristalina formada por duas folhas de tetraedros de silicatos que partilham um dos vértices com uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio (figura 2.4). O empacotamento das camadas é resultado de forças de Van der Waals, deixando entre as folhas um espaço vazio denominado galeria interlamelar, a qual possui espaçamento médio de 1 nm.

Os átomos de Si^{+4} nas posições tetraédricas são substituídos por Al^{+3} e os átomos de Al^{+3} nas posições octaédricas por Mg^{+2} ou Fe^{+2} , o que causa uma deficiência de carga na estrutura cristalina e surge um potencial negativo na superfície da argila. Este potencial negativo é compensado pela adsorção de cátions na superfície. Estes cátions, uma vez hidratados, podem ser trocados por sais orgânicos, como por exemplo, os sais de amônio quaternário, que tornam organofílica a superfície da argila permitindo a intercalação de moléculas de monômero ou polímero. A quantidade total de cátions adsorvidos na argila é chamada de capacidade de troca iônica [15].

As características que levam a MMT a ser o reforço mais utilizado na obtenção de nanocompósitos são: sua origem natural, grande capacidade de inchamento e troca iônica, elevada razão de aspecto (50-1000) e elevada rigidez (módulo de elasticidade em torno de 178 GPa). A razão de aspecto, é a razão entre as dimensões, no caso de partículas lamelares, representa a razão entre o comprimento e a espessura. No Brasil, a argila natural que mais se assemelha à montmorilonita é a bentonita [16], produzida na Paraíba e no Paraná.

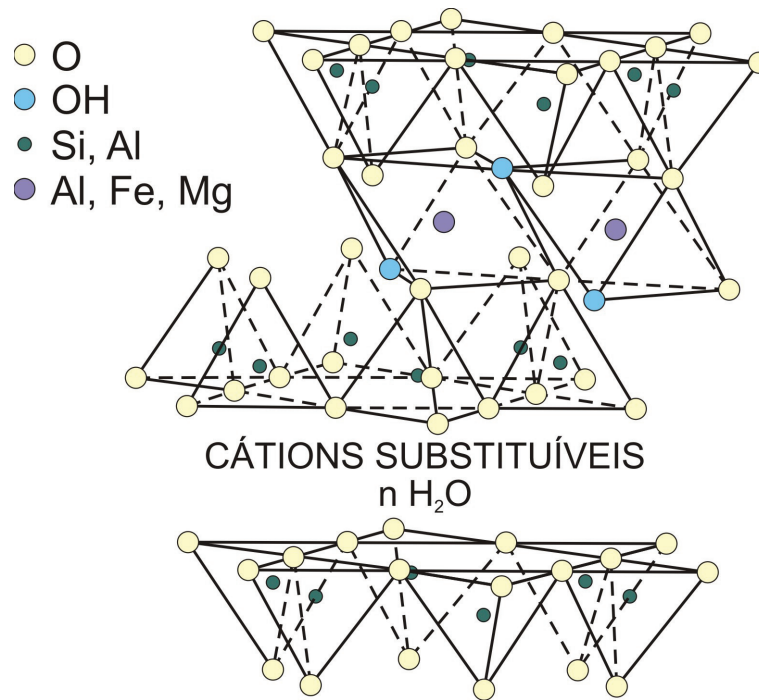


Figura 2.4: Estrutura molecular da montmorilonita.

2.4

Propriedades beneficiadas

Como dito anteriormente, o principal objetivo da produção de compósitos é combinar diferentes matrizes e reforços visando produzir novos materiais que possuam características superiores às de seus componentes bases. Teoricamente, qualquer propriedade pode ser alterada dessa forma. Dentre as mais estudadas atualmente encontram-se a permeabilidade a gases [17] e a água [18], estabilidade térmica [19], retardância a chamas [20], condutividade térmica [21] e elétrica [22]. O uso de nanocompósitos ainda permite redução no peso e fabricação de materiais translúcidos.

A barreira a gases se mostra uma propriedade interessante, principalmente para a indústria de embalagens. Com o uso de nanoargilas, as lamelas inseridas no polímero inviabilizam, ou diminuem a permeabilidade do polímero. A figura 2.5 demonstra o comportamento de uma molécula de gás atravessando um meio polimérico. No caso (a), um gás passa por um polímero puro sem grandes dificuldades, já no caso (b), a presença de nanopartículas torna o percurso realizado pelo gás mais tortuoso podendo, em certos pontos, até evitar o fluxo do gás.

Porém, a maioria dos materiais de engenharia depende essencialmente de suas propriedades mecânicas. O teste de tração é o mais utilizado na determinação de quão resistente e qual deformação esperar ao se aplicar uma determinada carga. A figura 2.6 mostra um teste de tração. A carga necessária

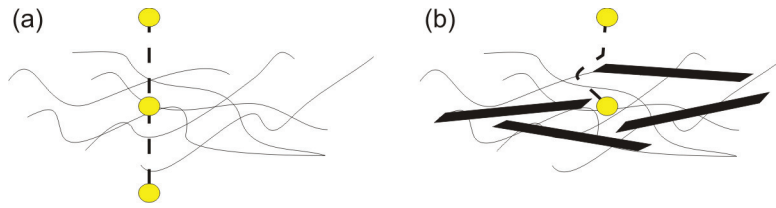


Figura 2.5: Permeabilidade a gás em polímeros (a) e nanocompósitos (b).

para produzir uma dada deformação é monitorada até que haja o rompimento, ou falha, do material. Uma curva de carga *versus* deformação é o resultado imediato do teste (figura 2.7).

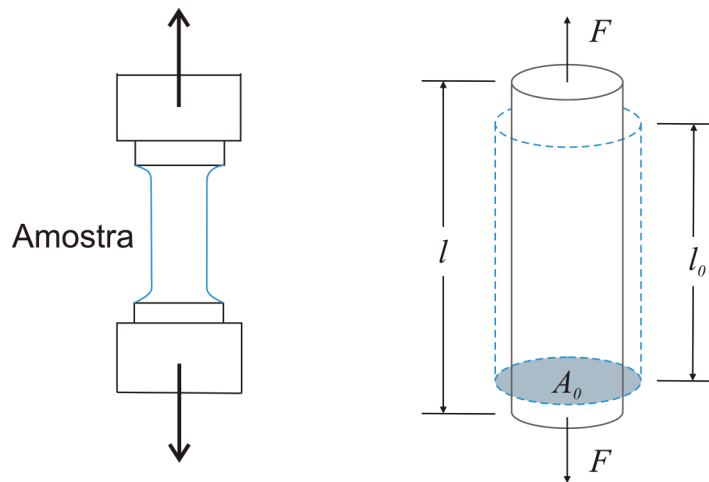


Figura 2.6: Teste de tração em materiais.

A tensão, σ , é definida pela equação 2-1.

$$\sigma = F/A_0 \tag{2-1}$$

onde F é a carga aplicada à amostra e A_0 a área da seção transversal original (sem carregamento). A deformação, ϵ , é definida na equação 2-2.

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{2-2}$$

onde l é o comprimento longitudinal em um determinado carregamento e l_0 é o comprimento original (sem carga). A figura 2.7 é dividida em duas regiões distintas: deformação elástica e plástica. A deformação elástica é a deformação temporária, ou seja, é totalmente restituída uma vez que a carga é retirada. A região elástica é a porção linear inicial do gráfico. A deformação plástica é a deformação permanente, não sendo totalmente recuperada quando a carga é removida. A região de deformação plástica é não linear e é gerada ao exceder o limite da deformação elástica. A definição de um ponto preciso em que o material deixa de ter um comportamento elástico e começa a ter um comportamento plástico é imprecisa. Para determinar esse valor, o que se

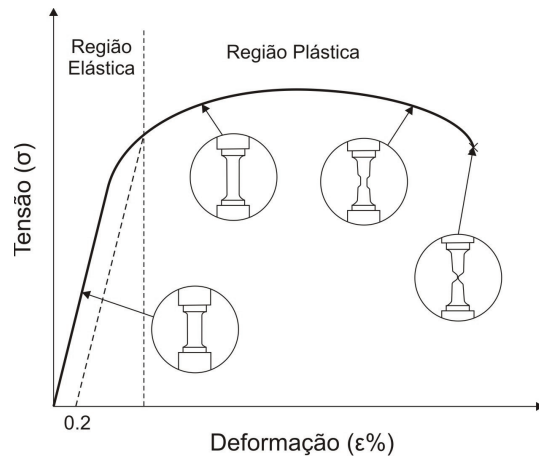


Figura 2.7: Curva tensão por deformação em um material.

faz é traçar uma reta paralela à região elástica, deslocada de 0,2% no eixo de deformação. Assim, analisa-se graficamente o ponto em que essa curva cruza a curva de tensão e neste ponto define-se o limite de escoamento.

A inclinação da curva de tensão-deformação na região elástica é o módulo de elasticidade, E , também conhecido como Módulo de Young. A linearidade desta curva é uma aplicação da lei de Hooke, conforme visto na equação 2-3.

$$E = \sigma / \epsilon \quad (2-3)$$

O módulo de Young é uma informação muito valiosa. Ele representa a rigidez de um material, ou seja, sua resistência à deformação elástica. Com o uso de materiais compósitos busca-se um valor intermediário entre o módulo da carga (máximo possível) e o da matriz. A figura 2.8 ilustra o comportamento de um compósito utilizando fibras como carga. Nela observa-se que o módulo do compósito está entre o das fibras e da matriz. Na região plástica, onde há o escoamento da matriz, a razão tensão/deformação. Outro fator importante é que após a fratura das fibras o módulo da matriz se torna superior ao do compósito.

2.5 Modelagem do Módulo de Young

Modelos numéricos e analíticos são ferramentas essenciais para o estudo das propriedades dos compósitos. Os modelos mais conhecidos para o módulo de elasticidade são os de Voigt e de Reuss, baseados na regra das misturas. Pal [23] estudou a aplicação desses modelos em materiais nanocompósitos e verificou uma baixa adaptação dos dados ao modelo, propondo quatro novos modelos empíricos para a aproximação desses dados.

Recentemente, o estudo de nanocompósitos está tendo bons resultados

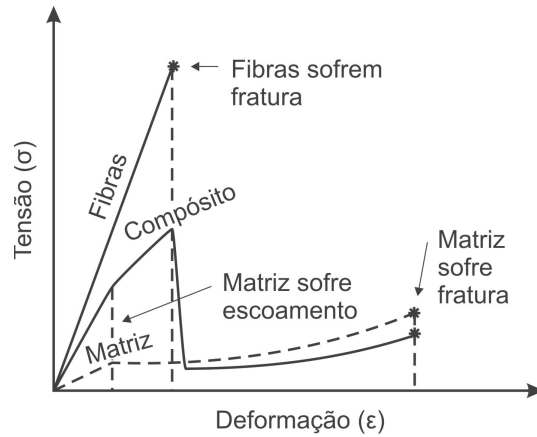


Figura 2.8: Curva tensão-deformação de um compósito de fibra contínua, mostrando como ela está relacionada com as das fibras e da matriz.

com a simulação atômica. Através da dinâmica molecular, a interação de cada átomo é levada em conta para o cálculo das propriedades do compósito. Através desse método, muitos sistemas estão sendo mais bem entendidos [24, 25, 26]. Entretanto, tal abordagem apresenta uma limitação computacional quanto ao número de átomos que podem ser simulados.

2.5.1

Regra das misturas

De acordo com a regra das misturas, cada fase constituinte do compósito contribui para as propriedades efetivas do compósito, sendo essa contribuição dependente apenas da fração volumétrica dos constituintes. As formulações da regra das misturas possibilitam, geralmente, apenas estimativas aproximadas.

O modelo de Voigt é formulado a partir da condição da iso-deformação da unidade básica dos compósitos. Sua elaboração foi realizada visando a inferência do comportamento de compostos fibrosos. A iso-deformação considera que tanto a deformação da fase contínua, ou matriz, quanto a das fases dispersas são iguais à deformação no compósito ($\epsilon_c = \epsilon_d = \epsilon_m$). Com isso, a tensão no compósito (σ_c) é descrita em termos das tensões e frações volumétricas da fase contínua (V_m) e da(s) fase(s) dispersas (V_d), segundo a equação 2-4.

$$\sigma_c = \sigma_d V_d + \sigma_m V_m \quad (2-4)$$

O módulo de elasticidade do compósito pode ser expresso em função do módulo de Young de cada um dos componentes e suas frações volumétricas (equação 2-5).

$$E_c = E_d V_d + E_m V_m \quad (2-5)$$

O modelo de Reuss assume a iso-tensão, na qual os componentes sofrem a mesma tensão ($\sigma_c = \sigma_d = \sigma_m$). Assim, o módulo pode ser modelado segundo

a equação 2-6.

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_d}{E_d} + \frac{V_m}{E_m} \quad (2-6)$$

As regras das misturas não levam em conta a presença de vazios nem os efeitos da interface, considerado uma interface perfeita entre matriz e carga. Esses modelos representam, assim, os limiares superior e inferior para os possíveis valores do módulo de elasticidade.

2.5.2 Modelos empíricos

Para nanocompósitos de plaquetas orientadas aleatoriamente, quatro diferentes equações foram propostas por [23]. Tais equações partem da expressão exata para o módulo volumétrico (K) e de cisalhamento (G) do compósito, definidos nas equações 2-7 e 2-8, respectivamente [27]. O módulo volumétrico de um material mede sua resistência à compressão uniforme e portanto indica o aumento de pressão requerido para causar uma determinada diminuição de volume. O módulo de cisalhamento caracteriza a distorção da forma de um material elástico ao se aplicar tensões cisalhantes.

$$\frac{K_c}{K_m} = 1 + \phi \left[\frac{(K_d - K_m)(3K_m + 4G_d)}{K_m(3K_d + 4G_d)} \right] \quad (2-7)$$

$$\frac{G_c}{G_m} = 1 + \phi \left[\frac{(G_d - G_m)(G_m + G_g)}{G_m(G_g + G_d)} \right] \quad (2-8)$$

onde,

$$G_g = \left[\frac{G_d(9K_d + 8G_d)}{6(K_d + 2G_d)} \right] \quad (2-9)$$

Nessas equações K_c , K_m e K_d são os módulos volumétricos do compósito, da matriz e da fase dispersa (carga), G_c , G_m e G_d os módulos de cisalhamento dos mesmos e ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa. O módulo de Young (E) e o coeficiente de Poisson (ν) são relacionados com K e G segundo a equação 2-10 e 2-11, respectivamente. O coeficiente de Poisson é a razão entre a deformação específica transversal e a longitudinal.

$$E = \left(\frac{9KG}{3K + G} \right) \quad (2-10)$$

$$\nu = \left(\frac{3K - 2G}{6K + 2G} \right) \quad (2-11)$$

Pode-se, então, chegar às expressões genéricas das equações 2-12 e 2-13 algebricamente [23].

$$K_c = \left[\frac{4G_d(K_m - K_d) + fK_d(3K_m + 4G_d)}{3(K_d - K_m) + f(3K_m + 4G_d)} \right] \quad (2-12)$$

$$G_c = \left[\frac{G_g(G_m - G_d) + fG_d(G_m + G_g)}{(G_d - G_m) + f(G_m + G_g)} \right] \quad (2-13)$$

A parte empírica do modelo se encontra na definição de f . As quatro funções propostas são descritas abaixo (equações 2-14) e serão referenciadas no decorrer desse trabalho como modelos I-IV, respectivamente.

$$f = \begin{cases} \exp(\phi) & \text{Modelo I} \\ (1 - \phi)^{-1} & \text{Modelo II} \\ \exp\left(\frac{\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right) & \text{Modelo III} \\ \exp\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-\phi_m} & \text{Modelo IV} \end{cases} \quad (2-14)$$

onde ϕ_m é a concentração volumétrica máxima de partículas que o compósito pode ter. Este valor é considerado um limite de percolação [23].

Por fim, o cálculo do módulo de Young pode ser realizado substituindo G e K na equação 2-15.

$$E_r = \frac{E_c}{E_m} = \left[\frac{9G_r K_r}{6(1 + \nu_m)K_r + 3(1 - 2\nu_m)G_r} \right] \quad (2-15)$$

onde K_r e G_r são os módulos relativos definidos como K/K_c e G/G_c , respectivamente.