



UFAM

Universidade Federal do Amazonas – UFAM

Faculdade de Tecnologia – FT

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais - PPGCEM**

**Estudo de Compósitos Poliuretânicos Reforçados com Fibras de
Malva**

Juliana dos Santos Carneiro da Cunha

Manaus – AM

2017

Universidade Federal do Amazonas – UFAM
Faculdade de Tecnologia – FT
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais - PPGCEM

Estudo de Compósitos Poliuretânicos Reforçados com Fibras de
Malva

Juliana dos Santos Carneiro da Cunha

Orientadora: Prof. Dra. Cristina Gomes da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Manaus – AM

2017

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C972e Cunha, Juliana dos Santos Carneiro da
Estudo de Compósitos Poliuretânicos Reforçados com Fibras de Malva / Juliana dos Santos Carneiro da Cunha. 2017
81 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Cristina Gomes da Silva
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. compósitos. 2. fibra vegetal. 3. malva. 4. poliuretano. I. Silva, Cristina Gomes da II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

JULIANA DOS SANTOS CARNEIRO DA CUNHA

Estudo de Compósitos Poliuretânicos Reforçados com Fibras de Malva

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) para obtenção de Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em 14 de dezembro de 2017

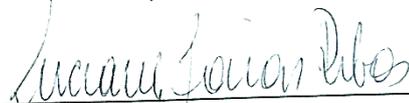
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Cristina Gomes da Silva (Orientadora e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Prof. Dra. Içamira Costa Nogueira
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Prof. Dra. Luciane Farias Ribas
Universidade Federal do Amazonas - UFAM (Membro Externo)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Professora Dra. Cristina Gomes por ter tornado este trabalho possível, pois seus ensinamentos foram a base para que o mesmo, hoje, estivesse concluído. Por seguinte, aos meus pais, Jacques Cabral e Gercilene Coêlho, que mesmo estando longe sempre me deram forças para continuar nos momentos mais difíceis, aos meus irmãos pelo incondicional apoio, principalmente nas últimas semanas que antecederam o fim.

Aos meus amigos, Francisco Maciel e Mitsuo Takeno, que fiz desde a graduação, se tornaram irmãos e caminharam comigo também no mestrado, pois me ensinaram coisas novas e sempre estiveram ali para me ajudar no que fosse, numa conversa ou assuntos colaborativos a produção desta pesquisa.

Aos novos amigos que fiz durante esses últimos dois anos, Wanisson, Diogo, Darbens, Hilton e Ingrity, principalmente aqueles que tiveram que me ajudar nas análises laboratoriais.

Ao grupo de Pesquisa do Lamac, especialmente ao José Victor e Viviane que tiraram minhas dúvidas sobre várias etapas na realização de meu trabalho.

Aos professores Lizandro Manzato e Virginia Giacon por ter me acolhido nos seus laboratórios quando precisei, e não foram poucas vezes.

Aos colegas e demais amigos que sempre os encontrava pelos corredores da FT e me davam uma palavra amiga.

Muito obrigada por fazerm parte da minha vida, dos meus conhecimentos e do meu caráter.

RESUMO

No Brasil é possível encontrar grande diversidade de fibras lignocelulósicas com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas capazes de elevar a resistência dos polímeros atuando como reforço em matrizes poliméricas. Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos poliméricos, utilizando como matriz a resina poliuretana à base de óleo de mamona reforçada com fibras de malva. Esta fibra nativa é típica da região amazônica, facilmente encontrada e ainda pouco estudada. Foram preparados compósitos com 30, 50 e 70% de fibra (em massa) de malva sem e com tratamento (com lignossulfonato de sódio, LS, em banho de ultrassom durante 1h). O comportamento destas fibras de malva inseridas na matriz poliuretânica de óleo de mamona (PU-OM) foram avaliadas quanto às propriedades físico-químicas e mecânicas. Foram utilizadas as técnicas de caracterizações químicas de fibras (não tratadas e tratadas) e difração de raios X (DRX) (para as fibras), Termogravimetria (TGA/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), ensaio mecânico de impacto, absorção de água e por fim Microscopia Óptica (MO) para investigar a região de fratura dos compósitos após ensaio de impacto. As análises químicas mostraram que após o tratamento das fibras com LS, o teor de lignina Klason total aumentou em 3%. Além disso, o pico na curva DTG após 470 °C, correspondente à lignina, teve um aumento significativo de intensidade (cerca de 30%). Os resultados de raio X mostraram que apesar da diminuição do teor de celulose nas fibras (de 59 para 53%) não houve alteração no índice de cristalinidade destas (mantido em aproximadamente 68%). O ensaio mecânico de impacto apontou que a resistência aumentou significativamente com o aumento da porcentagem de fibra introduzidos nos compósitos. O tratamento com LS/ultrassom teve sua eficiência comprovada nos compósitos de 70% de fibra cujo resultados de resistência se sobressaíram dos demais. O teste de absorção de água mostrou que os compósitos com 70% de fibra em geral absorveram mais água em função do tempo, devido à maior presença de fibras, conseqüentemente maior número de grupos polares, quando comparado aos demais. No geral, os resultados foram promissores, pois possibilitou a substituição de materiais sintéticos (PU) por materiais de fontes renováveis, fibras, óleo de manoma e tratamento com LS.

ABSTRACT

In Brazil, it is possible to find a great diversity of lignocellulosic fibers with different chemical, physical and mechanical properties capable of raising the resistance of the polymers acting as reinforcement in polymer matrix. In this work, composites were produced using as a matrix the polyurethane resin based on castor oil reinforced with malva fibers. This native fiber is typical of the Amazon region, easily found and still under studied. Composites with 30, 50 and 70% mauve fiber (in mass) were prepared without and with treatment (with sodium lignosulfonate, LS, in an ultrasonic bath for 1 h). The behavior of these malva fibers inserted in the polyurethane matrix of castor oil (PU-OM) were evaluated for physico-chemical and mechanical properties. The techniques of chemical characterization of fibers (untreated and treated) and X-ray diffraction (XRD) (for fibers), Thermogravimetry (TGA / DTG), Differential scanning calorimetry (DSC) (DSC), IR spectroscopy, mechanical impact test, water absorption and finally Optical Microscopy (OM) to investigate the fracture region of the composites after impact test. The chemical analyzes showed that after treatment of the fibers with LS, the total lignin Klason content increased by 3%. In addition, the peak in the DTG curve after 470 °C, corresponding to lignin, had a significant increase in intensity (about 30%). X-ray results showed that despite the decrease in cellulose content in the fibers (from 59 to 53%) there was no change in the crystallinity index (maintained at approximately 68%). The mechanical impact test showed that the impact resistance increased significantly with the increase of the percentage of fiber introduced in the composites. The treatment with LS / ultrasonic had its proven efficiency in the composites of 70% of fiber whose results of resistance stood out from the others. The water absorption test showed that 70% fiber composites generally absorbed more water as a function of time, due to the greater presence of fibers, consequently more polar groups, when compared to the others. In general, the results were promising, as it allowed the substitution of synthetic materials (PU) by renewable materials, fibers, manoma oil and LS treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação das Fibras (Abrafas, 2007; Palma, 2007; Silva, 2004 E Romero et al, 1995).....	17
Figura 2: Classificação geral das fibras.....	18
Figura 3: Fibra de Malva comprada em Mercado local da cidade de Manaus- Amazonas (data de compra: março de 2016).	221
Figura 4: Produção brasileira de juta/malva. FAO e Conab/Mercado (2017) ...	22
Figura 5: Reação química de uma uretana (Solomons; Fryhle, 2002).	24
Figura 6: Reação química de uma Poliuretana (Kehl, 2006).....	24
Figura 7: Glicerídeos do óleo de mamona (Vilar; Ogunniyi, 2006).	25
Figura 8: Sementes da mamoeira (Cavalcante, 2005).....	26
Figura 9: Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos (Callister, 2008).	27
Figura 10: (a) Semelhança química estrutural entre Poliuretano, (b) parte da estrutura do lignosulfonato de sódio, (c) celobiose: principal unidade da celulose e (d) unidades presentes na lignina (Oliveira, 2010).	30
Figura 11: Formação e colapso de bolhas de cavitação (Oliveira, 2010).	32
Figura 12: (a) Processo de lavagem com água (b) lavagem com etanol/acetona (c) secagem das fibras.	34
Figura 13: Impregnação do lignosulfonato de sódio nas fibras em banho de ultrassom.....	35
Figura 14: Ensaio para determinação de densidade volumétrica com uso de proveta graduada.	36
Figura 15: analisador de umidade MB 35.....	37
Figura 16: Molde para produção das placas.	45
Figura 17: Processo manual de impregnação fibras/resina.	46
Figura 18: Placas confeccionados com fibras de Malva in natura e tratadas com LS de matriz Poliuretana.	47
Figura 19: Representação esquemática do equipamento de ensaio de impacto Izod. Sendo: F a força gravitacional do artelo, L o comprimento da haste do martelo, h1 e h2 as alturas inicial e final do martelo, e α e β os ângulos relacionados às respectivas alturas inicial e final (Da Silva, 2011).	48
Figura 20: Equipamento de teste de impacto Tinius Olsen 92T.....	49

Figura 21: Microscópio optico motic smz140/143.....	49
Figura 22: Resultado das análises de DRX.(a) Difratoograma de DRX para as fibras de malva sem tratamento; (b) Difratoograma de raiox X para as fibras malva submetidas ao tratamento com LS.....	54
Figura 23: Imagens de MEV da superfície da fibra de malva não tratada (FMNT).	55
Figura 24: Imagens de MEV da superfície da fibra de malva com tratamento (FMT).	56
Figura 25: Resultados de análise térmica TG/DTG e DSC: (a; b) fibra de malva não tratada; (c; d) fibra de malva tratada com LS em banho de ultrassom por 1h.	57
Figura 26: Resultados de análise térmica TG/DTG e DSC: (a; b) Compósito/fibra de Malva não tratada (CFMNT); (c; d) Compósito/fibra de Malva tratada com (CFMT).....	59
Figura 27: Resultados das análises de FTIR. (a) Espectro da fibra não tratada; (b) Espectro da fibra após tratamento com LS.....	62
Figura 28: Resultados do ensaio de absorção de água em função do tempo (horas) para os compósitos reforçados com fibras de malva não tratadas (30, 50 e 70% w/w).....	65
Figura 29: Resultados do ensaio de absorção de água em função do tempo (horas) para os compósitos reforçados com fibras de malva tratadas (30, 50 e 70% w/w).....	66
Figura 30: Resistência ao impacto para compósitos reforçados com fibras de malva não tratadas e tratadas.....	69
Figura 31: Microscopia óptica dos corpos de prova fraturados em ensaio de impacto. (a) CFMNT 30%F, (b) CFMT 30%F, (c) CFMNT 50%F, (d) CFMT 50%F, (e) CFMNT 70%F, (f) CFMT 70%F	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de algumas fibras vegetais analisadas no Brasil por diferentes autores. Adaptado de (Agopyan e Savastano, Jr. 1997)	20
Tabela 2: Características físicas e mecânicas da Malva e demais fibras. Entre elas módulo de resistência a tração (σ_T), módulo de elasticidade (E), deformação à ruptura (ϵ_T) e massa específica (P) (Satyanarayana, et al 2007)	23
Tabela 3: Composição média do óleo de mamona (Ogunniyi, 2006	25
Tabela 4: Tabela de composição química da fibra de malva não tratada e tratada.	52
Tabela 5: Bandas de absorção de FTIR (Margem et al., 2012).....	61
Tabela 6: Principais absorções observadas em espectro de infravermelho de lignosulfonatos (Fredheim; Braaten; Christensen, 2003; Shen; Zhang; Zhu, 2008; Shul'ga et al., 2007; Rodriguez, 2005; Kim et al., 2008).	63
Tabela 7: Faix (1992); Ding et al. (2012); Shi; Li (2012); Sills et al. (2012); Kubo; Kadla (2005).....	64
Tabela 8: Coeficiente de difusão para compósitos reforçados com fibras de malva não tratadas e tratadas (30, 50 e 70% w/w).....	67
Tabela 9: Energia de impacto Izod para compósitos com fibras não tratadas. 68	
Tabela 10: Energia de impacto Izod para compósitos com fibras tratadas.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASM International – American Society for Metals
CFMNT – Compósitos de fibras de malva não tratadas
CFMT – Compósitos de fibras de malva tratadas
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG – Termogravimetria Derivada
DRX – Difração de Raios- x
FTIR – Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier
LS – Lignosulfonato de Sódio
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MO – Microscopia Optica
MOE – Módulo de elasticidade
MOR – Módulo de ruptura
NaOH – Hidróxido de Sódio
NCO – Isocianato
OH – Hidroxila
OM – Oleo de Mamona
PU – Poliuretana
TGA – Termogravimetria
TAPPI – Technical Association of the pulp and paper industry

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
1. INTRODUÇÃO	14
1.1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	15
1.2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	16
CAPÍTULO 2	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Fibras.....	17
2.1.1 Fibras Vegetais	18
2.1.2 Fibra de Malva	21
2.2 Resina Poliuretana à base de óleo de mamona	23
2.3 Compósitos	26
2.3.1 Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Vegetais.....	27
2.3.2 Tratamentos Superficiais em Fibras Vegetais	28
2.3.2.1 Tratamento para as fibras de Malva	29
2.3.2.1.1 Ultrassom	33
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....	33
3.1 Materiais utilizados.....	33
3.2 Métodos	33
3.3 Caracterização das fibras de malva	33
3.3.1 Caracterização físico-química e morfológica da fibra	33
3.3.1.2 Determinação da densidade da fibra de malva	35
3.3.1.3 Determinação do teor de umidade	36
3.3.1.4 Determinação do teor de cinzas	37
3.3.1.5 Determinação do teor de lignina.....	38
3.3.1.6 Determinação do teor de holocelulose	39
3.3.1.7 Determinação do teor de α -celulose.....	39
3.3.2 Termogravimetria (TGA).....	40
3.3.3 Calorimetria Exploratoria Diferencial (DSC).....	41
3.3.4 Difração de Raio X (DRX).....	42
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.3.6 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	43
3.4. Desenvolvimento dos Compósitos	45

3.5 Caracterização dos Compósitos	47
3.5.1 Análise Térmica	47
3.5.2 Ensaio de Impacto Izod	47
3.5.3 Microscopia Óptica	49
3.5.4 Absorção de água.....	50
3.5.4.1 Coeficiente de Difusão (D).....	50
4 Resultados e Discussões	52
4.1 Caracterização das Fibras de malva	52
4.2 Difração de Raios X	54
4.3 Microscopia Eletronica de Varredura	55
4.4 Análises Térmicas.....	57
4.5 Espectroscopia na região do Infravermelho	61
4.6 Teste de Absorção de água	65
4.6.1 Coeficiente de Difusão.....	66
4.7 Ensaio de Impacto Izod.....	68
4.8 Microscopia óptica	70
5 CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Na busca por novos materiais, principalmente para os setores da construção civil, automobilístico e aeroespacial, levaram à utilização de recursos naturais a crescerem progressivamente. Vantagens como o baixo custo, desenvolvimento de produtos ambientalmente corretos e sem grandes perdas de propriedades originais, tornaram-se atrativos para o desenvolvimento de pesquisas nesta área do conhecimento.

As fibras vegetais são abundantes e possuem características que tornam seu uso vantajoso, tais como, serem providas de fontes renováveis, materiais de baixa densidade, biodegradáveis e apresentarem baixo custo na produção. Além disto, estas fibras possuem resistência específica e módulo de elasticidade elevados, não são abrasivas, não são tóxicas e por meio de adição de agentes compatibilizantes é possível ter suas propriedades melhoradas (Margem, 2013).

A incorporação de fibras em matrizes possibilita o desenvolvimento de um compósito com propriedades mecânicas modificadas. O aumento da resistência e da tenacidade, quando comparado à matriz sem reforço, é um dos principais benefícios provindo das fibras (Bentur e Mindess, 1990). Este ganho de propriedades mecânicas, segundo Bentur e Mindess (1990), é decorrente da melhor transferência de tensões entre a matriz e as fibras, que se inicia a partir do estado elástico. Para que isso torne-se possível de maneira mais eficaz é necessário ter o controle de propriedades fundamentais das fibras, tais como, composição química, geometria, orientação, características superficiais, rigidez e resistência (Oliveira, 2000; Ferreira, 2012).

Além dos fatores acima citados, que influenciam nas propriedades dos materiais compósitos reforçados com fibras vegetais, a interface fibra/matriz também desempenha uma função importante nas propriedades mecânicas e físicas dos compósitos. Uma vez que a transferência de tensão da matriz para a fibra ocorre através desta interface, a adesão da fibra na matriz polimérica influencia significativamente no comportamento micromecânico da interface. Desta forma, se as interações entre as fases forem fracas, dificilmente será

obtido um aumento da resistência do polímero reforçado, atuando as fibras com um caráter maior de defeitos do que de reforço. Uma saída para contornar este problema é o uso de agentes que modifiquem as características superficiais da fibra a fim de promover uma interação mais intensa com a matriz polimérica. Tais modificações podem ser de natureza química, através de ataque ou reação, ou física por meio de incorporação de algum agente ou via tratamentos térmicos (Pires, 2009).

Visando o aproveitamento dos recursos naturais disponíveis em território nacional e buscando alternativas que sejam economicamente viáveis para o reforço em matrizes poliméricas, esse estudo de preparo e caracterização de compósitos com resina poliuretana reforçados com fibras de malva.

Dentro deste contexto, o objetivo do projeto é uma investigação científica com estudo comparativo das principais propriedades químicas, físicas e mecânicas das fibras e compósitos de matriz poliuretana propostos. Além disso, é proposto o tratamento superficial das fibras visando melhora da interação fibra/matriz. Assim, é almejado compósitos com boas propriedades mecânicas que possam vir a substituir matérias primas não renováveis utilizadas atualmente pela indústria, como exemplo, materiais de madeira compensada, partes internas e externas de automóveis e outros materiais afins.

1.1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

A motivação para o presente trabalho consiste em utilizar matérias primas naturais abundantes na natureza, como a fibras vegetais mais especificamente a fibra de malva pouco estudada, em substituição às matérias primas sintéticas que agredem o meio ambiente, a fim de servir de reforço à uma matriz polimérica de Poliuretana à base de óleo de mamona e desta maneira produzir um material compósito de qualidade, com propriedades de resistência e mecânicas tão boas quanto as utilizadas com materiais convencionais e assim contribuir cientificamente com o desenvolvimento de um novo material utilizando potencialidades locais da Amazônia.

1.2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

I. Objetivos Gerais:

Os objetivos deste trabalho consistem no preparo e caracterização de compósitos de matriz termorrígida de Poliuretano (PU) a base de óleo de mamona e reforçada com fibras de Malva. A porcentagem de fibras como reforço foram variadas em 30%, 50% e 70% em massa. Visando além da melhora de propriedades mecânicas, também a substituição do uso de materiais de fontes não renováveis (PU) por materiais renováveis e biodegradáveis (fibras vegetais).

Posteriormente, as fibras de Malva foram tratadas com lignosulfonato de sódio com o objetivo de melhorar a região de interface fibra/matriz, visando a melhora das propriedades mecânicas dos compósitos.

II. Objetivos Específicos:

Para o desenvolvimento do compósito poliuretânico reforçados com fibras de malva foram realizados:

- Caracterizações químicas (segundo as normas TAPPI), fisicamente (TGA e DSC) e morfológicamente (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV) da fibra de malva, antes e após tratamento;
- Estudo da influência do tratamento com lignosulfonato de sódio em banho de ultrassom (durante 1h) sob fibras de Malva quando adicionadas aos compósitos;
- Análise as propriedades térmicas (TGA/DTG e DSC), físicas (teste de absorção de umidade) e mecânicas (teste de Impacto Izod e ensaio de flexão) dos compósitos;
- Preparo de compósitos variando a porcentagem de fibras na matriz, de 30%, 50% e 70% com fibras não tratadas e tratadas, para efeito comparativo;
- Caracterização micro-estrutural dos corpos de prova na região de fratura após o ensaio de Impacto Izod através de Microscopia Óptica (MO);
- Comparação dos resultados obtidos das análises, tanto das fibras quanto dos compósitos, com dados mencionados em literatura.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fibras

As fibras em termos gerais são filamentos que possuem pequenos diâmetros variando em torno de 1 μm a 25 μm . Podem ser sintéticas ou naturais, constituídas de macromoléculas lineares dispostas de forma estrutural amorfa ou semi-cristalina, além de apresentarem uma alta razão comprimento/diâmetro (ASM INTERNATIONAL, 1993).

Devido às suas características de suavidade e flexibilidade, as fibras se tornaram aptas para aplicações como reforço em diversos tipos de matrizes para o preparo de compósitos (Santos, 2008).

Atualmente a classificação geral das fibras está disposta conforme mostra a figura 1.

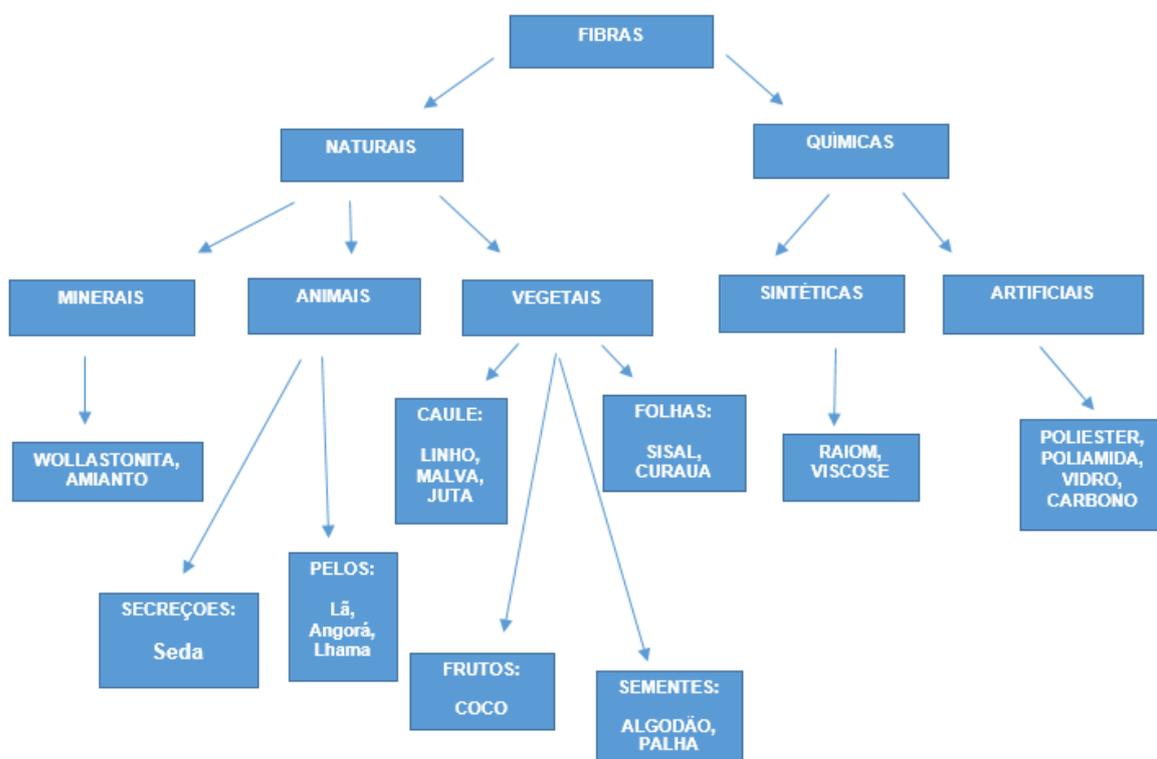


Figura 1: Classificação das Fibras (Abrafas, 2007; Palma, 2007; Silva, 2004 E Romero et al, 1995)

As fibras vegetais são classificadas de acordo com a sua origem e podem ser agrupadas em fibras de semente (algodão), fibras de caule (malva, juta, linho), fibras de folhas (sisal, curauá), fibras de fruto (coco) (Morassi, 1994). As fibras oriundas do caule ou das folhas são chamadas fibras duras e são as mais utilizadas como reforço em compósitos (Morassi, 1994).

2.1.1 Fibras Vegetais

As fibras vegetais, também chamadas de fibras lignocelulósicas, têm por sua constituição básica por macromoléculas de celulose, hemicelulose e lignina. Além disso, estas apresentam quantidades de pectina, sais inorgânicos, substâncias nitrogenadas, corantes naturais, que são incluídos no que se denomina de frações solúveis (Paula, 2011).

A figura 2 apresenta as estruturas químicas da celulose e lignina.

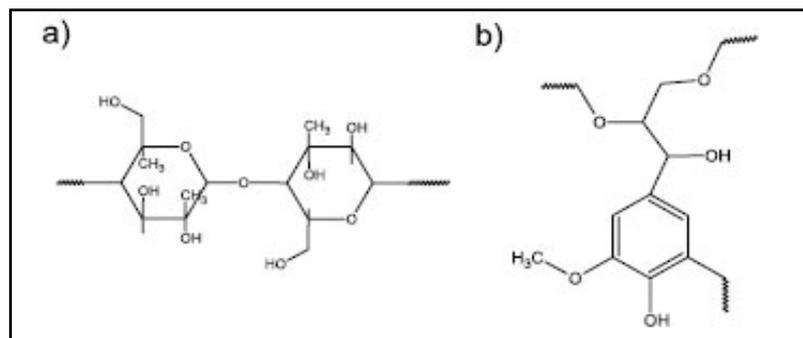


Figura 2: Estrutura química de constituintes das fibras vegetais. a) Celulose, um polímero linear; b) Lignina, um polímero reticulado (Albinante, Pacheco, Visconte, 2012).

Um dos componentes essenciais de todas as plantas é a celulose, um polímero natural em maior abundância, pois possui ligações fortes de hidrogênio, sendo altamente hidrofílica. A unidade elementar da macromolécula da celulose é a anidro-d-glicose, que contém três radicais hidroxilas (-OH). Tais hidroxilas formam ligações de hidrogênio entre as moléculas (intramoleculares) e entre moléculas de celulose (intermoleculares), bem como com grupos hidroxila moléculas de água. Desta forma, as fibras vegetais apresentam a propriedade de serem hidrofílicas, absorvendo água em uma faixa de 8 a 12,6% de umidade (Bledzki, fengel, 1996).

Devido ao seu alto grau de cristalinidade e polimerização, a celulose normalmente apresenta maior estabilidade aos efeitos da degradação, seja ela química, térmica ou mecânica, quando comparada aos componentes não celulósicos co-formadores das fibras. Por possuírem moléculas grandes, os produtos naturais, onde a celulose está presente, resistem mais às frações térmicas e mecânicas quando comparado aos compostos formados por moléculas pequenas (Agrawal, et al., 2000).

A lignina é um polímero orgânico, hidrofóbico, possui uma estrutura tridimensional, altamente ramificado e não cristalino. Este é constituído por grande número de anéis, aromáticos e alifáticos, que se unem as fibras celulósicas formando a parede celular, a qual dá sustentação à fibra. A lignina fornece resistência à compressão ao tecido celular e à fibra como um todo, enrijecendo a parede celular e protegendo os carboidratos (açúcares) contra danos químicos e físicos. A porcentagem de lignina presente nas fibras exerce influência direta na estrutura, propriedades, morfologia, flexibilidade e taxa de hidrólise. Fibras que apresentam alto teor de lignina são de excelente qualidade mecânica e bastante flexíveis (Agrawal et al., 2000).

A hemicelulose é um polissacarídeo formado pela polimerização de vários açúcares, incluindo glicose, galactose, xilose, arabinose e manose (Paula, Lacerda, et al., 2012; Ren, Peng, Sun, 2008). Geralmente atua como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, não estando relacionada diretamente à resistência e dureza das fibras (Fengel, Wegener, Wood, 1989). A hemicelulose pode ser mais facilmente hidrolisada do que a celulose, por este motivo as fibras contendo grande concentração de hemicelulose podem ser usadas para a produção de açúcares e posteriormente produção de combustíveis, como o etanol (Agrawal et.al., 2000).

A composição química das fibras vegetais, as quais estão relacionadas com suas propriedades mecânicas, é sensível a vários fatores como solo de plantio, condições climáticas, idade e parte da planta de que são extraídas (Bledzki et.al., 1999). Este fato resulta em uma alta variação tanto da composição química quanto nas propriedades mecânicas destas fibras. A tabela 1 mostra a composição química média, as quais podem variar de região para região de plantio, devido às condições de clima e solo.

Tabela 1: Composição de algumas fibras vegetais analisadas no Brasil por diferentes autores. Adaptado de (Agopyan e Savastano, Jr. 1997)

Fibras	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)	Umidade (%)
Juta (Corchorus capsularis)¹	60,0	22,1	15,9	1,0	10
Sisal (Agave sisalana)²	70,7-75,2	21,1	7,6-8,0	-	12
Coco (Cocos Nucifera)³	43,4-53	14,7	38,3-40,7	-	12
Malva (Urena Lobata Linn)⁴	76,0	-	10,0	0,7	11

¹Razera, 2001; ²Margem, 2013; ³Cortez, et al., 2009; ⁴Margem, 2013

Essas fibras vegetais têm sido empregadas em diversas aplicações de reforço na produção de compósitos poliméricos pela indústria da construção civil, materiais esportivos e principalmente na automobilística.

Por razões técnicas e comerciais, o setor automobilístico começou a usar compósitos com fibras vegetais, sendo esta uma tendência mundial. Há alguns anos, várias empresas do segmento automotivo têm aplicado diferentes fibras na produção de seus carros, estando entre as mais utilizadas as fibras de sisal, coco, juta e carauá (Santos, 2006). As fibras vegetais aparecem, então, como uma valiosa alternativa às fibras inorgânicas.

Tal interesse se deve principalmente pelas excelentes propriedades físico-mecânicas, além de serem provenientes de fontes renováveis, biodegradáveis e baixo custo. A substituição de partes internas (painéis) e externas (para-choques) de veículos, em que não necessitam de alta resistência mecânica, deixam estes mais leves e com melhor desempenho (Joshi, et al., 2004; Jhon, et al., 2008; Salazar, Leão, et al., 2011).

Salazar e Leão (2000) fizeram uma avaliação do aproveitamento da fibra de coco com látex para aplicação em assentos automobilísticos, já utilizados por grandes concessionárias como BMW e Mercedes, versus espuma de poliuretano e verificaram vantagens e desvantagens entre os materiais em estudo, no entanto o compósito de fibra de coco com látex teve como ponto forte o apelo social através da criação de empregos para as comunidades carentes,

redução de resíduos sólidos e o aspecto ambiental por ser um material biodegradável e reciclável atendendo às exigências da ISO 14000.

2.1.2 Fibra de Malva

Dentre as diversas fibras vegetais cultivadas no Brasil, a malva é considerada uma das principais riquezas da economia agrícola da região Amazônica, sobretudo no estado do Amazonas e Pará (Figura 3). De acordo com o aspecto sócio-econômico desta região, esta fibra se enquadra perfeitamente na utilização industrial.



Figura 3: Fibra de Malva comprada em Mercado local da cidade de Manaus-Amazonas (data de compra: março de 2016).

A malva é uma planta fibrosa a qual pertencente a família das malvaceae (*Urena Lobata* Linn) e para seu acelerado crescimento requer de um clima quente e úmido com períodos alternados de sol e chuva como ocorre nas regiões dos estados do Pará e Amazonas. A malva tem apontado grande importância econômica nestas regiões, por meio de resultados preliminares, excelentes propriedades a serem exploradas. No entanto, existem poucos estudos realizados e apresentados na literatura no que diz respeito a suas propriedades químicas e características estruturais (Margem, et al., 2012).

Os dados quanto as produções das fibras de malva são liberadas pelo Conab levando em consideração também as fibras de juta. Esses dados levantados apontaram que em 2015 a produção nacional de juta e malva foi de 3.8 mil toneladas, comparando-se às 4,7 mil toneladas produzidas na safra de

2014, observando-se uma queda de 20% na produção (Figura 4). Se comparado com décadas passadas de 70 e 80 tal produção girava em torno de 90 mil toneladas, todavia, desde o início dos anos 90 vem apresentando tendência de queda. A estiagem e a dificuldade de obtenção de sementes são os principais responsáveis por essa queda na produção (Conab, 2017).

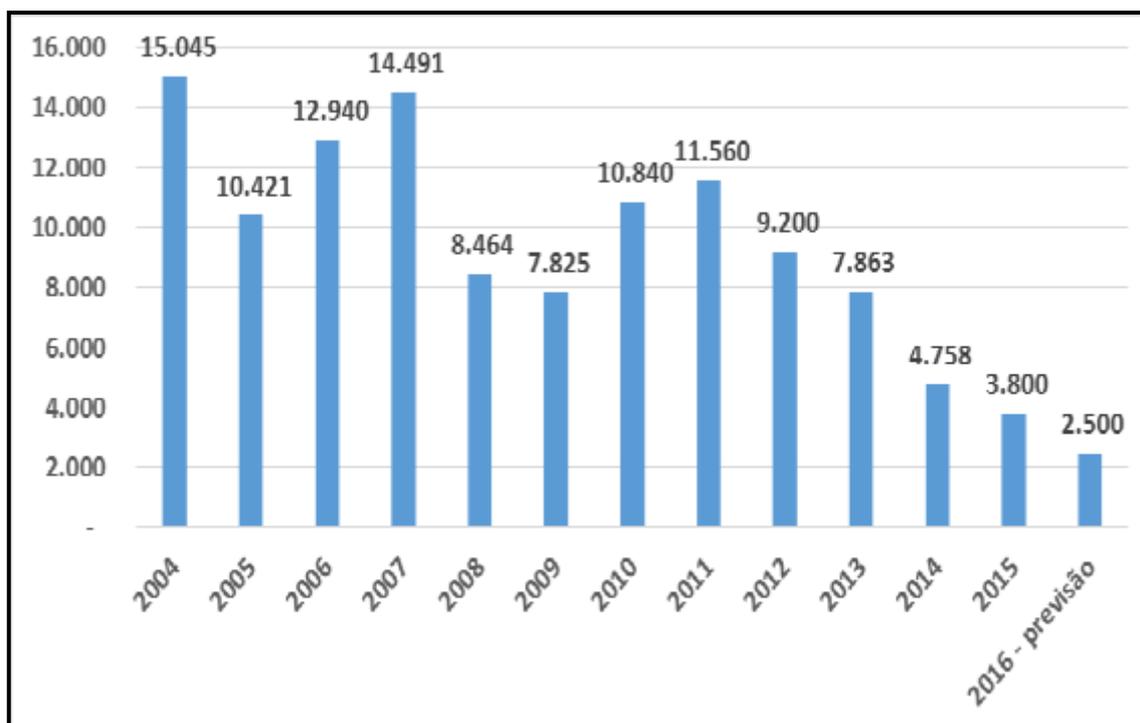


Figura 4: Produção brasileira de juta/malva. FAO e Conab/Mercado (2017)

A malva assemelha-se na cor e na resistência à fibra de juta. Sua resistência é considerada superior à da fibra de Kenaf, planta nativa do sul da Ásia, com características similares a fibra de juta, cultivada no Brasil. Em alguns casos, as propriedades das fibras de malva se equiparam ou até mesmo superam as propriedades das fibras de Juta. A malva é uma fibra Liberiana ocorrendo entre a camada do cambio que envolve a medula central lenhosa do caule e a camada externa da casca. Sendo assim classificada no grupo das fibras lignocelulósicas (Oliveira, 2014). Na tabela 2 é apresentado algumas propriedades físicas e mecânicas da fibra de malva comparada a outras fibras vegetais (Satyanarayana, et al 2007).

Tabela 2: Características físicas e mecânicas da Malva e demais fibras. Entre elas módulo de resistência a tração (σ_T), módulo de elasticidade (E), deformação à ruptura (ϵ_T) e massa específica (P) (Satyanarayana, et al 2007)

Tipo de Fibra	σ_T (MPa)	E (GPa)	ϵ_T (%)	P (g/cm ³)
Sisal	126-800	3,80-62,0	2,80-10	1,27-1,50
Coco	95-149	2,80-13,7	3,3-5,1	1,18-1,45
Juta	320-500	12,0-100	1,3-2,8	1,50
Malva	160	17,4	5,2	1,41
Rami	393-900	7,30-25,0	1,8-5,3	1,51
Piaçava	143	5,60	5,9	1,05

As maiores vantagens do uso das fibras lignocelulosicas ocorrem por possuírem baixo custo, bom isolamento térmico e acústico, flexibilidade e abrasividade reduzida, biodegradabilidade etc. Por estes motivos as fibras vegetais têm sido estudadas há anos para melhor abordar suas propriedades mecânicas, principalmente para aplicação como reforço em compósitos. (Satyanarayana, et al 2007).

2.2 Resina Poliuretana à base de óleo de mamona

As resinas são materiais poliméricos de elevada massa molar, cuja estrutura pode ser representada por pequenas unidades repetitivas, chamadas de *mero* (ASM INTERNATIONAL, 1993). Elas podem ser classificadas em materiais poliméricos naturais, semi-sintéticas e sintéticas. As resinas naturais são obtidas de fontes animais, vegetais e minerais. As semi-sintéticas são derivadas de produtos naturais que sofreram modificação química, como é o exemplo da poliuretana derivada do óleo de mamona. As resinas sintéticas são aquelas formadas por reações de adição e condensação, como as resinas de poliuretana, epóxi e o poli acetato de vinila, comumente comercializadas (Mano e Mendes, 1999).

O grupo uretana é formada pela condensação de isocianatos orgânicos com componentes que contêm grupos hidroxilas, como mostra a figura 5 (ASM INTERNATIONAL, 1993). Uma unidade do grupo uretana também pode

ser chamada de carbamato porque formalmente é um éster de um álcool –OH e um ácido carbâmico –NHCO₂H (Solomons; Fryhle, 2002).

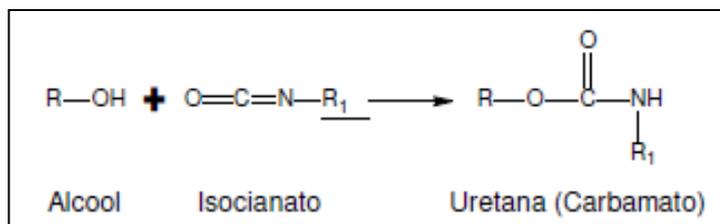


Figura 5: Reação química de uma uretana (Solomons; Fryhle, 2002).

A obtenção das poliuretanas geralmente só ocorre a partir da reação de um diol, caracterizado pela presença do grupo hidroxila (–OH) com um poliisocianato, que possui o grupo funcional (–NCO), conforme visto na figura 6 (Kehl, 2006).



Figura 6: Reação química de uma Poliuretana (Kehl, 2006)

A presença do grupo isocianato na estrutura da poliuretana torna o composto altamente reativo. Geralmente é feita uma pré-polimerização do poliisocianato com um polioliol, nas proporções previamente determinadas a fim de se obter um teor desejado de isocianato livre. Esta reação de polimerização da poliuretana tem como resultado uma poliuretana de alta massa molar (Silvestre filho, 2001).

O óleo de mamona é um triglicerídeo vegetal que já possui grupos hidroxila em sua cadeia. Portanto, pode ser considerado um polioliol trifuncional natural e ser empregado nas reações de obtenção das poliuretanas (Jeevananda, Siddaramaiah, 2003).

Conforme citado por Vilar e Ogunniyi (2006) o óleo de mamona é um triglicerídeo natural (Figura 7), não alimentar, sob a forma de líquido com alta viscosidade entre 500 a 800 cP em condições normais (quando comparado com a água ~1,0 cP a 20 °C). Este óleo é normalmente obtido por prensagem (a frio

ou a quente) ou por extração com solvente das sementes da planta *Ricinus communis*, da família *Eurphorbiaceae*.

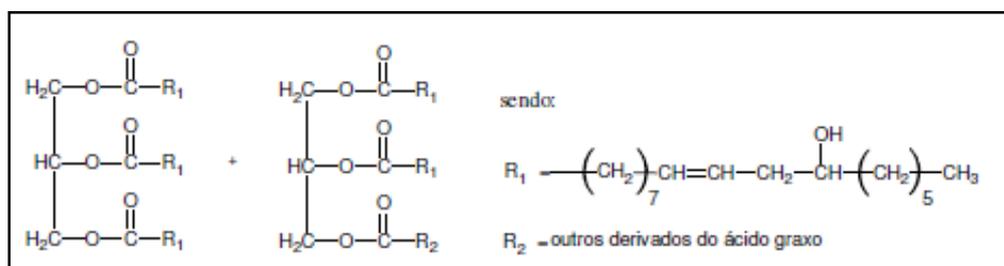


Figura 7: Glicerídeos do óleo de mamona (Vilar; Ogunniyi, 2006).

O óleo de mamona é composto por ácidos graxos, conforme mostra a tabela 3, com teor de 87-90%, o ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxioléico) predomina na composição do óleo de mamona e os 10% restantes constituem de ácidos graxos não hidroxilados.

Tabela 3: Composição média do óleo de mamona (Ogunniyi, 2006).

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

Diferentes variedades de sementes de mamona (Figura 8) são encontradas na natureza, mas cada semente contém, em média, 46% a 55% de óleo (em peso) (Ogunniyi, 2006).



Figura 8: Sementes da mamoeira (Cavalcante, 2005)

Com uma vasta aplicação, este óleo é aplicado como matéria prima para tintas, revestimentos e lubrificantes. Devido á funcionalidade de sua estrutura química, ele é apropriado para uso em reações com isocianatos para a produção de poliuretanas elastoméricas, adesivos, tintas e espumas de poliuretano (Ogunniyi, 2006 e Rodrigues et al., 2004).

2.3 Compósitos

Cientistas e engenheiros combinam de uma maneira engenhosa materiais de propriedades váriadas, como os metais, cerâmicas e polímeros, para produzir uma nova geração de materiais extraordinários. A maioria dos compósitos foram criados para melhorar combinações de características mecânicas, tais como, rigidez, tenacidade e resistência em condições variadas de ambiente e aplicação em temperaturas elevadas (Callister, 2008).

Os compósitos são constituídos de duas principais fases: o reforço e a matriz, os quais estão separados por uma interface distinta (Lima, 2007; Callister, 2008; Levy, 2006). A principal função do reforço no compósito é impedir a propagação das trincas ao longo da matriz (Callister, 2008; Lima, 2007). Os reforços podem ser particulados ou fibrosos, e atualmente, são mais utilizados em compósitos de matriz polimérica e cerâmica, como visto na figura 9 (Callister, 2008).



Figura 9: Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos (Callister, 2008).

Uma das funções da matriz é envolver as fibras, protegendo-as das ações do ambiente e da abrasão mecânica. Uma outra função é de transmitir para as fibras, tensões aplicadas externamente (Callister, 2008). Ainda de acordo com Callister (2008), pode-se classificar os compósitos com base nos reforços conforme apresentado na figura 9.

2.3.1 Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Vegetais

Nos últimos anos um grande interesse mundial tem surgido pelo desenvolvimento de novas tecnologias, as quais possibilitam a utilização de produtos com menor impacto ambiental. Neste contexto os materiais plásticos sintéticos têm recebido atenção especial por originarem problemas de não biodegradabilidade e de difícil reciclagem. Estes problemas geram um grande acúmulo deste material em depósitos, lixões e na própria natureza (Mattoso et al., 1999).

Em busca de uma solução para esse problema, várias pesquisas e trabalhos na área de compósitos poliméricos foram e estão sendo realizados para garantir a preservação ambiental. Dentre as pesquisas nessa área, que vêm crescendo e que aparecem em destaque, são as que buscam a aplicação de modificadores naturais, principalmente quanto à utilização de fibras naturais. O destaque deve ser dado à utilização de fibras naturais de origem vegetal, como substitutas de materiais sintéticos, em razão da enorme variedade de plantas

disponíveis na biodiversidade e por ser uma fonte de recurso renovável (Mattoso et al., 1999), dando à estas um alto valor agregado.

No Brasil, existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas (Marinelli et al, 2008). O fato das fibras vegetais apresentarem facilidade de obtenção e outras propriedades já citadas, este fato despertou interesse em sua aplicação em diversos trabalhos, como por exemplo, madeira plástica, estofamento de automóveis, isolamento acústico, material de revestimento, equipamentos esportivos de alta performance, painéis entre outros (Bledzki e Gassan, 2009).

A resposta mecânica desse tipo de compósito depende de diversos fatores, os quais incluem o comportamento tensão deformação das fases fibra e matriz, as frações volumétricas das fases e a direção na qual a tensão ou carga é aplicada (Callister, 2008). A distribuição, a relação comprimento/diâmetro e a durabilidade das fibras, assim como o grau de aderência fibra/matriz, também determinam o comportamento mecânico dos compósitos (Gray e Johnston, 1984).

De acordo com Leite et al (2006), a matriz polimérica é a grande responsável pela distribuição das tensões aplicadas em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, devido às propriedades particulares das fibras lignocelulósicas, descritas previamente. A interação entre fibra e matriz polimérica é o principal fator que relaciona as propriedades do material. Uma maior afinidade entre estes materiais, favorece a união destes a nível molecular. Desta maneira a energia de ligação é a principal responsável para manter a interface entre dois materiais. Assim, quando o material é solicitado mecanicamente, a energia é distribuída ao longo de todo o material, os quais constituem o compósito. Desta maneira é feita a distribuição da solicitação mecânica, resultando em maior resistência do compósito como um todo.

2.3.2 Tratamentos Superficiais em Fibras Vegetais

Como já mencionado, a região interfacial é de fundamental importância na determinação das propriedades dos compósitos, pois é através da interface que os esforços atuantes na matriz são transmitidos ao reforço.

Métodos químicos e físicos podem ser usados para modificar fibras de reforço, e desta forma otimizar esta região de interação (Pires, 2009).

Os tratamentos químicos atuam não só na superfície das fibras, mas podem alcançar camadas mais internas das mesmas. Diversos tratamentos são descritos tais como, tratamento alcalino, tratamento com isocianeto, acetilação, ar ionizado, plasma, ultrassom etc (Barra, Bergo, et al., 2012; Li et al., 2001).

O tratamento mais comum é a mercerização, uma solução de básica, de NaOH entre 5 e 15%, muito utilizado como pré-tratamento ou revestimento das fibras naturais. Nestes sistemas ocorre a quebra das ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, conferindo uma superfície mais rugosa e exposição de grupos polares presentes na superfície das fibras. Estes dois fatores auxiliam no ancoramento mecânico e químico das fibras com a matriz polimérica (Paula, 2011).

Os tratamentos físicos atuam na superfície das fibras, resultando em mudanças estruturais, que influenciam na interação com os polímeros. Métodos físicos como tratamentos com descarga elétrica (corona e plasma), tratamento térmico e produção de tecidos tramados de fibras têm sido usado (Bledzki et al., 1999).

2.3.2.1 Tratamento para as fibras de Malva

Um dos tratamentos superficiais que pode ser utilizado em fibras vegetais é o enriquecimento das fibras com lignosulfonato de sódio (LS), uma macromolécula polimérica obtida a partir da lignina da madeira na fabricação do papel.

Para a produção de papel, a madeira é cozida em meio ácido, sulfonando a lignina que se torna solúvel em água e é separada da celulose insolúvel. As ligninas solúveis são chamadas de lixívia ou licor negro, compostas principalmente de lignosulfonatos que após tratamentos químicos resultam na principal base de aditivos dispersantes de concretos do Brasil (Corrêa, 2010).

Os lignosulfonatos são solúveis em água, ao contrário da lignina (obtida por outros métodos como o kenaf) (Figura 10d), devido à introdução de grupos sulfonados na cadeia polimérica (Figura 10b), sendo algumas vezes considerados como um polieletrólito ramificado (Fredeheim et al., 2002 apud Oliveira, 2010).

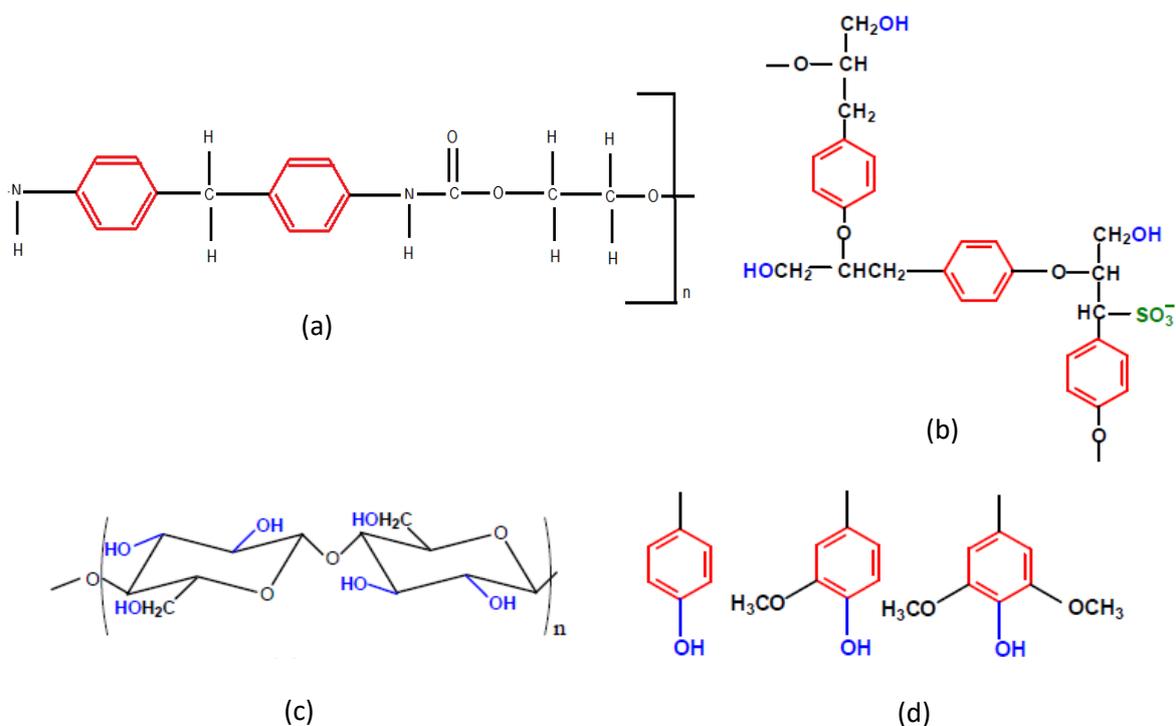


Figura 10: (a) Semelhança química estrutural entre Poliuretano, (b) parte da estrutura do lignosulfonato de sódio, (c) celobiose: principal unidade da celulose e (d) unidades presentes na lignina (Oliveira, 2010).

Tradicionalmente, os lignosulfonatos têm sido o único derivado de e o elevado teor de grupos sulfônicos, quando na forma de ácidos, conferem aos lignosulfonatos importantes propriedades. Estas têm sido utilizadas em diversas aplicações, tais como, dispersantes, aglutinantes, emulsificantes e resinas de troca iônica (Tejado et al., 2007). Em termos de quantidade, o lignosulfato de cálcio e sódio, que são as bases químicas de maior uso no Brasil, é mais utilizado na indústria de construção civil, pois atua como plastificante, o que melhora a fluidez e a atuação dos concretos (Planck, 2004 apud Oliveira, 2010).

Desta forma, o lignosulfonato de sódio foi utilizado para modificar a superfície de fibras de Malva, que reforçaram a matriz polimérica de poliuretano, visando intensificar as interações na interface fibra/matriz (Oliveira, 2010).

Devido à presença de grupos polares (hidroxilas) e não polares (hidrocarbônicos e anéis aromáticos) nos principais componentes das fibras vegetais comum à matriz poliuretana e ao lignosulfonato (Figura 10b), espera-se que quando o lignosulfonato presente na superfície da fibra possa agir como um compatibilizante entre o reforço e a matriz, possibilitando uma interação mais intensificada entre eles, buscando desta forma alcançar objetivos como: melhor adesão entre fibra/matriz, aumento de hidrofobicidade, propriedades retardantes de chama, homogeneização das propriedades das fibras entre outros (Bismack; Mishra; Lampke, 2005 apud Oliveira, 2010).

2.3.2.1.1 Ultrassom

Thompson e Doraiswamy (1999), definem o ultrassom como ondas com frequência situada acima do limite audível para o homem, acima de 16 kHz. Tipicamente, o ultrassom está relacionado à faixa de frequência entre 20 e 50 kHz. O ultrassom se propaga, de modo geral, em sólidos, líquidos e tecidos. A velocidade de propagação da água é aproximadamente $1500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Biscegli, 2004).

O princípio deste tratamento é que ondas de alta intensidade causam movimentos de expansão e compressão em superfícies sólidas (Barbosa, 2007). Sons de alta intensidade e ultrassom são geralmente produzidos por meio de energia elétrica que propicia este movimento de expansão e compressão na superfície sólida, da mesma forma que acontece com bobinas de alto-falantes ou materiais piezoelétricos, por exemplo. Materiais que se expandem e contraem-se quando aplicado um campo elétrico são chamados de piezoelétricos. Na formação do ultrassom, uma corrente elétrica alternada de alta frequência é aplicada a um material piezoelétrico unido à parede de um recipiente metálico (Flannigan; Hopkins; Suslick, 2005).

Conforme o ultrassom se propaga através de um líquido, ciclos de expansão exercem pressão negativa sobre as moléculas do líquido, afastando-

as entre-si. Se o ultrassom é suficientemente intenso, os ciclos de expansão podem criar bolhas de ar (cavidades) no líquido, que absorvem energia e, posteriormente, implodem durante os ciclos de compressão (Figura 11). Em determinados momentos, essas bolhas sofrem colapsos violentos, levando à geração de pontos de alta pressão e elevada temperatura (Suslick, 2005).

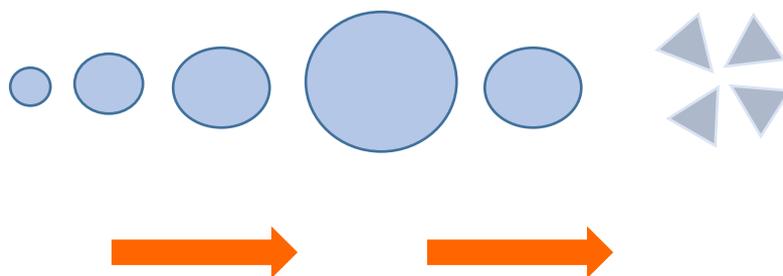


Figura 11: Formação e colapso de bolhas de cavitação (Oliveira, 2010)

Desta forma, o tratamento por ultrassom não é originado da interação direta entre espécies moleculares (interação química), mas da cavitação acústica: com formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas no líquido. As colisões entre o líquido e a superfície do sólido (fibras) tem a capacidade de provocar mudanças consideráveis na superfície, morfologia e composição, inclusive de aumentar a reatividade superficial do sólido (Hagenson, 1998).

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3.1 Materiais utilizados

Para o desenvolvimento deste projeto foram utilizados os seguintes materiais:

1. As fibras de Malva que foram compradas no mercado Municipal da cidade de Manaus, localizada no estado do Amazonas, no entanto segundo vendedor a fibra é oriunda do município de Manacapuru, há 68km da capital Manaus. Sobre essas fibras são desconhecidas a forma de extração, o processo de beneficiamento e as condições do local de armazenamento.

2. Lignosulfonato de sódio que foi cedido gentilmente pela empresa Borregaard Lignotech Brasil.

3. A resina Poliuretano á base do óleo de mamona (bicomponentes) foi fornecida por uma empresa, localizada na cidade de São Carlos no estado de São Paulo. A resina é constituída pelos seguintes componentes:

- Polioliol (componente A) oriundo do óleo de mamona com coloração amarela;
- O pré-polímero (componente B) derivado do petróleo é líquido viscoso que possui aspecto marrom escuro.

3.2 Métodos

Este trabalho foi dividido em três fases, na primeira fase foram preparadas e caracterizadas as fibras de malva, em seguida os compósitos forão preparados e caracterizados na última fase.

3.3 Caracterização das fibras de malva

Nesta seção serão abordados os procedimentos e técnicas utilizadas para a caracterização das fibras de malva.

3.3.1 Caracterização físico-química e morfológica da fibra

Com a finalidade de determinar características de densidade e avaliar a composição química e morfológica das fibras de malva, bem como a influência

do tratamento superficial nesta composição, as fibras não tratadas e submetidas ao tratamento, foram caracterizadas segundo teor de umidade, teor de cinzas, teor de lignina, teor de holocelulose, teor de α -celulose, seguindo normas padronizadas. As fibras ainda foram submetidas à análise elementar, Difração de raios X (DRX), Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).

Para dar início a limpeza das fibras de malva, estas foram lavadas com água a 70°C/1h e em seguida foram secas em temperatura ambiente. Uma segunda lavagem com etanol/acetona (95:5 v/v) com aquecimento em manta e agitação por 1h à 60 °C sob refluxo. Esta extração é rotineiramente realizada como objetivo de eliminar extrativos orgânicos e também impurezas inorgânicas presente nas fibras (Figura 12). Esses extrativos correspondem a ceras, constituídas principalmente por moléculas geralmente apolares as quais prejudicariam a interação fibra/matriz no compósito. Após este período, as fibras foram lavadas com água, para retirada de excesso de solventes orgânicos, secas em temperatura ambiente e em seguida levadas à estufa, por aproximadamente 2h à temperatura de 50 °C, até massa constante e armazenadas.

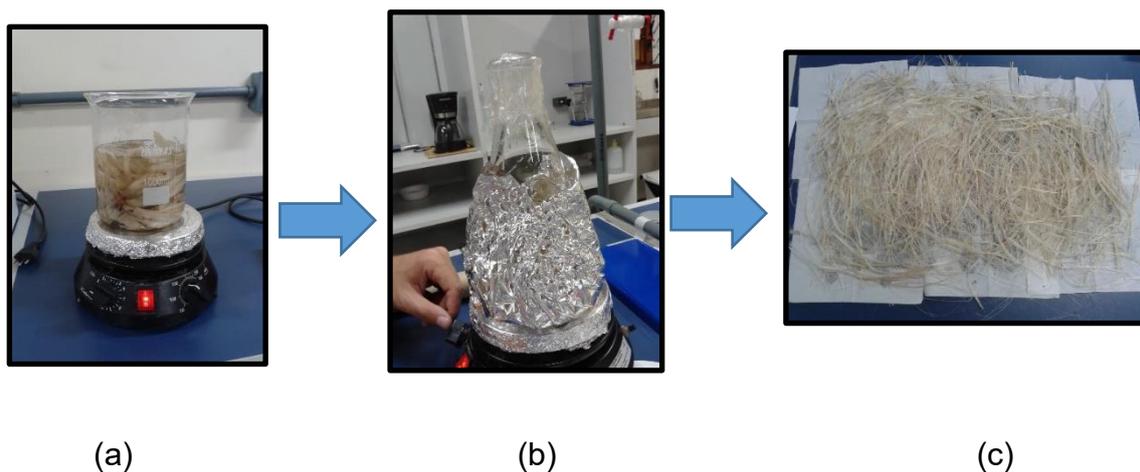


Figura 12: (a) Processo de lavagem com água (b) lavagem com etanol/acetona (c) secagem das fibras.

O processo de impregnação do lignosulfonato de sódio nas fibras vegetais se deu preparando soluções de lignosulfonato de sódio em água e mantendo o conjunto em agitação (em temperatura ambiente) até solubilização completa. Para cada 1L de água foi dissolvido 50g de lignosulfonato de sódio (LS), obtendo uma solução de 5% em massa. Em béqueres, as fibras foram imersas em solução de 5% LS até o ponto de ficarem totalmente cobertas. Em seguida, os béqueres foram levados ao banho de ultrassom, onde permaneceram por 1h (Figura 13). A cada 15 minutos, com um bastão de vidro, das fibras dentro do béquer foram agitadas manual, para evitar concentração na impregnação do LS.



Figura 13: Impregnação do lignosulfonato de sódio nas fibras em banho de ultrassom.

Realizado este procedimento, as fibras foram retiradas da solução e postas a secar em temperatura ambiente e depois em estufa, até massa constante. Assim, as fibras estão prontas para serem analisadas quimicamente, conforme os procedimentos que serão descritos nos próximos tópicos.

3.3.1.2 Determinação da densidade da fibra de malva

A densidade da fibra de malva foi determinada utilizando o método de recipiente graduado, utilizando uma proveta graduada, no qual a densidade foi medida em triplicata. Adotando-se a metodologia de Leão (2008), as fibras foram cortadas em comprimento aproximado de 3 cm e secas em estufas a 70 °C até peso constante. O ensaio foi realizado em triplicata, no qual cada proveta foi preenchida por 400 ml de água destilada e 50,0 g de fibras (Figura 14). As fibras

ficaram imersas em água por 24 horas e realizada a leitura do volume de água deslocada. Neste período de repouso os vazios das fibras foram preenchidos pelas moléculas de água, baixando o volume de água livre na proveta. A densidade (ρ) foi determinada de acordo com a equação 1, onde m_{fi} é a massa iniciais das fibras secas (em gramas) e $\Delta v = (v_f - 400)$ é a variação de volume da água contida no recipiente graduado.

$$\rho = \frac{m_{fi}}{\Delta v} \quad (1)$$



Figura 14: Ensaio para determinação de densidade volumétrica com uso de proveta graduada.

3.3.1.3 Determinação do teor de umidade

Este teste foi realizado em um analisador halogênio de umidade, MB 35 da OHAUS no laboratório LAMAC-UFAM (gentilmente realizado no Departamento de Engenharia de Materiais, sob a coordenação da Profa. Dra. Virgínia Mansanares Giacon), à temperatura de 105 °C, em modo automático (Figura 15).



Figura 15: Analisador de umidade MB 35.

Aproximadamente 1g das fibras, lavadas e secas, foram levadas ao aparelho analisador.

3.3.1.4 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma TAPPI 413 om-02. Os cadinhos foram colocados em mufla em temperatura de 900 °C por 60 minutos aproximadamente. Passado esse tempo, foram retirados e levados ao dessecador para resfriar. Após resfriados pesou-se os cadinhos e transferiu-se ~1g de amostra. Os cadinhos desta vez com as amostras foram levados a mufla à temperatura de 105 °C por 10 minutos. Em seguida aumentou-se a temperatura da mufla para 325 °C, permanecendo nesta por 60 minutos. Mais uma vez elevou-se a temperatura da mufla para 525 °C por 1 hora e por fim para 900 °C novamente por cerca de 30 minutos. Após este procedimento, retirou-se os cadinhos da mufla e levou-se para resfriar mais uma vez no dessecador. Depois de resfriados, pesou-se os cadinhos com as amostras. O calculo para determinação do teor de cinzas seguiu-se em acordo a norma TAPPI 413 om-02.

3.3.1.5 Determinação do teor de lignina

Esse método é fundamentado na hidrólise ácida dos polissacarídeos (Fengel; Wegener, 1989) e consequente separação e determinação gravimétrica da lignina insolúvel em ácido sulfúrico (72%).

(A) Teor de lignina Klason insolúvel

Essa análise será em duplicata. Pesa-se cerca de 1,0 g amostra, coloca-se em um erlenmeyer de 250 mL com 15,0 ml de ácido sulfúrico 72%, e deixa-se em agitação mecânica constante por 2h a temperatura ambiente. Em seguida transfere-se para um balão de 1,0 L adicionando-se 560 mL de água, seguindo de refluxo por 4 h. Filtra-se a lignina insolúvel obtida em funil de vidro sinterizado (previamente tarado) lavando-se várias vezes com água. A lignina insolúvel é então seca em estufa a 105°C até massa constante (Oliveira, 2010).

(B) Teo de lignina Klason solúvel

O filtrado obtido da lignina Klason insolúvel será analisado através de espectroscopia na região de ultravioleta (UV), sendo determinadas as absorbâncias nos comprimentos de onda de 289 e 215 nm como descritos no método TAPPI T13 m-54 (Fengel; Wegener, 1984). As concentrações de lignina em g.L⁻¹ nas amostras diluídas foram calculadas pela equação 2:

$$C \text{ (g. L}^{-1}\text{)} = \frac{4,53 \cdot (A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (2)$$

Sendo:

C (g.L⁻¹) = concentração em g.L⁻¹ de lignina Klason solúvel nas amostras diluídas

A₂₁₅ = valor da absorbância a 215 nm

A₂₈₀ = valor da absorbância a 280 nm

Por meio da soma dos resultados obtidos em a) e b), quantifica-se a concentração total de lignina das amostras.

3.3.1.6 Determinação do teor de holocelulose

Os teores de holocelulose (celulose + hemicelulose) nas fibras foram determinados de acordo com o método TAPPI T-207, o qual consiste na degradação seletiva do polímero lignina.

Adiciona-se 2,5 g de hipoclorídrico de sódio e 1,0 ml ácido acético glacial a 120 ml de uma suspensão aquosa e coloca-se em um erlenmeyer previamente seco, sendo acrescentado à solução uma amostra com 3,0 g de fibras vegetais. O sistema deve ser aquecido a 70°C, no frasco Erlenmeyer, permanecendo sob agitação magnética durante 1 hora. Após a primeira hora acrescenta-se 2,5 g de hipoclorídrico de sódio e 1 ml ácido acético glacial, sendo a solução novamente mantida a temperatura de 70°C e agitação magnética por 1 hora. Uma terceira etapa é realizada nas mesmas condições das duas etapas anteriores. Após o término da terceira fase o sistema com a solução foi resfriado até 5°C. A solução foi filtrada e o sólido retido, que é a holocelulose, foi filtrado e exaustivamente lavado com água e metanol (3 partes para uma) e, em seguida seco a 60°C em estufa, até peso constante (Franco, 2010).

O percentual de holocelulose é determinado de acordo com a equação 3:

$$\%Holocel = \frac{m_{holocel}}{m_{fibra}} \times 100 \quad (3)$$

Sendo:

%Holocel = percentagem de holocelulose

$m_{holocel}$ = massa de holocelulose (g)

m_{fibra} = massa da amostra da fibra (g)

3.3.1.7 Determinação do teor de α -celulose

A determinação do teor de celulose se deu a partir das amostras resultantes da determinação do teor de holocelulose e foi realizada em duplicata. Coloca-se 1 g de amostra de holocelulose em um almofariz adiciona-se 10 ml de solução de NaOH 17,5%. Deixa-se em repouso por 2 min e tritura-se por 8 min.

Adiciona-se então mais 10 ml de solução de NaOH 17,5% e deixa-se em repouso por mais 20 min. Adiciona-se então 40 ml de água destilada e filtra-se a vácuo em funil de vidro sinterizado (previamente tarado). Lava-se o material retido (celulose) com água destilada até neutralizar. Lava-se então com 200 ml de ácido acético diluído (20%) e com mais 200 ml de água destilada. Seca-se em estufa de circulação de ar a 105°C. Resfria-se em dessecador e pesa-se (Oliveira, 2010). A determinação do teor de celulose presente na holocelulose é feito de acordo com a equação 4:

$$\%Celulose = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

%Celulose = percentagem do teor de celulose presente na amostra de holocelulose

m_1 = massa de celulose seca (g)

m_2 = massa de holocelulose seca (g)

3.3.2 Termogravimetria (TGA)

Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo). Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo é chamado termograma ou curva de decomposição térmica (Segovia e Dutra, 2009).

A termogravimetria derivada (DTG), nada mais é do que um arranjo matemático, no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou do tempo. Em outras palavras, a DTG é a derivada primeira da TGA (Denari e Cavalheiro, 2012).

As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. No entanto, a diferenciação é um grande amplificador; sendo, muitas vezes, apainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação. A estequiometria, todavia, é mais legível na representação original (Segovia e Dutra, 2009).

As análises de TG das fibras vegetais referente a este trabalho foram realizadas em um SDT Q600 da *TA Instrument*, localizado no laboratório da Engenharia de Materiais (Ensaio Físico-Químicos/FT/UFAM, gentilmente cedido pela Profa.Dra Virgínia Mansanares Giacon). As amostras foram aferidas a aproximadamente 10 mg, a taxa de aquecimento foi de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura final de 800 °C, com fluxo de gás N₂ (taxa de 30 ml.min⁻¹). O cadinho utilizado nos testes foi o de alumina de 90 microlitros sem tampa.

3.3.3 Calorimetria Exploratoria Diferencial (DSC)

A Colorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica térmica nas quais as diferenças no fluxo de calor na substancia de referencia são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura controlada (Segovia e Dutra, 2009). Desta forma, esta é uma técnica termoanalítica na qual as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referencia termicamente inerte enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura (Denari e Cavalheiro, 2012).

Eventos térmicos que geram mudanças na curva, podem ser transições de primeira e segunda ordem. Eventos de primeira ordem geram picos na curva e podem ser endotérmicos (fusão, perda de massa, dessorção ou redução) ou exotérmicos (cristalização, polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa ou adsorção).

As análises de DSC foram realizadas no mesmo equipamento e condições das análises de TG/DTG e simultaneamente.

3.3.4 Difração de Raio X (DRX)

A difração de Raios X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de Raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, características das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de Raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg, como mostra a equação 5 (Gobbo, 2003). A teoria da difração é detalhada por Cullity (1967).

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de λ incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

Onde, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração.

As fibras de malva sem tratamento e submetidas a tratamento com lignossulfonato de sódio (LS) foram caracterizadas por DRX em temperatura ambiente, em um difratômetro de Raios X PANalytical modelo Empyran (Departamento de Física, no Laboratório de Materiais, LabMat-UFAM), operando com radiação cobre ($\lambda=1,5406\text{Å}$), potência de 40kV e 30mA. Esta análise teve o objetivo de obter difratograma de Raios X para determinar o índice de cristalinidade (I_c) dos materiais lignocelulosicos em estudo. O I_c , a partir da técnica de difração de raios X, foi determinado através da relação entre os picos de intensidade máxima ($I_{m\acute{a}x}$) e mínima ($I_{m\grave{i}n}$), de acordo com a equação descrita por Buschle-Diller e Zeronian (Buschle, 1992).

$$I_c = \frac{(I_{m\acute{a}x} - I_{m\grave{i}n})}{I_{m\acute{a}x}} * 100 \quad (6)$$

I_c : Índice de cristalinidade; $I_{m\acute{a}x}$: intensidade máxima (2θ); $I_{m\acute{i}n}$: intensidade mínima (2θ)

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. Através do MEV é possível se produzir imagens de alta ampliação (até 300.000x) e resolução. Essas imagens produzidas pelo aparelho possuem caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é transcodificado da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação da luz (Degeo, 2016).

O princípio fundamental do MEV está na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. A variação da voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra realizada (Degeo, 2016).

A análise por MEV desta pesquisa foi realizada no equipamento LEO 436VP da Carl Zeiss no laboratório de microscopia eletrônica do INPA e teve por objetivo determinar as características das fibras de malva sem tratamento e tratadas superficialmente, quanto a morfologia e ao aspecto superficial, além de avaliar o efeito do tratamento sobre a superfície das mesmas.

3.3.6 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho permite avaliar vibrações entre átomos, caracterizando os grupos funcionais das unidades monoméricas. A técnica baseia-se no fato de as ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Caso uma determinada molécula receba radiação eletromagnética

com a mesma energia de um de seus modos vibracionais, então a luz será absorvida (Pires, 2009).

Por ser possível observar a ocorrência de reações de degradação, formação de ligações cruzadas e variações na cristalinidade esta técnica será utilizada para caracterizar a fibra de Malva e o material compósito.

Os espectros de FTIR das amostras de fibras sem tratamento foram obtidos em um espectrômetro Thermo Electron (modelo Nicoletti S10), localizado no laboratório de espectroscopia de infravermelho da central analítica na UFAM, com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Cada amostra foi misturada com Kbr na proporção 1:100 e prensada em disco na pressão de 80 KN por 2 minutos. Os espectros das amostras de fibras após tratamento com LS foram obtidos por reflexão total atenuada horizontal (modelo iraffinity-1s – Shimadzu) com prisma de ZnSe e região do infravermelho na faixa de 7800 cm^{-1} a 350 cm^{-1} instalado no laboratório de análises químicas da Universidade do Estado do Amazonas – UEA.

3.4. Desenvolvimento dos Compósitos

Os compósitos reforçados com fibra de Malva e resina poliuretana, bicomponente à base de óleo de mamona (OM), foram produzidos no Laboratório de Preparação de Amostra da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas.

Os compósitos foram preparados na forma de placas de dimensão de 280mm x 140mm x 10mm. Um molde de aço 1040 (Figura 16) foi desenvolvido especialmente para a realização da moldagem das placas de compósitos desta etapa.

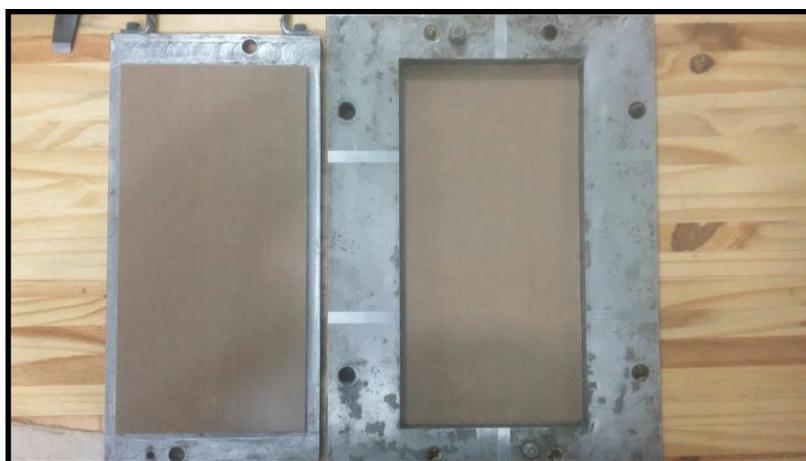


Figura 16: Molde para produção das placas.

Ao total seis placas, foram produzidas 3 placas de compósitos com fibras de malva não tratadas (CFMNT) e 3 placas com fibras de Malva tratadas com lignosulfonato de sódio/ultrassom (CFMT). As placas foram preparadas seguindo a proporção de OM:MDI (2:1) para a matriz polimérica e a porcentagem de fibras como reforço foram de 30%, 50% e 70% w/w, com um excesso de 5% de cada matéria prima.

As fibras utilizadas foram cortadas em comprimento médio de 3 cm, produzindo-se 6 placas de percentagens variadas de 30%, 50% e 70% w/w com fibras sem e com tratamento em LS. Esta etapa foi realizada de acordo com procedimentos adaptados de preparação e moldagem dos compósitos com base nos estudos prévios realizados por Oliveira (2014); Silva (2011); Razera (2006) e procedimentos já testados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais

da Amazônia e Compósitos (LAMAC), coordenado pela Profa. Dra. Virginia Giacon.

As fibras foram impregnadas pela resina de poliuretano (poliol e pré-polímero) manualmente, misturando-as até que todas as fibras ficassem bem recobertas (Figura 17). Em seguida, a mistura foi colocada em molde para a etapa de prensagem, onde a mistura fibra/resina foram distribuídos no molde de maneira uniforme por toda área.



Figura 17: Processo manual de impregnação fibras/resina.

Após estes procedimentos, o molde já aquecido e com material (fibra + resina) foi transferido para a prensa hidráulica aquecida a 120°C e submetido a uma pressão de 120 bar durante 20 minutos. Cessado o tempo de prensagem, retirou-se o molde, colocando-o sobre a bancada e deixou-se resfriar até em torno de 70-60 °C. Posteriormente molde foi levado à prensa manual para realizar a desmoldagem do conjunto e retirar a placa com maior agilidade. Todo este processo de moldagem foi realizado em parceria com Profa. Dra. Virgínia Giacon e o Laboratório de Físico-Química do Departamento de Engenharia de Materiais da UFAM em estudos realizados (de processo e moldagem) pelo grupo para compósitos PU/OM reforçados com fibras vegetais de fontes diversas.



Figura 18: Placas confeccionados com fibras de malva sem tratamento e tratadas com LS de matriz poliuretana (OM-PU).

Após a prensagem, os compósitos foram deixados em repouso por 48 horas, tempo suficiente para obter a cura da resina (Santos, 2014), mostra a Figura 18. Estes compósitos foram submetidos à testes físico-mecânicos descritos no item 3.5.

3.5 Caracterização dos Compósitos

3.5.1 Análise Térmica

As análises térmicas de TG/DTG e DSC a que foram submetidas as amostras dos compósitos foram realizadas no mesmo equipamento e condições operacionais das que foram realizadas na fibra vegetal (itens 3.3.2 e 3.3.2).

3.5.2 Ensaio de Impacto Izod

O ensaio de impacto Izod é destinado à avaliação de corpos de prova sob esforço de flexão mediante impacto, assim como avaliação da fragilidade ou tenacidade dentro dos limites das condições de ensaio. Esta propriedade é considerada uma das mais importantes dos compósitos, tendo em vista a aplicação dos mesmos (Chawla, 1998).

Com este ensaio é possível ainda avaliar a melhora das propriedades dos termorrígidos (classificados como frágeis) em relação aos compósitos, quando reforçados com fibras lignocelulósicas (Silva, 2011).

No ensaio de impacto Izod utiliza-se um equipamento com martelo instrumentado acoplado a um pêndulo, como representado de maneira esquemática na figura 19.

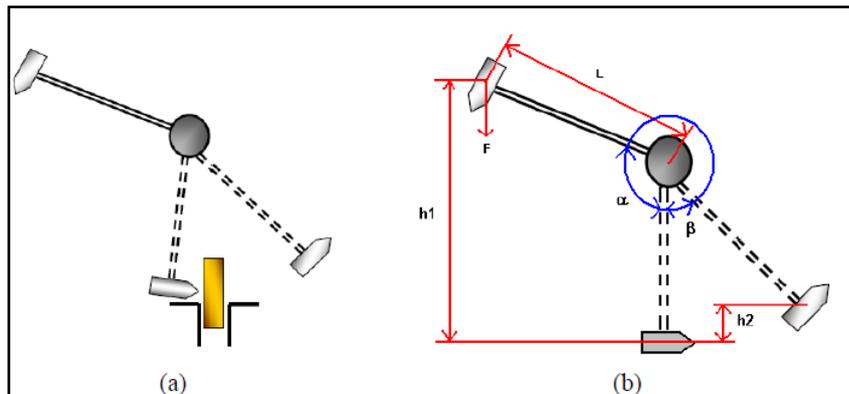


Figura 19: Representação esquemática do equipamento de ensaio de impacto Izod. Sendo: F a força gravitacional do artelo, L o comprimento da haste do martelo, h_1 e h_2 as alturas inicial e final do martelo, e α e β os ângulos relacionados às respectivas alturas inicial e final (Silva, 2011).

Na figura 19b tem-se a representação dos princípios que envolvem este ensaio. Os parâmetros F , L , h_1 , h_2 e os ângulos α e β estão relacionados pela equação 6:

$$E = mg(h_1 - h_2) \quad (7)$$

Sendo:

$$h = L(1 - \cos \alpha) ;$$

E : energia;

m : massa da amostra

No teste de impacto Izod, a perda de energia cinética do pêndulo é o fator que determina a energia necessária para o rompimento da amostra (Chawla, 1998).



Figura 20: Equipamento de teste de impacto Tinius Olsen 92T.

A figura 20, apresenta o equipamento de modelo Tinius Olsen 92T que operou com um pêndulo de energia incidente de 5,6 J, onde foi realizado o ensaio de impacto dos compósitos estudados na empresa Avanplas em Manaus.

3.5.3 Microscopia Óptica

Para a realização da análise de microscopia óptica do compósito, foi utilizado o microscópio óptico marca Motic de modelo SMZ140/143 do laboratório e metrologia do Senai – Am mostrado na Figura 21.



Figura 21: Microscópio óptico motic smz140/143.

Para a análise morfológica da superfície foram selecionados corpos de prova fraturados após o ensaio mecânico de impacto Izod a fim de analisar a interface fibra/matriz.

3.5.4 Absorção de água

Os ensaios de absorção de água foram realizados de acordo com a norma ASTM D570 (corpos de prova com dimensões de 76,2 mm x 25,4 mm x 3,2 mm). A massa de cada corpo de prova foi determinada utilizando uma balança de precisão. Os 12 corpos de prova (2 amostras de cada placa) foram imersos em água destilada dentro de recipientes separados, fechados e mantidos em temperatura ambiente.

Uma a uma, as amostras foram pesadas sendo em seguida recolocadas no recipiente com água destilada. Antes de cada pesagem foi retirado o excesso de água sendo levemente secas em um pedaço de tecido de algodão limpo ou papel toalha.

A porcentagem do aumento da massa foi determinada de acordo com a equação 7.

$$\%WA = \frac{w_f - w_i}{w_i} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

W A (%) = percentual de absorção da água.

W_i = massa do corpo de prova antes da imersão.

W_f = massa do corpo de prova após a imersão.

Os intervalos de tempo entre as pesagens ocorreram da seguinte maneira: 1º dia: em intervalos iniciais de 1h (no primeiro dia); 2º dia: intervalo de 3 h; demais medidas à cada 24h por uma semana; e uma vez por semana até massa constante.

3.5.4.1 Coeficiente de Difusão (D)

Quando se trata de polímeros reforçados com fibras vegetais, a natureza hidrofílica destas fibras (principalmente consequência das hidroxilas presentes na celulose, hemicelulose e lignina) aumenta a capacidade de absorção de água do material, quando comparado com o polímero apenas.

Estudos realizados com compósitos reforçados com fibras vegetais mostraram que o modelo de difusão Fickiano é válido para o estudo de difusão de água dos compósitos (Pothan, 2004).

O coeficiente de difusão foi determinado de acordo com Bartilotti (2005) e teve por finalidade comprovar matematicamente os dados observados experimentalmente. Para determinar esse coeficiente foi utilizada a equação 8, apresentada a seguir:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{D T}{\pi L^2} \right)^{0,5} \quad (9)$$

Sendo:

- M_t é a quantidade de fluido absorvida no tempo t, em %
- M_∞ é a quantidade de fluido absorvida no equilíbrio, em %
- L é a espessura da amostra, em mm
- D é o coeficiente de difusão, em $\text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$
- T é o tempo de imersão em água, em horas

Remodelando a equação, obtém-se:

$$D = \frac{1}{16 T} \pi \left(\frac{M_t L}{M_\infty} \right)^2 \quad (10)$$

Através dessa equação é determinado o coeficiente de difusão (D , $\text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) referente ao início do processo de difusão, no qual a cinética de absorção ainda apresenta comportamento Fickiano, ou seja, apresenta um comportamento linear em função do tempo (em horas).

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização das Fibras de malva

Foram realizadas as caracterizações das fibras de Malva, tratadas e não tratadas, apenas lavadas à 70°C com água destilada e depois à 60°C com etanol/acetona na proporção de 95:5, respectivamente. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 4.

Tabela 4: Tabela de composição química da fibra de malva não tratada e tratada.

COMPOSIÇÃO TOTAL		
COMPONENTES	FIBRAS NÃO TRATADAS	FIBRAS TRATADAS
	%	%
<i>Cinzas</i>	0,6±0,0	3,9±0,3
<i>Hemicelulose</i>	28,0±0,6	20,4±2,1
<i>α-Celulose</i>	58,8±2,9	52,5±2,1
<i>Lignina Klason total</i>	11,2±0,1	14,6±0,7
<i>Umidade</i>	10,8±0,0	10,1±0,0
<i>Índice de Cristalinidade</i>	67,5	67,9

A tabela 4 demonstra os valores médios das fibras livres de umidade, após os compostos inorgânicos, orgânicos e ácidos graxos serem extraídos das fibras em solução de etanol/acetona. Diante dos resultados obtidos na caracterização química das fibras não tratadas com lignosulfonato de sódio é possível notar que os valores de seus componentes são muito próximos àqueles de outras fibras já referenciadas em literatura e presentes neste trabalho na tabela 1.

A determinação do teor de cinzas corresponde a porção inorgânica da fibra, ou seja, componentes como cálcio, sódio, potássio e sílica que ficam aderidos na forma de sais (Rowell, 1997). O teor de umidade obtido para a fibra de malva sem tratamento em estudo apresentou percentual de 10,8% e está próximo ao encontrado por Margem, 2013 para a mesma fibra de Malva, assim como os valores de lignina insolúvel e cinzas. Entretanto, observa-se uma diferença entre os valores do teor de α-celulose para as fibras de malva aplicadas neste trabalho e na literatura. O resultado apresentado por Margem, 2013 para a

α -celulose foi de 76%, enquanto que para a fibra de malva utilizada neste trabalho foi de 58,8%.

Após as fibras serem modificadas com lignosulfonato de sódio em banho de ultrassom percebe-se um aumento significativo nos teores de cinzas e de lignina Klason total. De acordo com a literatura (OLIVEIRA, 2010), na qual fibras de sisal foram tratadas e caracterizadas também com lignossulfonato de sódio (LS), foram observadas as mesmas variações de teores para estas análises, sendo que o tratamento ocorreu em condições semelhantes.

Com relação ao aumento do teor de cinzas, é provável que este tenha ocorrido por contra do resíduo inorgânico presente no LS depositado sobre a superfície das fibras de malva.

As fibras de malva não submetidas a tratamento apresentaram valor de lignina Klason total de 11,2%, enquanto que, após o tratamento apresentaram o teor de 14,6%. Este aumento está relacionado à deposição de lignosulfonato na superfície da fibra. Estes resultados de aumento na porcentagem dos teores de lignina e cinzas, confirmam que houve um efeito significativo do tratamento aplicado nas fibras, atingindo o objetivo deste, aumentar a quantidade de grupos polares na superfície das fibras.

Dos grupos polares, os quais estão presentes na estrutura do lignossulfonato de sódio, uma parte deste são ligados aos grupos polares presentes na superfície das fibras e outra parte permanece livre para interagir com a grupos polares da matriz polimérica, a qual serão aplicadas. Trabalhos apresentados na literatura (Silva, 2011; Silva et al., 2015; Oliveira et al., 2017) realizaram tratamentos semelhantes e análises de IGC (cromatografia gasosa inversa) para as fibras não tratadas e tratadas com LS, em condições semelhantes. Os resultados de IGC realizados por estes estudos comprovaram que o tratamento leva à um aumento dos grupos polares livres na superfície destas. O tratamento reflete na região de interface fibra/matriz dos compósitos, que pode ser observado nos resultados de ensaios mecânicos do material final, quando comparado à compósito com fibras não tratadas.

As fibras que sofreram modificação apresentaram menores teores de hemicelulose, como mostra tabela 4. Isso provavelmente deve-se aos efeitos

causados pelas ondas de ultrassom e com isso pode ter ocorrido a quebra das cadeias de hemicelulose da fibra (OLIVEIRA, 2008).

4.2 Difração de Raios X

Duas amostras contendo fibras de malva, sem tratamento e outra submetida a tratamento com LS, respectivamente, foram analisadas a partir de difração de raios X. A figura 22 representa os difratogramas referentes as amostras das fibras em estudo, sem e com tratamento, respectivamente. Sendo que, os resultados de índice de cristalinidade estão apresentados na Tabela 5.

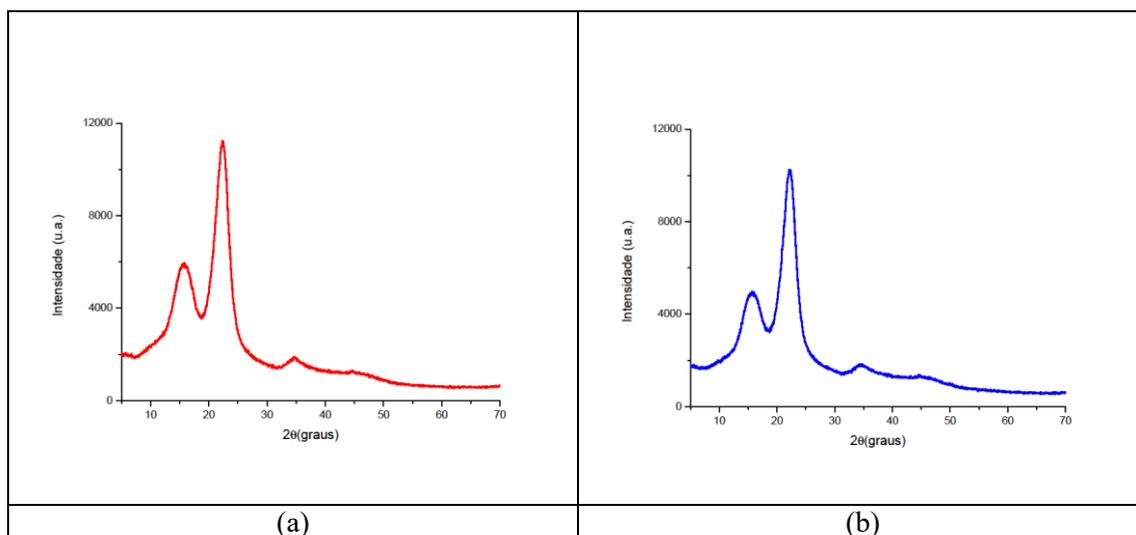


Figure 22: Resultados das análises de DRX. (a) Difratograma de Raios X para as fibras de malva sem tratamento; (b) Difratograma de Raios X para fibras de malva submetidas ao tratamento com LS.

As propriedades mecânicas dos materiais lignocelulósicos estão fortemente dependentes do índice de cristalinidade dos mesmos. A macromolécula de celulose é responsável pela porção cristalina do material, assim como a lignina e a hemicelulose pela fração não cristalina. Nesta propriedade de cristalinidade, a fibra de malva não tratada foi obtido o índice de cristalinidade de 67,5% (Figura 22a), o qual está dentro da média dos padrões de cristalinidade de fibras de malva já caracterizada em trabalhos anteriores. Oliveira (2014) caracterizou a malva in natura e após tratamento alcalino utilizando hidróxido de sódio e obteve I_c respectivamente correspondentes à 58,5% e 68%.

Após tratamento com LS/ultrassom o foi obtido o seguinte difratograma (Figura 22b) para a fibra de malva.

As fibras submetidas ao tratamento com lignodulfonato de sódio apresentaram índice de cristalinidade de 67,9% (Figura 22b), constatando-se um acréscimo mínimo na porcentagem que se coloca dentro da margem de erro da análise. Deste modo, os resultados da caracterização química das fibras indicam que houve uma diminuição no teor de α -celulose, embora os resultados de Raios X indiquem que não houve mudança na cristalinidade da fibra como um todo. Este comportamento pode estar relacionado ao rearranjo das cadeias de celulose durante o banho de ultrassom, aumentando a proporção de regiões com cadeias ordenadas e, portanto, mantendo o índice de cristalinidade em porcentagens próximas.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura foi avaliada a morfologia da superfície da fibra. Desta forma, foram obtidas informações seção longitudinal, das fibras antes e após tratamento com LS em banho de ultrassom por 1h.

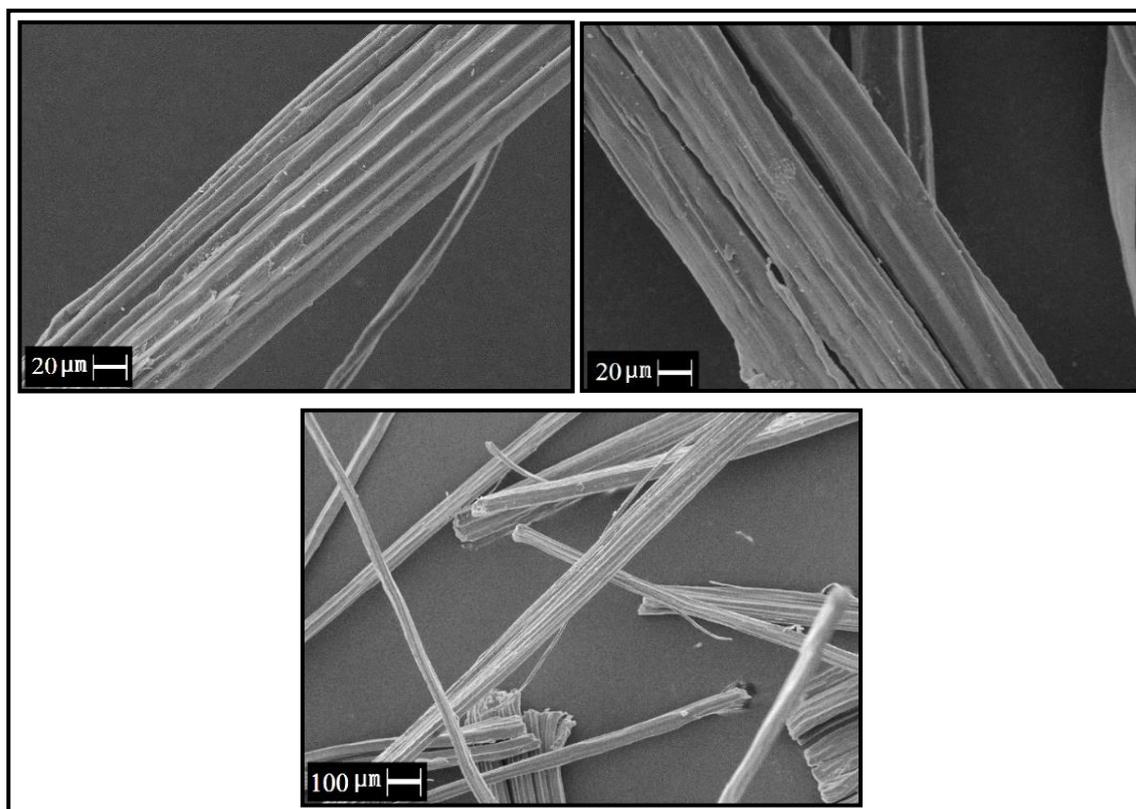


Figura 23: Imagens de MEV da superfície da fibra de malva não tratamento (FMNT).

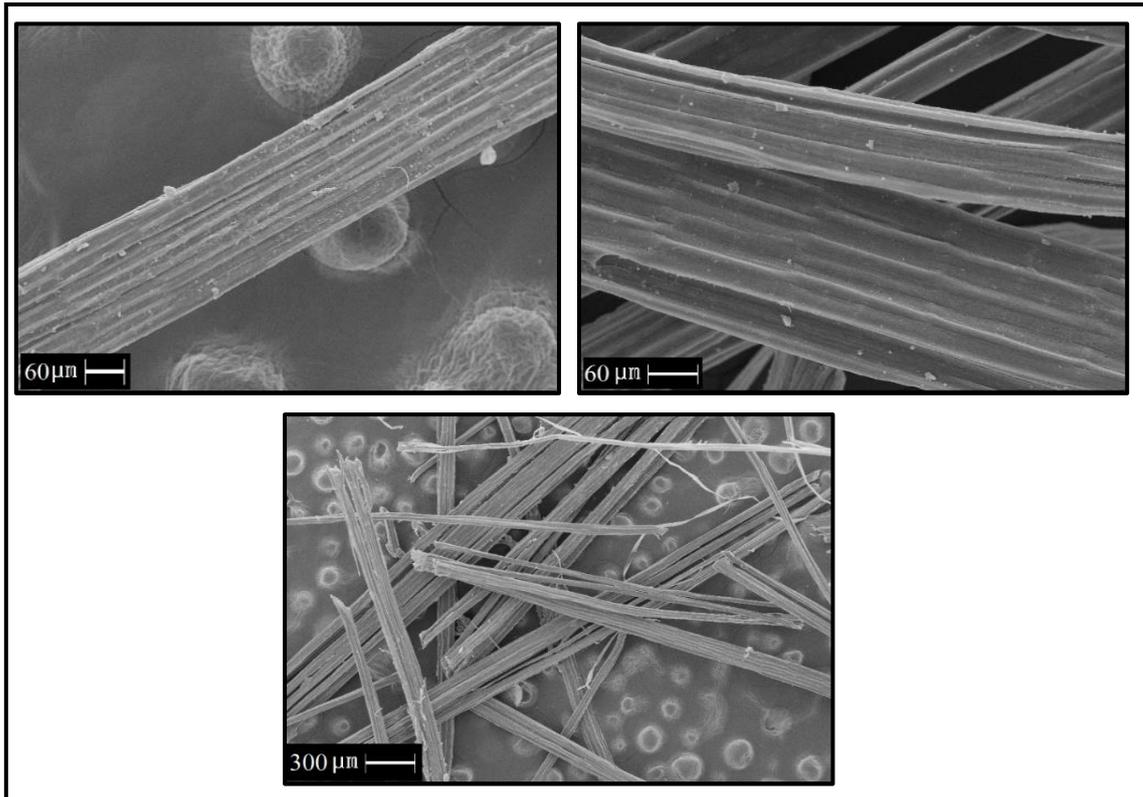


Figura 24: Imagens de MEV da superfície da fibra de malva com tratamento (FMT).

A figura 23 mostra as imagens de MEV da superfície da fibra de malva sem tratamento. Na superfície foi observado que estas possuem uma camada de impurezas composta por restos de células parênquimas (Megiatto, 2006).

As amostras de fibras de malva com tratamento com LS em banho de ultrassom apresentaram superficialmente poucas mudanças morfológicas (Figura 24) na superfície. Nas fibras tratadas observa-se uma sutil desfibrilação das fibras e formação de microfissuras ao longo do comprimento destas, quando comparadas com as fibras sem tratamento. Propõe-se que esta mudança tenha ocorrido devido ao tratamento com ultrassom, proporcionando a quebra das ligações e desarranjo das estruturas das fibras.

Além disso, o aumento de irregularidades na superfície pode ser atribuído ao fato das macromoléculas de LS terem sido adsorvidas da superfície da fibra, segundo Oliveira (2010), o qual realizou um estudo investigativo sobre fibras vegetais tratadas com lignossulfonato de sódio.

Devido à uma menor parcela da presença de impurezas e um possível desprendimento de fibras individuais da superfície do feixe de fibras, deu-se início a um fenômeno chamado de processo de fibrilação. Este processo envolve a remoção de hemiceluloses (~8%) e α -celulose (~4%). No entanto, mesmo com o ligeiro decréscimo de α -celulose, este não influenciou no índice de cristalinidade das fibras tratadas, tornando-se coerente com os resultados encontrados de I_c , que se mantiveram constantes.

4.4 Análises Térmicas

Amostras de fibras de malva sem tratamento e tratadas com LS foram levadas para análises Termogravimétricas (TGA/DTG) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), onde foram obtiverados os resultados da Figura 25.

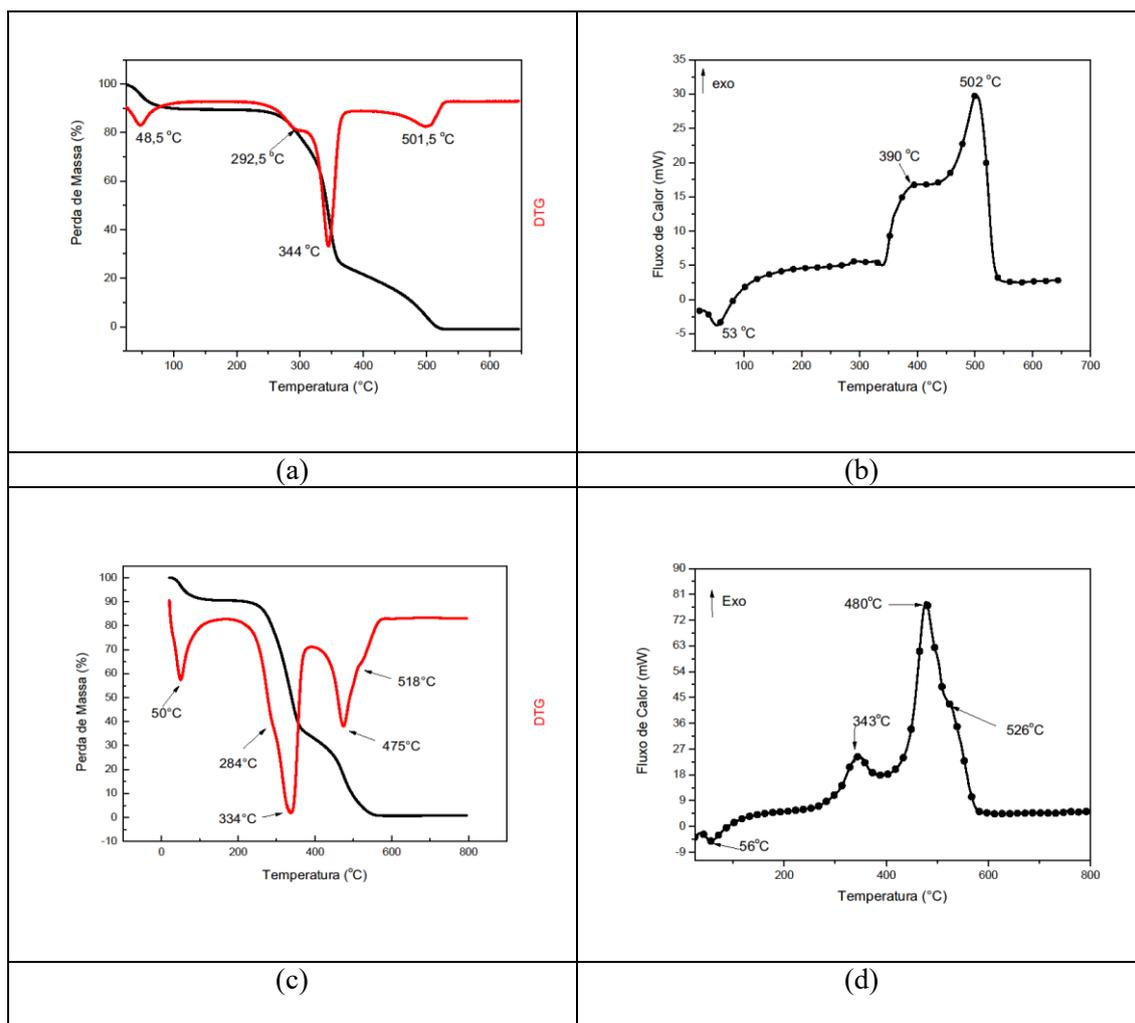


Figura 25: Resultados de análise térmica TG/DTG e DSC: (a; b) fibra de malva não tratada; (c; d) fibra de malva tratada com LS em banho de ultrassom por 1h.

As fibras de malva sem tratamento (Figura 25a; b), o pico de 48,5°C representa provavelmente a perda de água de superfície da amostra, nas análises TGA/DTG e DSC. O primeiro pico de transição, na curva 292,5°C, refere-se à decomposição da hemicelulose. Já a decomposição da celulose é indicada pelo pico 344°C. A decomposição térmica da lignina tem início apenas em temperaturas mais elevadas, acima de 400°C. Entre os três componentes principais, a lignina é o componente mais difícil de degradar, devido à sua estrutura complexa (D'Almeida et al., 2006).

O gráfico de DSC da figura 25b é possível notar eventos de perda de água e decomposição térmica de seus componentes são correspondentes aos encontrados nas curvas de TGA/DTG. O pico endotérmico em torno de 53°C está associado a perda de água por vaporização na curva DSC. Mesmo as fibras tendo sido previamente secas para cada análise, a eliminação de água é dificultada pelo seu caráter hidrofílico.

Além do pico endotérmico originário da evaporação de água, a curva DSC da fibra não tratada apresenta mais dois eventos térmicos, de natureza exotérmica, que são característicos dos constituintes da fibra, a celulose, hemicelulose e lignina.

A decomposição térmica da hemicelulose e celulose ocorrem em temperaturas acima de 300°C até aproximadamente 390°C, sobrepostos. Por fim, o último evento a 502°C refere-se à decomposição de lignina.

Quanto aos resultados obtidos para as fibras tratadas com LS em banho de ultrassom (Figura 25c; d), a mudança mais significativa observada é no último ponto de decomposição, em temperaturas acima de 518 °C que indica a provável decomposição do lignosulfonato de sódio.

As análises de DSC para ambas as fibras, tratadas e não tratadas, apresentaram eventos de temperaturas de degradação correspondentes aos de TGA apresentando apenas um ligeiro deslocamento dos picos, porém dentro do aceitável.

Também o compósito com fibras tratadas e não tratadas (70% w/w) foi submetido à análise térmica. Foram obtidos os resultados apresentados na Figura 26.

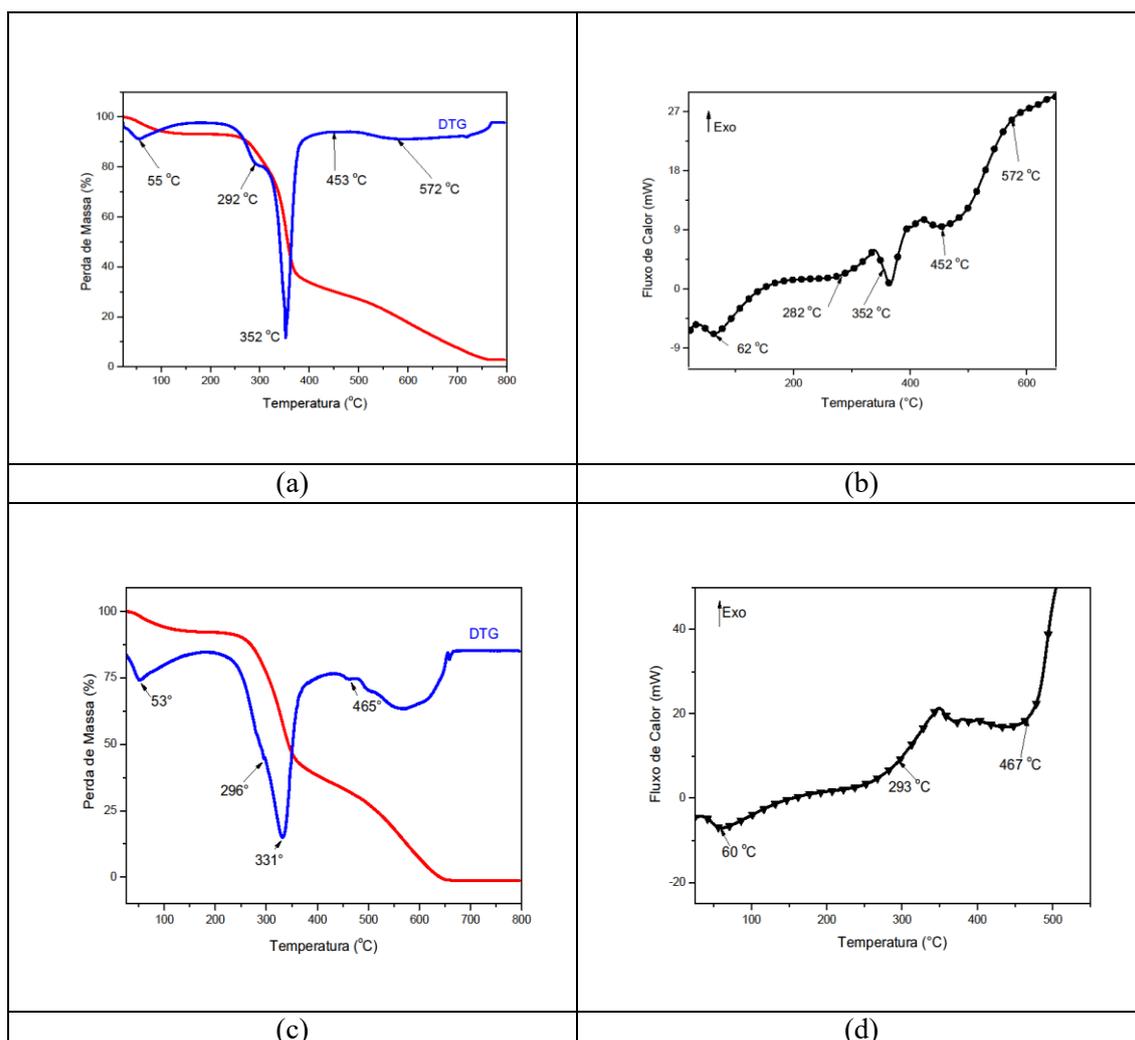


Figura 26: Resultados de análise térmica TG/DTG e DSC: (a; b) Compósito/fibra de Malva não tratada (CFMNT); (c; d) Compósito/fibra de Malva tratada com (CFMT).

O compósito de matriz PU-OM reforçada com fibras de malva não tratadas (Figura 26a; b) apresentaram eventos de temperaturas correspondentes tanto na análise TG/DTG quando DSC. Estes eventos estão relacionados à de decomposição e degradação térmica do compósito, fibra e matriz, que se sobrepõem durante a varredura da amostra.

Em baixas temperaturas, em torno de 60 °C, as análises mostram um evento de perda de massa de água intramolecular residual decorrente da matriz polimérica que se sobrepõe ao evento de perda de massa de água da fibra.

Um pico intenso na curva DTG no intervalo de 300-400 °C é obtido correspondente da degradação térmica da matriz de PU-OM. Além disso,

eventos em 290 e 350 °C correspondem à degradação das fibras de malva, decorrentes da hemicelulose e celulose, respectivamente, sobrepostos pela degradação da matriz. Segundo a literatura (Oliveira, 2012), o início da degradação térmica da matriz PU-OM ocorre em torno de 250 °C, com intensidades máximas de perda de massa no intervalo de 320-350 °C.

Na Figura 26a, o início da perda de massa para o compósito CFMNT é observado em torno de 205 °C, com intensidade máxima de perda de massa em 352 °C. Este estágio de decomposição do compósito correspondeu cerca de 60% perda de massa. No segundo estágio, em temperaturas acima de 450 °C, a perda de massa foi de cerca de 13% (picos de menor intensidade). Nesta etapa ocorre a decomposição térmica de segmentos flexíveis da matriz poliuretânica provenientes do óleo de mamona, decorrente deste tipo de matriz. Além disso, vale lembrar que os eventos decorrentes da decomposição das fibras de malva também ocorrem nesta faixa de temperatura, sobrepondo aos eventos da matriz. Os eventos obtidos nas curvas TG/DTG refletem os eventos exotérmicos das curvas DSC (nos intervalos de temperatura correspondentes), como visto na Figura 26b.

Já nos compósitos de matriz poliuretana reforçados com fibras de malva após o tratamento com LS (Fig.26c; b) é possível observar que em temperaturas mais baixas, 50 °C - 60°C, ocorre o primeiro evento de perda de massa de água, em temperaturas bem próximas às que ocorreram nos compósitos CFMNT.

Um sutil ombro em 292 e 296°C (CFMNT e CFMT, respectivamente), no pico mais intenso da decomposição dos compósitos, indicam a decomposição da hemicelulose presente nas fibras de reforço.

A perda de massa mais significativa para os compósitos CFMT tem início em 200°C com máxima intensidade em 331°C, representando uma perda em 55% de massa.

As fibras de malva, quando revestidas pela matriz, sofrem um deslocamento no pico de degradação em cerca de 20 °C a mais, quando comparada as fibras sem resina, tanto não tratadas quanto tratadas (CFMNT e CFMT). Assim, a decomposição das fibras ocorre juntamente com as cadeias mais longas de PU-OM.

O segundo estágio de perda de massa ocorre em temperaturas mais elevadas, em torno de 465°C, como observa-se na Figura 26c. Neste patamar a perda de massa alcança 9%, ocorrendo degradação da lignina das fibras juntamente com o lignosulfonato de sódio e as cadeias menores da matriz de PU-OM.

Os intervalos de eventos de temperaturas obtidos nas curvas de (DSC) da figura 26d para compósitos CFMT refletem os eventos das curvas encontradas também nos gráficos TG/DTG.

4.5 Espectroscopia na região do Infravermelho

A tabela 5 apresenta as principais bandas de FTIR correspondetes às fibras de malva.

Tabela 5: Bandas de absorção de FTIR (Margem et al., 2012).

Posição (cm ⁻¹)	Banda original
3450-3400	Ligação O-H
3050-2840	Ligação C-H (alifático + aromático)
1740-1710	Ligação C=O (acetona, ester ou grupos carboxílicos)
1675-1660	Ligação C=O em grupos aromáticos
1605-1600	Vibração de anéis aromáticos
1515-1505	Vibração de anéis aromáticos
1470-1460	Deformação de grupos C-H
1430-1425	Vibração de anéis aromáticos
1370-1365	Deformação de grupos C-H
1172	Ligação C-O de grupos esteres e lignina
1085-1030	Deformação de C-H, C-O

Nesta técnica de espectroscopia os espectros de infravermelho, mostrados na figura 27, das fibras de malva forneceram informações de bandas de absorção de grupos que são característicos de cada um de seus constituintes das fibras: lignina, hemicelulose e celulose.

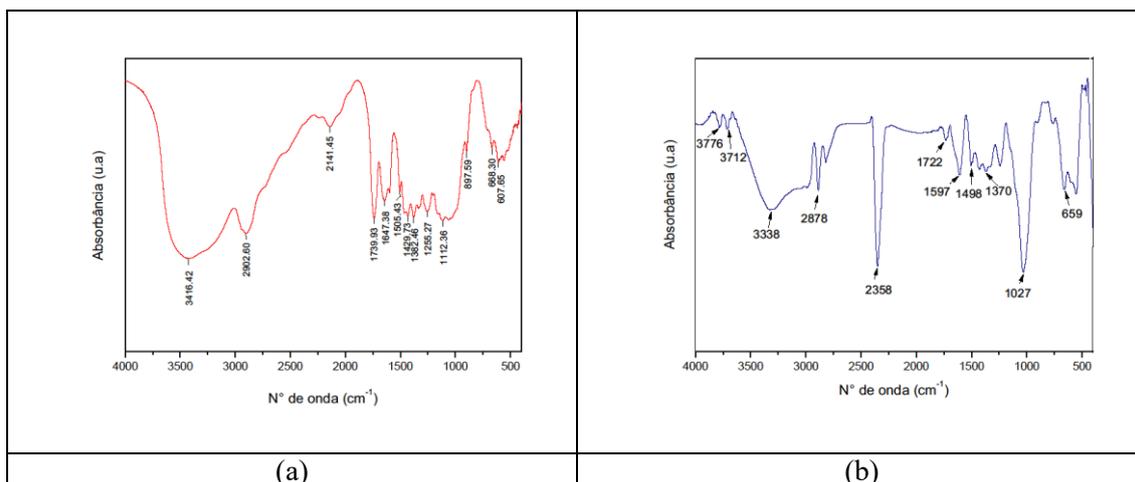


Figura 27: Resultados das análises de FTIR. (a) Espectro da fibra não tratada; (b) Espectro da fibra após tratamento com LS.

A banda mais larga que aparece a 3416 cm^{-1} , deste trabalho de pesquisa (Figura 27a), é bastante comum a todos os materiais lignocelulosicos (Margem et al., 2012). A banda característica de grupo O-H (estiramento ou deformação axial) está representada nessa região de 3416 cm^{-1} e destaca a contribuição destes grupos O-H envolvidos em ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. A banda em 2902 cm^{-1} está relacionada ao estiramento C-H referente aos hidrocarbonetos saturados.

As bandas observadas a 1739 e 1647 cm^{-1} são atribuídas, ao alongamento C=O (Figura 27a). Este grupo funcional existe em muitos componentes, assim como o grupo carbonilo alfa-ceto na celulose (Ibrahim et al., 2010) e normalmente é encontrado em espectros FTIR de fibras lignocelulósicas (Ibrahim et al., 2010; Tomckaz et al., 2007).

A banda da região 1112 cm^{-1} também é comum a qualquer fibra lignocelulósica podendo variar um pouco de comprimento. Ela pode ser associada com CH e deformações CO (Figura 27a). Estes grupos funcionais ocorrem naturalmente nas fibras componentes e, portanto, espera-se que nas fibras de Malva (Margem, 2012).

As faixas entre 897 e 607 cm^{-1} , também são encontradas em demais espectros de fibras vegetais (Ibrahim et al., 2010; Tomckaz et al., 2007) e devem ser atribuídas a atividades específicas de grupos funcionais (aromáticos da lignina) das fibras, apresentados na figura 27a (Margem, 2012).

Não foram observadas grandes mudanças nas bandas de absorção dos espectros de fibras de malva antes do tratamento (Figura 27a) e após tratamento com LS em banho de ultrassom (Figura 27b). Oliveira (2010) atribui este fato à quantidade de LS depositada sobre a superfície da fibra ser considerada pequena em relação à composição da fibra por ele investigada, no caso o sisal. Cada tipo de fibra vegetal tem uma composição e resposta de tratamento diversificado. Silva (2011) realizou um tratamento similar com LS obtendo excelentes resultados quando a fibra foi aplicada em compósitos, devido ao aumento de lignina depositada (de 2,4%), associado ao aumento de rugosidade na superfície da fibra decorrente do ultrassom. Desta forma, os sinais da lignina original da fibra podem coincidir com os sinais do LS depositado sobre a fibra de malva.

A tabela 6 relaciona as principais atribuições relacionadas à presença do LS. Assim como obtido no espectro da fibra sem tratamento, a banda mais intensa na região entre $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (Figura 27b), também é observada no espectro da fibra com tratamento. Esta banda corresponde às ligações dos grupos hidroxílicos de ácidos fenólicos e carboxílicos, comumente observada em materiais lignocelulosicos, como abordado por Silva (2015).

Tabela 6: Principais absorções observadas em espectro de infravermelho de lignosulfonatos (Fredheim; Braaten; Christensen, 2003; Shen; Zhang; Zhu, 2008; Shul'ga et al., 2007; Rodriguez, 2005; Kim et al., 2008).

Número de onda cm^{-1}	Possível atribuição
3420	O – H deformação axial em lignina e lignosulfonatos
3050 – 2840	C - H deformação axial (alifático + aromático)
1600 – 1605	deformação do anel aromático
1510	deformação do anel aromático
1420	C – O estiramento em lignina e lignosulfonatos
1174 – 1222	S = O estiramento grupo sulfônico
1192	C – O estiramento em lignosulfonatos
1182	C – O estiramento em lignina e lignosulfonatos
1050	C – O estiramento em lignosulfonatos
655	C – S vibração do grupo sulfônico

As bandas correspondentes a $2982\text{-}2878\text{ cm}^{-1}$ correspondem a estiramento de ligações C – H de grupos alifáticos (hidrocarbonetos saturados) (Figura 27b).

A tabela 7 aponta as atribuições das bandas do espectro de absorção no infravermelho, característica de materiais lignocelulosicos.

Em 1722 cm^{-1} aparece uma banda bem definida referente ao estiramento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupos éster (Figura 27b). Estas bandas são características de hemicelulose e lignina. Em 1498 cm^{-1} refere-se às vibrações do esqueleto aromático, característico de ligninas.

Tabela 7: Comprimento de onda dos componentes majoritários das fibras vegetais. Faix (1992); Ding et al. (2012); Shi; Li (2012); Sills et al. (2012); Kubo; Kadla (2005).

Número de onda (cm^{-1})	Possível atribuição	Polímero
1730	Estiramento C=O	Hemicelulose, lignina
1709 - 1738	Estiramento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupos éster	Hemicelulose, lignina
1500 - 1515	Vibrações do esqueleto aromático	Lignina
1365 - 1380	Deformação angular de C-H; grupo fenólico OH	Celulose, hemicelulose, lignina
1030 - 1035	Deformação no plano de C-H aromático, deformação C-O em álcoois primários, influenciada por estiramento C=O não conjugado	Lignina

No comprimento de onda 1370 cm^{-1} observa-se estiramento C–H alifático em CH_3 e estiramento O–H do grupo fenólico. Esta banda aparece tanto na amostra da fibra sem tratamento quanto na amostra após modificação com LS, indicando que o grupo pode estar presente em ambas as fibras (Figura 27b).

Em 1027 cm^{-1} encontra-se uma banda relativa à deformação no plano C–H aromático, deformação C–O em álcoois primários, influenciada por estiramento C=O não conjugado. Esta mesma banda de 1027 cm^{-1} aparece com maior definição no espectro das fibras após tratamento (Figura 27b) do que no espectro da fibra sem tratamento (Figura 27a). Tal fato ocorre devido à maior quantidade de lignina depositada sobre a superfície das fibras, já que esta é uma banda de característica de ligninas. A banda característica do LS, neste trabalho, se apresenta em 659 cm^{-1} (Figura 27b), a qual corresponde à vibração de grupos sulfônicos, próximo à valores apresentados na literatura (Silva, 2011; Oliveira et al., 2015).

4.6 Teste de Absorção de água

Foram realizados os ensaios de absorção de água para os compósitos de matriz poliuretânica reforçados com fibras de malva sem e com tratamento, 30%, 50% e 70% w/w. Nas figuras 28 e 29 são observadas as curvas de porcentagem de água absorvida em função do tempo (em horas) de imersão das amostras em água.

Nos dois conjuntos de compósitos em estudo, há um aumento na porcentagem de massa de água em função do aumento da porcentagem de fibras adicionadas à matriz PU-OM, de 30 para 70%. O aumento gradativo na porcentagem de massa de água pode ser atribuído ao aumento na quantidade de massa de fibras, diretamente proporcionais como apresentaram os resultados obtidos, figuras 28 e 29. As fibras vegetais, em geral, apresentam propriedade higroscópica, uma elevada afinidade pelas moléculas de água, devido à presença de grupos polares em grande quantidade na superfície destas.

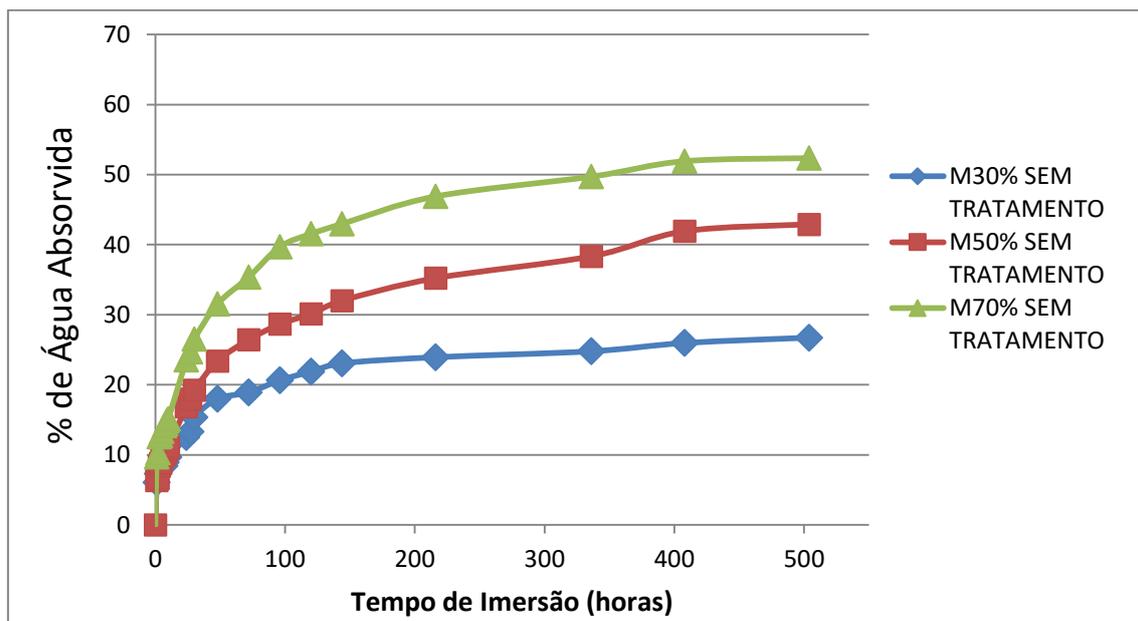


Figura 28: Resultados do ensaio de absorção de água em função do tempo (horas) para os compósitos reforçados com fibras de malva não tratadas (30, 50 e 70% w/w).

Quanto maior a porcentagem de fibras nos compósitos, maior foi a quantidade de massa de água absorvida por estes neste período do ensaio. Outros fatores, como a distribuição das fibras de maneira homogênea, o recobrimento total da fibra pela matriz e/ou a formação uma camada

impermeabilizante. Esta camada de polímero de PU-OM protege as fibras das moléculas de água e contribui para a diminuição da água absorvida.

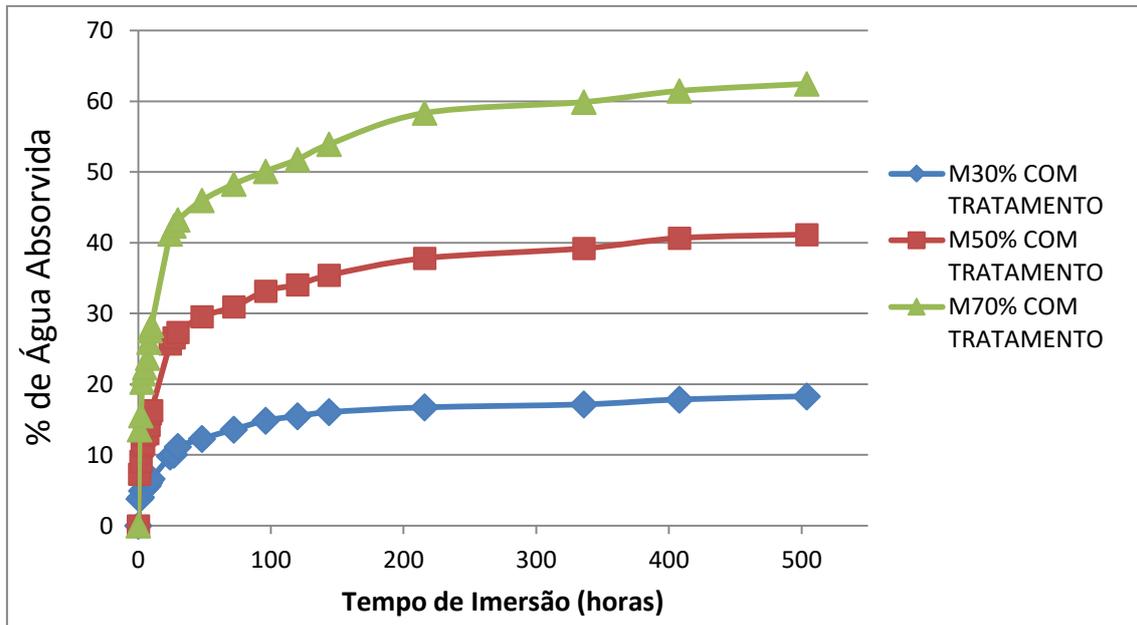


Figura 29: Resultados do ensaio de absorção de água em função do tempo (horas) para os compósitos reforçados com fibras de malva tratadas (30, 50 e 70% w/w).

Além disso, a disponibilidade de grupos polares (-OH) na superfície das fibras aumentam na mesma proporção do aumento de fibras na matriz, assim como o tratamento com LS (ou ligninas em geral, Figura 29). Nestes sítios polares disponíveis são formadas pontes de hidrogênio com as moléculas de água, as quais contribuem para o aumento na porcentagem de massa de água, como visto nos gráficos das figuras 28 e 29.

4.6.1 Coeficiente de Difusão

A partir dos dados obtidos dos ensaios de absorção de água (Figuras 29 e 29), estes foram tratados segundo a Teoria de Fick, descrito no item 3.5.4.1 (Métodos). Seguindo o modelo Fickiano foram calculados os valores de coeficiente de difusão D (mm^2/h). Conforme previamente apresentado, o coeficiente de difusão é um indicativo do comportamento da difusão das moléculas de água no interior do material. Neste caso, temos a combinação de dois materiais distintos, fibras vegetais e matriz polimérica, com propriedades e comportamentos distintos. Os resultados obtidos, apresentados na tabela 8,

mostram o comportamento do compósito como um todo, a combinação de fibras de malva em matriz polimérica poliuretânica.

Tabela 8: Coeficiente de difusão para compósitos reforçados com fibras de malva não tratadas e tratadas (30, 50 e 70% w/w).

% de fibras	D (mm ² /h) x 10 ⁸	
	Fibras SEM tratamento	Fibras COM tratamento
30	1,43	3,97
50	5,71	7,03
70	1,31	7,25

A difusão das moléculas de água acontece pela mobilidade destas, de acordo com a disponibilidade de sítios polares tanto das fibras quanto da matriz. Quanto menor a interação fibra/matriz na região de interface, maior é a disponibilidade de sítios livres, conseqüentemente maior a difusão das moléculas de água para o interior das fibras. Assim, a mobilidade das moléculas aumenta, indicadas pelo aumento no valor de D (Tabela 8).

Na tabela 9, temos que os coeficientes de difusão aumentam com o aumento da quantidade de fibras de malva (tanto as não tratadas quanto as tratadas) na matriz, com exceção do compósito de 70%-fibras não tratadas. Neste último, o coeficiente de difusão diminuiu acentuadamente com relação ao compósito de 50%, este comportamento pode ser atribuído ao fato das fibras estarem melhor protegidas pela matriz, maior entrecruzamento da matriz polimérica e/ou ainda melhor a interação na região de interface fibra/matriz. Estes fatores dificultam a mobilidade das moléculas de água no interior do compósito, diminuindo o valor de D (Megiatto et al., 2009).

A tabela 9 mostra que os coeficientes de difusão aumentam com o tratamento das fibras, quando comparado aos compósitos reforçados com fibras não tratadas. Este aumento se deve ao fato da lignina depositada na superfície das fibras, aumentando significativamente a quantidade de sítios polares livres (que não se ligaram aos grupos polares da matriz polimérica). Segundo estudos apresentados na literatura, por Megiatto et al., 2009 e Silva, et al. 2012, de resultados de IGC (Cromatografia Gasosa Inversa) apontaram que tratamentos de fibras vegetais com ligninas ou lignossulfonatos, levam à um aumento dos

sítios polares na superfície destas. Neste caso, a mobilidade de moléculas de água aumenta e o valor de D aumenta.

4.7 Ensaio de Impacto Izod

Os resultados obtidos no ensaio de impacto Izod com compósitos de matriz poliuretana reforçados com diferentes frações volumétricas de fibras de malva com e sem tratamento com LS/ultrassom estão apresentados nas tabelas 9 e 10.

Tabela 93: Energia de impacto Izod para compósitos com fibras de malva não tratadas (CFMNT) 30 %, 50 % e 70% w/w.

Compósitos (CFMNT)	Resistência ao Impacto Izod (J m^{-1})
30 %	326,01±35,09
50 %	413,28±27,87
70 %	452,34±39,40

Tabela 10: Energia de impacto Izod para compósitos com fibras de malva tratadas (CFMT) 30%, 50 % e 70% w/w.

Compósitos (CFMT)	Resistência ao Impacto Izod (J m^{-1})
30	281,86±14,34
50	401,95±25,06
70	463,96±17,87

A variação de energia específica (J m^{-1}) obtida no ensaio de impacto Izod em função da porcentagem de fibras de malva nos compósitos de matriz PU-OM está apresentada na Figura 30.

Os resultados indicaram que os valores de resistência ao impacto dos compósitos aumentaram significativamente com o aumento da porcentagem de fibras na matriz (Figura 30 e Tabelas 9 e 10). Os resultados mostram a importância da adição das fibras vegetais como agentes de reforço na matriz do tipo polietileno. As fibras naturais contribuem significativamente para a estruturação do material, aumento da resistência de impacto e ainda substituem

parte da matriz sintética ou até evitam o uso de fibras sintéticas como agentes de reforço.

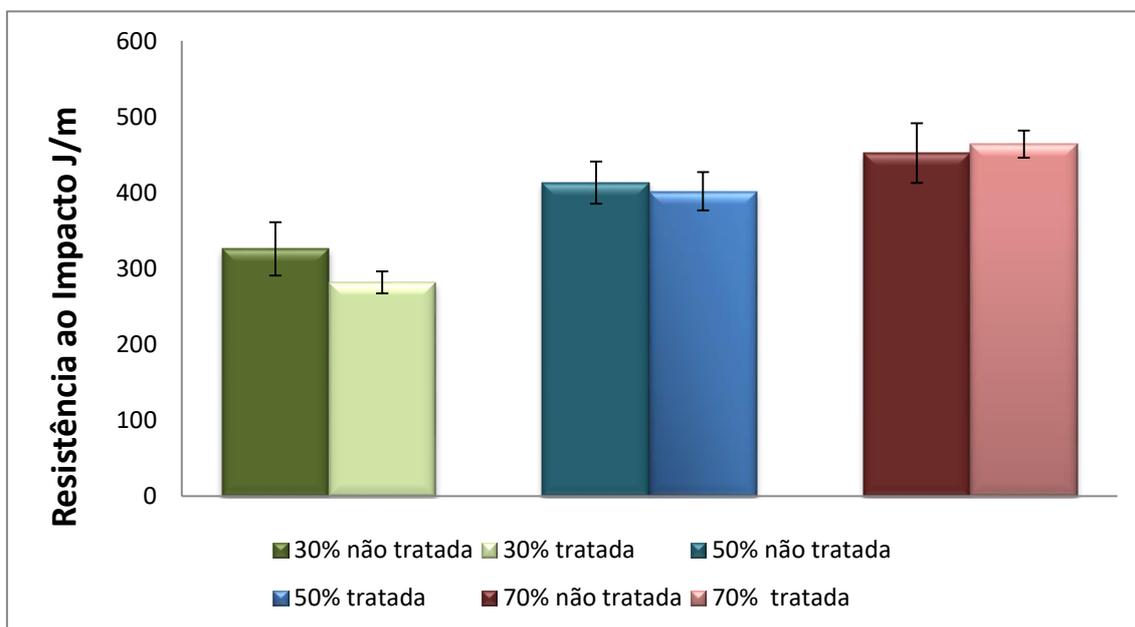


Figura 30: Resistência ao impacto para compósitos reforçados com fibras de malva não tratadas e tratadas.

O tratamento das fibras que é aplicado na maioria das vezes com a finalidade de tornar o processo de impregnação das fibras mais eficiente e melhorar a interface entre fibra/resina e conseqüentemente obter melhores resultados mecânicos, teve eficiência comprovada nos compósitos com 70% de fibra, onde os resultados de resistência ao impacto se sobressaíram dos demais. Isso pode ser explicado devido às interações entre a fibra e o pré-polímero que foram intensificadas pela presença de grupos polares presente no lignosulfonato, depositado sobre a superfície da fibra, e na matriz. Desta forma aumentando a afinidade fibra/matriz.

Nos corpos de prova de 30 e 50%, os compósitos com melhores resultados foram aqueles cujas fibras não foram submetidas a tratamento com LS/ultrassom. Estes resultados apontam que o tratamento levou a uma fibra que suporta pouco menos a transferência de carga matriz/fibra no impacto.

4.8 Microscopia óptica

A figura 31 mostra as imagens morfológicas da região de fratura dos compósitos reforçados com fibras de malva sem e com tratamento, após ensaio de impacto. As imagens foram coletadas em microscópio óptico.

Os resultados do ensaio de microscopia realizado nos compósitos mostraram algumas diferenças com relação à parcela de fibra introduzida e ao tratamento das mesmas com LS/ultrassom (Figura 31).

Nos compósitos com fibras de malva (CFM) com 30% de fibras, foi mais perceptível a presença da resina nas imagens, assim como a impregnação da mesma nas fibras de malva. No entanto é possível observar maiores pontos de excesso da resina comparada às outras placas.

Nos CFM com 50% de fibras (tanto sem quanto com tratamento), resina propiciou um maior envolvimento fibra/resina, os pontos de excesso quase não são mais perceptíveis, quando comparado aos demais compósitos.

Os CFM com 70% de fibras (tanto sem quanto com tratamento) apresentaram a distribuição das fibras mais uniforme por toda extensão da placa, não apresentando vazios, nem excessos de resina. A compactação foi mais eficiente em relação às demais placas, principalmente nos CFMT com 30% de fibra.

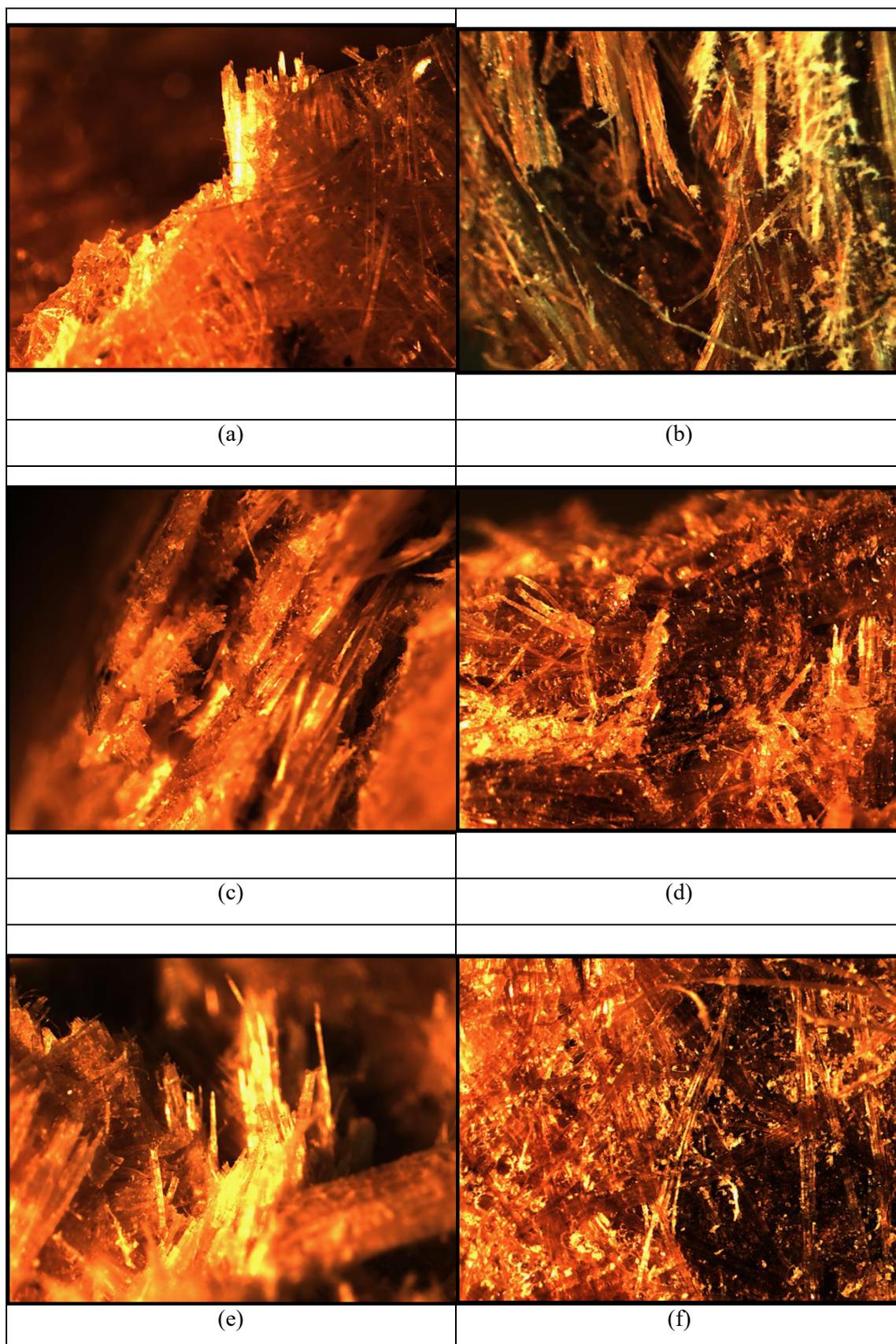


Figura 31: Microscopia óptica dos corpos de prova fraturados em ensaio de impacto. (a) CFMNT 30%F, (b) CFMT 30%F, (c) CFMNT 50%F, (d) CFMT 50%F, (e) CFMNT 70%F, (f) CFMT 70%F.

Em termos gerais, comparando os CFMT e CFMNT as imagens obtidas dos corpos de prova fraturados apontam que os CFMNT tiveram uma distribuição pouco mais uniforme quando comparado com os CFMT, tornando a aderência fibra/matriz não tão eficiente. Este fato pode explicar os melhores resultados mecânicos obtidos pelos CFMNT, pois a distribuição homogênea pouco uniforme, deveu-se ao fato de que as fibras tratadas com LS tenderam à formação de pequenos aglomerados de fibra. Os aglomerados ocasionaram pontos vazios em algumas regiões, os quais contribuíram para que trincas se propagassem de maneira mais efetiva, deixando o material menos resistente mecanicamente.

A exceção deste fato veio com as placas CFMT com 70%, onde houve maior adesão fibra/matriz e a resina conseguiu envolver de forma eficaz todas as fibras, assim como LS contribuiu para que houvesse melhor interação química entre os seus constituintes.

5. CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos nesta pesquisa foi possível avaliar o efeito do tratamento químico das fibras com Lignosulfonato de sódio em banho de ultrassom, assim como sobre as propriedades dos compósitos de PU a base de OM reforçados com fibras de malva.

Quanto à caracterização das fibras foi possível chegar às seguintes conclusões:

- Após as análises químicas foram constatou-se um aumento significativo dos teores de cinza (3,3%) e Lignina Klason total (3,4%) das fibras após o tratamento com LS/ultrassom relacionado à deposição do LS na superfície da fibra;
- Apesar da degradação de celulose (-6,3%) ter ocorrido nas fibras após o tratamento, este fato não contribuiu para uma variação significativa no I_c pelo qual se manteve praticamente quase inalterável;
- A análise morfológica das fibras através do MEV mostrou que as fibras sem e após o tratamento apresentaram poucas mudanças, porém uma sutil desfibrilação e a formação de microfissuras são dois aspectos que foram observados nas fibras tratadas com base nas imagens;
- As análises térmicas das fibras mostraram picos e eventos de degradação bastante semelhantes de resultados;
- O FTIR foi capaz de mostrar as bandas de absorção características da composição das fibras, assim como nas amostras de fibras tratadas observou-se a banda característica do LS atribuída à vibração dos grupos sulfônicos.

Quanto à caracterização e obtenção dos compósitos as principais conclusões foram:

- O ensaio de absorção de água em meios gerais apontou para uma maior absorção dos compósitos com maiores quantidades de fibras em relação ao tempo de imersão. Este fato foi atribuído à propriedade higroscópica das fibras vegetais e da matriz. As fibras tratadas foram

as que mais absorveram água, pois os grupos polares do LS formaram pontes de hidrogênio com as moléculas de água e elevaram a percentagem de massa de água absorvida por esses compósitos;

- A lignina depositada nas fibras tratadas também foi um fator que contribuiu para que o coeficiente de difusão aumentasse nestas fibras;
- Os resultados de ensaio de impacto comprovaram a eficiência da adição de fibras vegetais como reforço em matriz PU-OM. Quanto maior a adição de fibras na matriz, maior foi a resistência ao impacto.
- Na microscopia óptica realizada nos corpos fraturados após ensaio de impacto, observou-se de modo geral, que com a deposição do LS na superfície da fibra formou-se aglomerados de fibras que contribuíram para a formação de pontos vazios nos CFMT, pouco identificados nos CFMNT.
- Tais pontos de vazio não foram encontrados nos CFMT com 70% de fibra. Nestes compósitos a introdução do LS foi benéfica e as fibras tiveram melhor compactação e interação fibra/matriz, proporcionando melhores resultados de resistência mecânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agrawal, R.; Saxena, N. S.; Sharma, K. B.; Thomas, S.; Sreekala, M. S. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treat oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. *Materials Science & Engineering*, v. 277, p. 77-82, 2000.

BARBOSA JÚNIOR, V. Tanino como macromonômero na síntese de polímeros fenólicos visando a preparação de compósitos reforçados com material de origem vegetal. São Carlos, 2007. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Barra, B. N.; Bergo, P. V. A.; Alves Junior, C.; Savastano Jr, H.; Ghavami. Khosrow. Effects os Methane Cold Plasma in Sisal Fibers. *Key Engineering Materials*, v. 517, p. 458-468, 2012.

Bentur, A.; Mindess, S. Fiber reinforced cementitious composites. London: Elsevier Applied Science. 1990.

Bledzki, A.K. et al. 1996. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Journal of Applied Plymer Science*, New York, v.29, n.8, p.1329-1336, Feb.

Bledzki, A.K.; Gassan, J. 1999. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 24, n. 2, p. 221-274.

Buschiller-Diller, G.; Zeronian, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. *Journal Applied Polymer Science*, v. 45, p. 967-979, 1992.

Callister, W.D., “Ciências e Engenharia de Materiais”, Editora LTC 7ª edição, Rio de Janeiro, 2008.

Chawla, K. K. Composites materials. New York: Springer, 1998. p. 3-101.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Juta/Malva e Sisal. Conjunturas Mensais. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_02_22_17_41_00_fibras_-_conjuntura_janeiro_2017.pdf - Acesso em: 28 de nov. 2017.

Corrêa, A.C.A. Estudo do desempenho dos aditivos plastificantes e polifuncionais em concretos de cimento portland tipo cpiii-40. 2010. Dissertação (Mestrado em engenharia Civil) – Universidade Federal Fluminense – Rio de Janeiro.

Cullity, B. D. Elements of X-ray Diffraction, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1967. 514p.

Da Silva, C. G. Bagaço de cana de açúcar como reforço de matrizes termorrígidas baseadas em macromoléculas de ligninas. 2011. Tese (doutorado em Ciências Físico-Química) – Instituto de química de São Carlos – São Paulo.

Degeo. 2016. Departamento de Geologia da Universidade de Ouro Preto. Microscopia eletrônica de varredura. Disponível em: <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>. Acesso em: 5 set. 2016.

Denari, G.B. Cavaleiro, E.T.G. Curso Princípio e aplicações de análise térmica. 2012. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos.

Fengel, D., Wegener, G. “Wood: chemistry ultrastructure reactions”, Berlin, Walter de Gruyter, 1989.

Fengel, D; Wegener, G. (1989) Wood—Chemistry, Ultrastructure, Reactions. 2nd Edition, Walter de Gruyter, Berlin

Franco, F.J. P. Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz de epóxi: Estudo do efeito do tratamento da fibra. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

Gobbo, L. A. Os compostos do clínquer Portland: Sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld. 2003. Dissertação

(Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

T. Jeevananda Siddaramaiah, Synthesis and characterization of polyaniline filled PU/PMMA interpenetrating polymer networks. Eur. polym. J. **39**, 569–578 (2003)

Gray, R.J.; Johnston, C.D., 1984, “The effect of matrix composition of fibre/matrix interfacial bond shear strength in fiber-reinforced mortar”. Cement and Concrete Research, Vol.14, pp. 285-296.

Hoareau, W.; Oliveira, F. B.; Grelier, s.; Siegmund, B.; Frollini, E.; Castellan, A. Fiberboards based on sugarcane bagasse lignin and fibers. Macromolecular Materials and Engineering, v. 291, n. 7, p. 829-839, 2006.

John, M. J.; Thomas, S.; Carbohydr. Polym. **2008**, 71, 343.

Joshi, S. V.; Drzal, L.T.; Mohanty, A. K.; Arora, S.; Composites Part A **2004**, 35, 371.

Kehl. 2006. Disponível em: < <http://www.kehl.ind.br/>>. Acesso em: 13 agost. 2016.

L.A. Pothan; S. Thomas J. Appl. Polym. Sci. 2004, 91, 3856.

Mano, E. B; Mendes, L.C. Introdução a Polímeros. 2ª Edição, Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

Margem, J. I. Estudo das características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de malva. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro.

Marinelli, A. L., Monteiro, M. R., Ambrósio, J. D., 2008, Polímero: Ciência e Tecnologia. Vol. 18, pp. 92.

Mattoso, L. H. C., Pereira, N. C., Souza, M. L., Agnelli J. A. M., 1999, Brasília: EMBRAPA Produção e Informação, Vol. 161.

Megiatto, J. D.; Silva, C. G.; Rosa, D. S.; Frollini, E. Sisal chemically modified with lignins: Correlation between fibers and phenolic composites properties. Polymer Degradation and Stability, v. 93, n. 6, p. 1109-1121, 2008.

Morassi, O. J., — Fibras Naturais – Aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística, In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais CBCIMAT, 12, 1994. Anais, p 1259-1262.

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

Oliveira, F. Lignosulfonato de sodio como agente de modificação da superfície de fibras lignocelulosicas e da formulação de termorrígido fenólico. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Químicas) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo – São Carlos.

Oliveira, P. E., Marques, M. F. V.; Araujo, Rafael. Biocompósitos de PHB reforçados com fibras de malva. In: Brasiltec, 2014, Rio de Janeiro. Biocompósitos de PHB reforçados com fibras de malva, 2014.

Paula, G. P. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro.

Paula, Maurício P.; Lacerda, Talita M.; Zambon, Márcia D.; Frollini, Elisabete. Adding value to the Brazilian sisal: acid hydrolysis of its pulp seeking production of sugars and materials. *Cellulose (London)*, v. 19, p.975-992, 2012.

Pires, E.N. Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. 2009. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Ray, D., Sarkar, B. K., Bose, N. R. "Impact fatigue behaviour of vinyl ester resin matrix composites reinforced with alkali treated jute fibres", *Composites Part A*, 33, 233, 2002.

Salazar, V. L. P.; Leão, L. A.; Rosa, D. S.; Gomez, J. G. C.; Alli, R. C. P. Biodegradation of coir and sisal applied in the automotive industry. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 19, n. 3, p. 677-688, 2011.

Salazar, V.; Leão, A. "Aproveitamento da fibra de coco com látex para aplicação em assentos automobilísticos". XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

Santana, R. Análise instrumental aplicada à polímeros. Capítulo 2.3: Calorimetria exploratória diferencial (DSC). 2016. Disponível em:

<https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula2j.html>.
Acessado em: 01 set. 2016.

Santos, A. M.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2006.

Santos, E.G. Produção e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras de piaçava do tipo leopoldinia piassaba oriundas do Amazonas. 2014. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas – Manaus.

Satyanarayana, K.G.; Guimarães, J.L.; Wypych, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. Composites: Part A, v. 38, p. 1694-1709, 2007.

Segovia, D.; DUTRA, W. Análise Térmica – Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). 2009. 22 f. TCC (Graduação) - Curso de Farmácia, Universidade Federal do Espírito Santo - São Matheus.

Silva, Cristina G.; Oliveira, F; Ramires, E C; Castellan, A; Frollini, E. Composites from a forest biorefinery b-product and agrofibers: lignosulfonate-phenolic type matrices reinforced with sisal fiber. Tappi Journal. V. 11, p.41-49, 2012

Silvestre Filho, G. D. Comportamento mecânico do poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos.
Solomons, G; Fryhle, C. Química orgânica. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. v2. 474p.

Suslick, K. S.; Flannigan, D. J.; Hopkins, S. D. Sonochemistry and sonoluminescence in ionic liquids, molten salts and concentrated electrolyte solutions. Journal of Organometallic Chemistry. Vol. 690, p. 3513-3517, 2005.

Sydenstricker, T.H.D.; Mochnaz, S.; S. C. (2002). Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/lapol/pullout.pdf>>. Acesso em: 22 agos. 2016.

Tejado, A.; Pena, C.; Labidi, J.; Echeverria, J. M.; Mondragon, i. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource technology*, v. 98, n. 8, p. 1655-1663, 2007.

Vilar, W., 2006. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br/Cap1/132comerciais.htm>>. Acesso em: 09 set. 2016.