

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

INFLUÊNCIA DAS RAZÕES DE PRÉ-POLÍMERO NA
MATRIZ POLIURETÂNICA DE ÓLEO DE MAMONA EM
COMPÓSITO COM ALTO TEOR DE FIBRAS DE PIAÇAVA
DA AMAZÔNIA

Manaus - AM

2019

Rosinaldo Rabelo Aparicio

**INFLUÊNCIA DAS RAZÕES DE PRÉ-POLÍMERO NA
MATRIZ POLIURETÂNICA DE ÓLEO DE MAMONA
EM COMPÓSITO COM ALTO TEOR FIBRAS DE
FIBRAS DE PIAÇAVA DA AMAZÔNIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Cristina Gomes da Silva

Co-orientadora: Prof^ª Dr^ª Virginia Mansanares Giacon

Manaus - AM

2019

Ficha Catalográfica

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

Aparicio, Rosinaldo Rabelo
A639i Influência das razões de pré-polímero na matriz poliuretânica de
 óleo de mamona em compósito com alto teor de fibras de piaçava
 da Amazônia / Rosinaldo Rabelo Aparicio. 2019
 92 f.: il. color; 31 cm.

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

1. compósito. 2. pré-polímero. 3. fibra lignocelulósica. 4. óleo de
mamona. 5. piaçava da Amazônia. I. Silva, Cristina Gomes da II.
Universidade Federal do Amazonas III. Título

PARECER DE BANCA EXAMINADORA DE DISSERTAÇÃO

Nós, da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do:

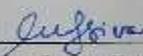
Aluno: **ROSINALDO RABELO APARÍCIO**
Curso: **Ciência e Engenharia de Materiais**
Orientador (a): **Profa. Dra. Cristina Gomes da Silva**
Título do Projeto: **"Influência das razões de pré-polímero na matriz poliuretânica de óleo de mamona em compósito com alto teor de fibras de piaçava da Amazônia"**

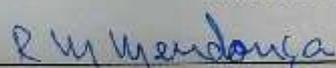
Em sessão pública realizada no dia 10 de julho de 2019, às 14:20h, na Sala 1 do Bloco de Pós-Graduação da Faculdade de Tecnologia, no Setor Norte do Campus Universitário da Universidade Federal do Amazonas - UFAM consideramos o candidato:

APROVADO

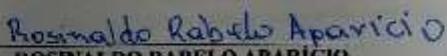
NÃO APROVADO

Considerações


Prof. Dra. Cristina Gomes da Silva (PPGCEM)


Prof. Dr. Rannier Marques Mendonça (UFAM)


Prof. Dr. João Almeida Melo Filho (UFAM)

Ciente do Aluno: 
ROSINALDO RABELO APARÍCIO

Manaus (AM), 10 de julho de 2019.

Aos meus pais, Rotinaldo e Fátima e aos
meus irmãos, Sidnei e Raimundo e ao
meu sobrinho Davi
pelo incentivo, dedicação e carinho.
Muito obrigado por vocês existirem em
minha vida!

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Profa Cristina G. da Silva, pela orientação e confiança apesar da distância.

A minha co-orientadora, Profa Virginia M. Giacon, minha eterna gratidão por toda ajuda, incentivo e inestimável amizade.

À minha família, pais e irmãos, pelo carinho e ajudar em todos os momentos.

Aos meus amigos, que colaboram para meu crescimento pessoal.

A Viviane Rebelo, Gabrielle Barbosa e Bianca Macena que foram essenciais para o desenvolvimento desse projeto, muito obrigado pelo trabalho e amizade meninas.

As empresas que doaram as matérias-primas (Plural Química Ltda e Amazon Limpa) e aos laboratórios que gentilmente cederam espaço e equipamentos para realizamos nosso projeto.

Aos colegas e amigos técnicos de laboratório e administrativo sempre prestativos e auxiliando ao máximo.

Ao Instituto Federal Catarinense e o Campus Concórdia pelo incentivo e auxílio a esta pesquisa.

Ao PPGCEM e a Universidade Federal do Amazonas pela oportunidade e recursos oferecidos para desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Só me resta enfatizar, mais uma vez: **MUITO OBRIGADO** a todos que diretamente ou indiretamente, que de alguma forma, contribuíram para desenvolvimento deste trabalho e enriquecimento pessoal e intelectual.

Obrigado!!!

RESUMO

O crescimento massivo da geração de resíduos tem estimulado a demanda para produção de materiais ecologicamente corretos, com foco na utilização de resíduos e materiais renováveis. Ao encontro dessas necessidades, a produção de materiais compósitos reforçados com fibras vegetais vem sendo bastante estudados e aplicados nas últimas décadas. Neste contexto, o trabalho propõe a produção e caracterização de compósitos com resíduo de fibras de piaçava da Amazônia, oriunda de empresa de vassouras e tratada com solução alcalina e poliuretana derivado do óleo de mamona com variações na proporção de pré-polímero. Foram utilizados alto teor de fibras (85 wt %) com a variação nas proporções de pré-polímero da poliuretana. As fibras de piaçava sem tratamento e tratadas foram caracterizadas quimicamente, por FTIR, TGA/DTG e DSC. Caracterizou-se a porcentagem de isocianatos pré-polímero e o índice de hidroxilas do polioli e juntamente com as resinas com variações de pré-polímero foi realizado TGA/DTG-DSC e FTIR. Os compósitos foram caracterizados quanto à sua densidade, inchamento de espessura, FTIR, TGA/DTG, DSC, resistência à flexão, absorção de água e MEV (superfície e região de fratura). O tratamento das fibras de piaçava proporcionou uma redução na porcentagem de hemicelulose, conforme já esperado, visando melhorar a superfície para adesão com a matriz. Resultados decorrentes do estudo da variação do pré-polímero mostraram que o aumento na proporção do pré-polímero ocasionou deslocamento nos picos de temperatura de degradação, diminuindo a estabilidade térmica de acordo com o aumento de isocianato (NCO). A análise de FTIR comprova que a quantidade em excesso de pré-polímero (PP) na mistura gerou um resíduo de isocianato não reagido após a formação da poliuretana. Quanto a caracterização dos compósitos por resistência a flexão, foi observado maior resistência com aumento da proporção de PP. Os resultados de TGA/DTG e FTIR mostraram os eventos característicos dos materiais precursores, com destaque para as propriedades da fibra de piaçava, a qual está presente em grande quantidade. Os resultados de inchamento, umidade e flexão apresentaram valores esperados, os quais estão dentro da norma. De maneira geral, os compósitos CP2 e CP3, com apresentaram resultados promissores para aplicações em condições secas, considerando a grande quantidade de material oriundo de fonte renovável, o que tende a favorecer a absorção de água.

Palavras-chave: compósito, óleo de mamona, fibra lignocelulósica, pré-polímero.

ABSTRACT

The massive growth of waste generation has stimulated the demand for the production of environmentally friendly materials, focusing on the use of waste and renewable materials. Meeting these needs, the production of composite materials reinforced with vegetable fibers has been widely studied and applied in recent decades. In this context, this work proposes the production and characterization of composites with residue of piassava fibers from the Amazon, originating from a brooms company and treated with alkaline and polyurethane solution derived from castor oil with variations in the proportion of Prepolymer. High fiber content (85 wt%) were used with the variation in the proportions of polyurethane prepolymer. Untreated and treated piassava fibers were chemically characterized by FTIR, TGA / DTG and DSC. The percentage of prepolymer isocyanates and the hydroxyl number of the polyol were characterized and TGA / DTG-DSC and FTIR were performed along with the prepolymer-modified resins. The composites were characterized for their density, thickness swelling, FTIR, TGA / DTG, DSC, flexural strength, water absorption and SEM (surface and fracture region). The treatment of the fibers of piassava provided a reduction in the percentage of hemicellulose, as already expected, in order to improve the surface for adhesion with the matrix. Results from the prepolymer variation study showed that the increase in the prepolymer ratio caused displacement at the degradation temperature peaks, decreasing the thermal stability according to the isocyanate increase (NCO). FTIR analysis showed that the excess amount of prepolymer (PP) in the mixture generated an unreacted isocyanate residue after formation of the polyurethane. Regarding the characterization of the composites by flexural strength, higher resistance was observed with increasing PP ratio. The results of swelling, moisture and flexion showed expected values, which are within the standard. In general, the CP2 and CP3 composites presented promising results for applications in dry conditions, considering the large amount of material from a renewable source, which tends to favor water absorption.

Key words: composite, castor oil, lignocellulosic fiber, prepolymer.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Representação das fases em um material compósito ¹	18
FIGURA 2- Representação dos principais tipos de compósito reforçados por fibras, respectivamente: (a) fibras descontínuas unidirecionais, (b) fibras descontínuas aleatórias e (c) fibras contínuas unidirecionais ¹⁵	19
FIGURA 3- Representação dos três grupos funcionais reativos ácidos ricinoleico ²⁵ . 23	
FIGURA 4- Representação da reação de polimerização do poliuretano em duas direções.....	24
FIGURA 5- Representação esquemática formação celular da fibra vegetal ⁷	26
FIGURA 6 - Representação esquemática da molécula de celulose ³⁶	27
FIGURA 7 - Representação de açucares componentes da hemicelulose ³⁷	28
FIGURA 8 - Representação da estrutura química da lignina ³⁵	29
FIGURA 9 - Fibras de piaçava em fardo ⁷	30
FIGURA 10 - Possibilidade de utilização das fibras de piaçava: a) escovas, b) vassouras, c) e d) artesanatos , e coberturas de chalés. ⁷	31
FIGURA 11 - Fluxograma das etapas de processamento das placas.....	37
FIGURA 12 - Pontos de medição para análise da resistência à flexão [52].	44
FIGURA 13 - Espectro de infravermelho sobrepostos do pré-polímero e polioliol.	48
FIGURA 14 - Espectro de FTIR do PU1 (a), PU2 (b) e PU3 (c) após 72 h de mistura pré-polímero/polioliol.....	49
FIGURA 15 - Variação da banda de absorção do PU1 (a), PU2 (b) e PU3 (c).	50
FIGURA 16 - Relação teórica entre peso molecular do PU em relação NCO/OH (adaptado) ²⁰	51
FIGURA 17 - Curvas térmicas do pré-polímero: (a) curva TGA/DTG; (b) curva de DSC ambos em atmosfera de nitrogênio (30 mL.min ⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	53
FIGURA 18 – Curvas de análise térmicas do polioliol: (a) TGA/DTG; (b) DSC; em atmosfera de nitrogênio (30 mL.min ⁻¹) e taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	54
FIGURA 19 - Espectros de fluorescência de raios-X do pré-polímero (a) e polioliol (b).	55
FIGURA 20 - Curvas térmicas das amostras PU1, PU2 e PU3 de TGA/DTG (a) (c) (e) respectivamente e DSC (b) (d) (f), respectivamente), atmosfera de nitrogênio (30 mL.min ⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	57

FIGURA 21 - Espectro de FTIR das fibras de piaçava não tratada (a) e tratada (b) com NaOH 10 %.	63
FIGURA 22 - Variação da banda de absorção das fibras não tratadas (a) e tratadas (b).	64
FIGURA 23 - Curva de TGA/DTG das amostras de piaçava não tratada (a) e tratada (b); ambos em atmosfera de nitrogênio (30 mL.min ⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ .	66
FIGURA 24 - Curvas térmicas de DSC/2DerDSC das fibras de piaçava não tratadas (a) e tratadas (b) em atmosfera de nitrogênio (30 mL.min ⁻¹) e taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	68
FIGURA 25 - Curvas térmicas de TGA/DTG das amostras CP1 (a), CP2 (b) e CP3 (c), em atmosfera de nitrogênio (30 mL.min ⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ .	70
FIGURA 26 - Curvas térmicas de DSC (a) e destaque da região de 200 a 420 °C dos compósitos (a) CP1, (b) CP2 e (c) CP3, em atmosfera de nitrogênio (30 mL.min ⁻¹) e taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ .	71
FIGURA 27 - Espectros de infravermelho das amostras CP1 (a), CP2 (b) e CP3(b).	72
FIGURA 28 - Imagens de MEV da superfície da CP1(a), CP2(c) e CP3(e) e região de fratura das amostras de compósitos CP1(b), CP2 (d) e CP3 (f).	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Composição do óleo de mamona ⁸	23
TABELA 2. Composição principal de algumas fibras vegetais (% mássica).....	27
TABELA 3 - Classificação da palmeira de piaçava para corte ⁴²	30
TABELA 4. Símbolos e proporções correspondentes para cada placa de compósitos de matriz PU reforçados com fibras de piaçava.	36
TABELA 5 - Valores de %NCO (pré-polímero), índice de OH (poliol) e massas equivalentes do pré-polímero e poliol	47
TABELA 6. Quantidade em massa (g) e proporção dos componentes para produções dos compósitos.	47
TABELA 7 - Razão de transmitância das bandas C=O/N-H das amostra de PU1, PU2 e PU3	50
TABELA 8. Atribuições das principais bandas das poliuretanas (PU1, PU2, PU3) ...	52
TABELA 9 - Elementos de Sódio a Urânio identificados no pré-polímero e poliol. ...	56
TABELA 10 - Principais eventos de decomposição térmica das curvas TGA/DTG dos matrizes poliuretanas.	59
TABELA 11 - Composição das fibras de piaçava não tratada e tratada.....	61
TABELA 12 - Atribuições das principais bandas das fibras de piaçava	64
TABELA 13 - Principais eventos de decomposição térmica das curvas TGA/DTG das fibras de piaçava.	66
TABELA 14 - Principais eventos de decomposição térmica das curvas TGA/DTG dos compósitos.....	70
TABELA 15 - Atribuições das principais bandas dos compósitos obtidas por FTIR. ...	73
TABELA 16 - Resultados dos ensaios físico-mecânico dos compósitos	74

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

%	por cento
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABTCP	Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAQ	Central de Análise Química
cm	centímetro
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
FRX	Fluorescência de Raios-X
FT	Faculdade de Tecnologia
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
g	grama
h	hora
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFC	Instituto Federal Catarinense
IV	infravermelho
KOH/g	Hidróxido de Potássio por grama
LaMAC	Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos
LEM	Laboratório de Ensaios de Materiais
m/v	massa por volume
MDF	Medium Density Fiberboard
MDI	Difenilmetano diisocianato
MDP	Medium Density Particleboard
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MLC	Madeira Laminada Colada
mm	milímetros
NaOH	Hidróxido de Sódio
NBR	Normas Brasileiras
NCO	Isocianato
°C	Celsius

OH	Hidroxila
p/p	peso por peso
pH	Potencial Hidrogeniônico
PU	Poliuretana
REOL	Laboratório de Reologia
RUF	Resina Ureia-Formaldeído
TAPPI	Technical Association of Pulp and Paper Industry
TDI	Tolueno diisocianato
Tg	Transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
UF	Ureia-Formaldeído
UFAM	Universidade Federal do Amazonas
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
v/v	volume por volume
α	Alfa
ΔH	Variação de Entalpia

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3. REVISÃO	18
3.1 Compósitos Poliméricos.....	18
3.2 Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras	19
3.3 Interfaces fibra/matriz	20
3.4 Resina Poliuretana Derivado de Óleos Naturais	21
3.5 Influências das proporções NCO/OH em PU derivado de óleo vegetal.....	24
3.6 Fibras Vegetais	25
3.5.1 Fibra de Piaçava	29
3.6.2 Tratamento para modificação superficial das fibras vegetais	31
4. PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1 Materiais	34
4.2 Métodos	34
4.2.1 Preparo	34
4.2.1.1 Limpeza e corte das fibras de piaçava	34
4.2.1.2 Tratamento alcalino das fibras de piaçava	34
4.2.1.3 Massas equivalentes de polioliol e pré-polímero para determinação das proporções de poliuretana derivado do óleo de mamona.....	35
4.2.1.4 Preparação e moldagem dos compósitos	35
4.2.2 Caracterização	37
4.2.2.1 Pré-polímero e polioliol.....	37
4.2.2.1.1 Determinação do índice de hidroxilas no polioliol.....	37
4.2.2.1.2 Procedimentos para determinação % de NCO livre no pré-polímero	38
4.2.2.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	38
4.2.2.2 Fibras de piaçava da Amazônia sem tratamento e tratada NaOH 10%	39
4.2.2.2.1 Determinação de teor de umidade	39
4.2.2.2.2 Determinação de teor de extrativos em etanol – tolueno	39
4.2.2.2.3 Determinação de teor de lignina (método Klason).....	40
4.2.2.2.4 Determinação de teor de holocelulose.....	40
4.2.2.2.5 Determinação de teor de α -celulose	41
4.2.2.2.6 Determinação de teor de cinzas	41
4.2.2.3 Compósitos.....	42
4.2.2.3.1 Ensaio de densidade	42
4.2.2.3.2 Ensaio de teor de umidade	43
4.2.2.3.3 Ensaio de Inchamento em espessura e Absorção de água	43

4.2.2.3.4 Resistência à Flexão	44
4.2.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
4.2.2.3 Termogravimetria (TG) /Termogravimetria derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	45
4.2.2.4 Espectroscopia de infravermelho (IV)	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 Determinação de quantidades de polioli e pré-polímero para preparo das poliuretanas	47
5.1.2 Análise de espectroscopia de infravermelho do pré-polímero, polioli e poliuretanas.	47
5.1.3 Análise térmica.....	52
5.1.3.1 TGA e DSC Pré-polímero e Polioli.....	52
5.1.3.2 Fluorescência de Raios-X do pré-polímero e polioli.....	55
5.1.3.3 TGA e DSC das Poliuretanas	57
5.2 CARACTERIZAÇÕES DAS FIBRAS DE PIAÇAVA.....	61
5.2.1 Caracterização das fibras de piaçava sem tratamento e tratadas com NaOH 10 %	61
5.2.2 Análise de espectroscopia de infravermelho	63
5.2.1 Análise Térmica (TGA/DTG-DSC)	65
5.3 Caracterização dos Compósitos.....	69
5.3.1 Análise Térmica (TGA/DTG - DSC)	69
5.3.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho	72
5.3.2 Análise físico e mecânica dos compósitos	74
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Compósitos (MEV)	76
6. CONCLUSÕES	79
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
REFERÊNCIAS	82
Anexo A – Instruções e Ficha de Segurança para Pré-polímero e Polioli.....	93

1. INTRODUÇÃO

Os termos “sustentáveis” e “sustentabilidade” têm sido bastante praticados nas últimas décadas devido ao crescente interesse de pesquisadores em utilizar recursos renováveis para melhoria no controle ambiental. Diversos estudos estão sendo realizados visando o desenvolvimento de novos materiais com proporções máximas provenientes de fonte renováveis para aplicação em diferentes segmentos industriais ¹. Entre os materiais derivados de biomassa estudados temos a poliuretana “verde”, produzida com polioliol derivado de óleo vegetal que pode ser utilizada de diversas formas: adesivos ², blendas ³, isolantes térmicos, circuitos eletrônicos ⁴, compósitos com fibras vegetais ⁵⁻⁷

Este polímero é constituído essencialmente por isocianatos di, tri ou polifuncionais e álcool polifuncionais (polioliol) derivados de óleos vegetais ⁸. A poliuretana pode ser produzida de duas formas, por monocomponente - mistura direta entre isocianatos e polioliol - ou bicomponente, formada por pré-polímero - mistura do isocianato e polioliol com porcentagem livre de isocianato para reação posterior com o polioliol ^{9,10}. Sendo fator determinante para sua aplicabilidade suas concentrações de isocianato (NCO) e hidroxilas (OH) ².

Nesse contexto, a utilização desse polímero “verde” com fibras lignocelulósicas ou fibras vegetais (juta, sisal, curauá, rami, coco) mostrar-se uma opção viável para substituição de compósitos com fibras sintéticas. Agregando valor às fibras vegetais residuais de processos indústrias produzidas em abundância no Brasil ¹ e reduzindo a utilização de materiais oriundo da indústria petroquímica, geradores de impactos ambientais negativos e riscos à saúde ^{7,11}. As fibras vegetais apresentam diversas vantagens na sua utilização, tais como: baixa densidade custa relativamente baixo, bons resultados em ensaios mecânicos, recicláveis e biodegradáveis ⁵. Entre as diversas fibras vegetais existentes, as fibras de piaçava Amazônica (*Leopoldinia piassaba*) são empregadas em artefatos do cotidiano como o artesanato, cobertura de quiosque e produção de vassouras, mostram resultados satisfatórios quando empregadas como reforço em compósitos ⁷.

Os compósitos são materiais já empregados em diversos tipos de indústrias (civil, aeroespacial, automobilística, bioengenharia e entre outras) ¹². Esse é um material constituído por uma fase contínua, chamada de matriz ou aglomerante e outra fase descontínua, chamada de reforço ^{6,7}. As fibras naturais são empregadas como reforço e possuem amplo desempenho em conjunto com as matrizes poliméricas ⁷, destacando-se o uso da matriz poliuretânica verde.

Destarte, o presente trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de compósitos com alto teor de resíduos de fibras de piaçava da Amazônia (*Leopoldinia piassaba*) tratada com solução alcalina e poliuretana derivado do óleo de mamona variando as proporções de pré-polímero.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal a produção e a caracterização física, térmica, mecânica e morfológica de compósitos com alto teor de resíduos de fibras de piaçava da Amazônia (*Leopoldinia piassaba*), oriunda do rejeito industrial da produção de vassouras, tratadas com solução alcalina e poliuretana derivado de óleo de mamona com diferentes proporções do constituinte pré-polímero.

2.2 Objetivos Específicos

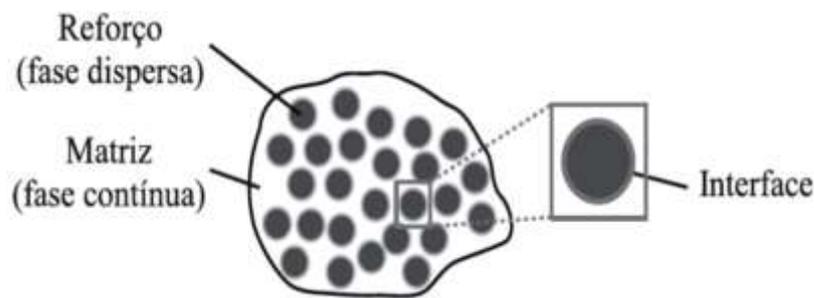
- Caracterização das matérias-primas (pré-polímero/poliol e fibras) e poliuretanas (PU) por termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Determinar o valor de porcentagem de isocianato livre no pré-polímero e o teor de hidroxilas livre no poliol para determinação da razão NCO/OH das poliuretanas;
- Caracterização química da fibra (Normas TAPPI) da piaçava sem tratamento e tratada com solução alcalina 10% (NaOH) em massa.
- Preparo dos compósitos com resíduos de fibras de piaçava tratada com NaOH 10 % (em massa) e resina poliuretânica com variações de 0,8:1, 1:1, 1,2:1 de pré-polímero e poliol, respectivamente.
- Caracterizações dos compósitos por análise térmica (TGA/DTG e DSC), FTIR, MEV e verificar se atende aos requisitos de ao menos uma classe de painel da norma ABNT NBR14810 -2(3013).

3. REVISÃO

3.1 Compósitos Poliméricos

Os materiais compósitos são uma mistura de dois ou mais materiais químicos diferentes, em propriedades físicas e químicas, no qual se obtém um material de engenharia com melhores propriedades em comparação com os materiais precursores. Este é constituído de uma fase contínua, denominada matriz e uma fase descontínua, comumente chamada de reforço ^{12,13} (FIGURA 1)

FIGURA 1- Representação das fases em um material compósito ¹.



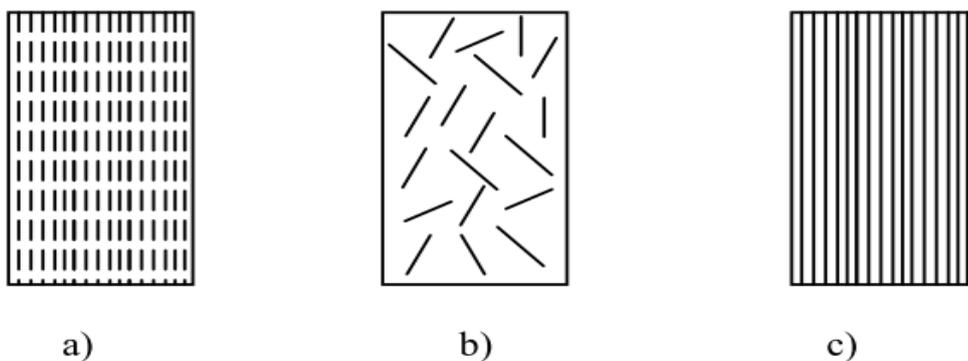
A matriz é um material homogêneo e contínuo, o qual mantém a conformação básica do compósito. A matriz tem como finalidade transferir para o reforço as tensões de carregamento aplicado ao material e protegê-las contra ações externas ^{14,15}. O reforço, ou fase dispersa, possui a função de resistência mecânica, rigidez e a absorção das cargas mecânicas aplicadas ao compósito ¹⁵. Essas propriedades dos compósitos estão associadas aos seus componentes, como: concentração, geometria do filamento (forma ou tamanho), interface e adesão entre fibra e a matriz ¹. A matriz pode ser classificada como poliméricas, cerâmicas e metálicas. Os polímeros aplicados como matrizes são macromoléculas formadas por unidades de repetições, chamadas de meros, ligadas por ligações covalentes, comumente conhecidas como resinas podem ser divididas em termorrígida e termoplástica ¹². As resinas termorrígidas ou termofixas possuem estado de cura irreversível e não podem ser remodelado após fabricação e as resinas termoplásticas possuem características viscosas permitindo diferentes formatos após sua fabricação ¹³. Dentre as resinas mais utilizadas para fabricação de compósitos estão as viniléster, epóxi e poliéster ¹⁵.

Nos processos industriais, em sua grande maioria, ainda há o predomínio do uso de matrizes poliméricas derivadas de fontes petroquímicas. Sendo estas resinas de fontes fósseis causadora de danos ao meio ambiente e ao usuário, visto que, seus componentes orgânicos voláteis (COV's) evaporam em temperatura ambiente e apresentam propriedades mutagênicas e cancerígenas ².

3.2 Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras

Segundo Neto e Pardini, ¹³, os compósitos de camadas isoladas podem ser subdivididos em compósitos com fibras contínuas ou com fibras curtas. Os compósitos reforçados com fibras contínuas apresentam propriedades mecânicas superiores as constituídas de fibras descontínuas ^{12,13}. Fibras contínuas possuem maior resistência a tração e rigidez na direção das fibras, em contraponto, na direção transversal ocorre baixo desempenho nas propriedades citadas anteriormente, ou interface ¹⁶. Os compósitos de fibras descontínuas (curtas) apesar da inferioridade em resistência mecânica possuem como vantagem oferecer processamento simples e custo reduzido e apresentam comportamento isotrópico em escala macroscópica ^{12,16}. Seu carregamento é em função do comprimento e orientação das fibras e sendo os extremos das fibras pontos concentradores de tensões, induzindo as tensões cisalhantes na interface ¹⁶. A FIGURA 2 representar os principais tipos de compósitos reforçados com fibras.

FIGURA 2- Representação dos principais tipos de compósito reforçados por fibras, respectivamente: (a) fibras descontínuas unidirecionais, (b) fibras descontínuas aleatórias e (c) fibras contínuas unidirecionais ¹⁵



Para matriz polimérica, utilizar-se em grande maioria fibras sintéticas (fibras de carbono, vidro-E e aramida) por apresentarem desempenho estrutural superiores frente aos

compósitos naturais¹⁷. Mas, novos estudos vem demonstrando excepcionais resultados para os desempenhos mecânicos e podem contribuir para solução de resíduos e utilização de materiais derivados de biomassa^{15,17}.

3.3 Interfaces fibra/matriz

A interface fibra /matriz é um fator importante levado em consideração em materiais compósito, principalmente a respeito das propriedades mecânicas dos materiais compósitos, pois transmite os esforços do carregamento da matriz para o material de reforço¹⁸. Podendo ser definida como a região de contato próximo à superfície das fibras e a região adjacente à matriz polimérica¹². Logo, a maior compatibilização interfacial entre os componentes aumentará a transferência de tensões da matriz para as fibras resultando nas melhoras das propriedades mecânicas (tração, módulo de Young, entre outras)¹⁸.

A interação fibra/matriz acontece naturalmente pela ação física, efeito de contração da matriz, durante o processo de resfriamento no ciclo de cura, criando forças compressivas radiais, suficientes para interação por forças de atrito^{15,18}. Entretanto, as características da superfície das fibras podem afeta essa interação, sendo necessário empregar diferentes tipos de interações ou mecanismos com intuito de obter resultados satisfatórios de interface entres as fases.

Rabello¹⁹ cita os seguintes mecanismos como básicos para ocorrência de adesão ou acoplamento da fibra à matriz:

- **Interdifusão:** Ocorrerá das ligações secundárias e entrelaçamentos entre duas superfícies poliméricas em completa molhabilidade, devido a difusão de cadeias terminais ou segmentos de cadeias presentes nas duas superfícies¹⁷. Devendo possui parâmetros de solubilidades próximos entre os dois componentes¹⁵e podendo ocorrer quando as fibras são cobertas por um polímero antes da incorporação da matriz¹⁸.

- **Atração eletrostática:** Advém de cargas elétricas opostas entre duas superfícies, como interações ácido-base e ligações iônicas. A densidade de cargas elétricas será responsável pela resistência da interface do compósito.

- **Ligação química:** O efeito das ligações químicas são as mais eficazes para elevação e eficiência de adesão nos compósitos¹². Ocorrendo principalmente da aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, os quais serão as pontes entre reforço e matriz polimérica, em razão de sua dupla funcionalidade¹⁶. Os agentes de acoplamento deverão possui em sua

estrutura uma parte interagindo com a superfície da fibra e outra com grupo orgânico semelhante às cadeias da matriz. A resistência da interface dependerá do número e tipos de ligações químicas presentes ¹⁷.

- **Adesão mecânica:** Considerado o mecanismo mais comum, resultado do preenchimento completo da fibra pelo polímero, preenchendo todas as cavidades presentes e outras irregularidades. A resistência desta ligação normalmente é baixa, a menos que haja uma maior rugosidade da superfície promovendo adesão acentuada naqueles pontos ¹³.

- **Adsorção e molhamento:** O molhamento efetivo da carga pelo polímero remove o ar e cobre toda sua superfície, dependendo das tensões superficiais das fibras. Logo, para ocorrer esse mecanismo faz-se necessário que a superfície da fibra esteja isenta de água ¹⁷. O estado conformacional das macromoléculas (alterando a temperatura vítrea) e a cristalização dos polímeros serão influenciados pela adsorção e molhamento da carga pelo polímero.

Os mecanismos de adsorção e ligação química são as formas mais efetivas para obtenção de uma boa adesão interfacial ¹³. Possui conhecimento das propriedades da interface do compósito, sendo esta específica para cada sistema fibra/matriz, tornando-se um dos fatores mais importante para avaliar e entender as propriedades físicas e mecânicas dos materiais compósitos ¹².

Segundo Neto e Pardini ¹³ as propriedades mecânicas e os mecanismos de falhas de compósitos fibrosos são influenciados pelas propriedades do reforço e da matriz, da interface fibra/matriz, tamanhos e orientação das fibras, e fração volumétrica de fibras no compósito.

3.4 Resina Poliuretana Derivado de Óleos Naturais

A primeira síntese de uretano ocorreu em 1849, por Wurtz, buscando sintetizar fibras de polímero com o objetivo de concorrer comercialmente com a fibra de nylon, Dr. Otto Bayer sintetizou o primeiro poliuretano para empresa I.G. Farbenindustrie (atual Bayer A.G.) ⁹.

As poliuretanas, comumente chamados de PUs, são polímeros de condensação formado por unidades repetitivas do grupo funcional uretano (NCO) presente na sua cadeia polimérica ⁹. Os PUs são aplicados em áreas diversas, como indústrias de camas e estofados, revestimentos e tintas, calçados e construção civil e entre outros ¹³. De acordo com sua aplicação poderá haver modificação em suas propriedades químicas, mecânicas ou térmica ¹⁸. Com intuito de desenvolvimento das poliuretanas, vem ocorrendo diversos estudos das quais podemos destaca:

blendas poliméricas, próteses ósseas ¹⁶, compósitos com fibras naturais ⁷ e produção de poliuretanas derivadas de óleos de fontes renováveis (vegetais) ¹⁸.

Apesar dos isocianatos (di ou poli) e os polióis serem os componentes essenciais para reação de polimerização das poliuretanas pode ser adicionado durante o processo outras substâncias, como: catalisadores, aditivos, cargas de reforço, agente de cura e expansão com intuito de modificação do poliuretano ⁹.

O grupo isocianato pode ser dividido em aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos¹¹. O mercado mundial consome em grande parte, cerca de 90%, os diisocianatos a base de tolueno diisocianatos (TDI) - 2,4-TDI e 2,6- TDI e difenilmetano diisocianato (MDI) - 4,4-MDI, 2,4-MDI e 2,2-MDI².

Devido à alta reatividade dos grupos isocianatos, normalmente é realizado um processo denominado pré-polimerização onde ocorre a reação do isocianato (di ou poli) com polioliol, formando um produto intermediário, nos quais teremos grupos de isocianatos livres para futuras reações de formação do uretano ^{9,20}.

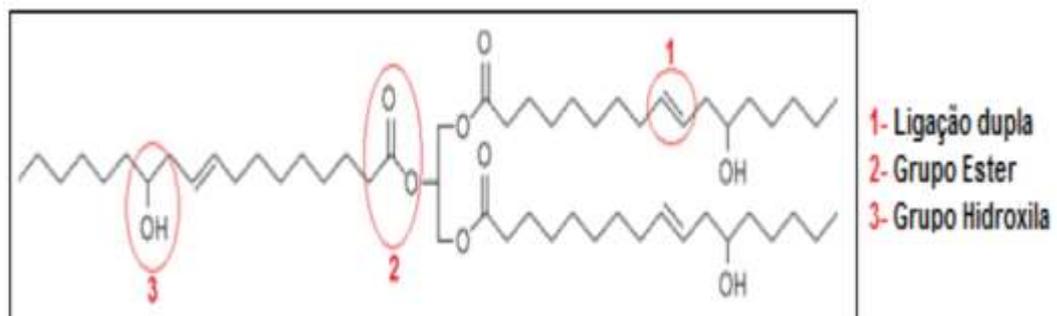
Os polióis são geralmente líquidos reativos e contendo ao menos dois grupos reacionais com isocianato, podendo ser divididos em polióis terminados em hidroxilas (-OH) ou terminados em amina (-NH₂) ²⁰. Podem variar quanto à sua funcionalidade, massa e estrutura molecular para produção de poliuretano com propriedades específicas ²¹. Polióis com massa molar entre 1000 e 6000 g.mol⁻¹ e funcionalidade entre 1,8 e 3,0 são utilizados em espumas flexíveis e elastômeros. Os polióis de cadeia curta de massa entre 250-1000 g.mol⁻¹ e alta funcionalidade (3,0-12,0) produzem grande quantidade de ligações cruzadas são aplicadas em espumas rígidas e tintas de alta performance⁹. Os polióis alifáticos conferem boa estabilidade a luz, sendo esta uma das desvantagens dos polióis dos grupos aromáticos, entretanto este possui boa resistência química, diferentemente dos alifáticos ^{9,22}. A característica do polioliol possui um papel primordial no processamento e propriedades finais do PU, sendo a maioria das ligações encontradas no poliuretano derivadas das ligações encontradas no polioliol. Portanto, a escolha do polioliol terá igual relevância a escolha do isocianato ²¹.

Existem diversos estudos sobre síntese de poliuretano utilizando polióis derivados de óleos vegetais, como maracujá ²³, soja, milho ²⁴, mamona ¹⁸ e outros. Sendo o óleo de mamona, o principal óleo utilizado, este é extraído da semente da família das Euforbiáceas, gênero *Ricinus* e existindo apenas a espécie *Communis* ^{8,15}. Possui como ácido graxo majoritário o ricinoleico, cerca de 90 %, e o restante de ácidos não hidroxilados (TABELA 1).

TABELA 1. Composição do óleo de mamona ⁸

Ácido graxo	Fórmula molecular	Percentual (%)
Diidroxisteárico	-	0,7
Estearíco	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1
Licosanóico	-	0,3
Linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	4,2
Linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0,3
Oléico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	3
Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1
Ricinoleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	89,5

O ácido ricinoleico apresenta funcionalidade média de aproximadamente 2,7 e possui massa molecular média de 950 g mol^{-18,9}. Possuindo três grupos funcionais reativo: a dupla ligação, os grupos carbonilas e os grupos hidroxilas. A existência dos grupos hidroxilas são o diferencial do óleo de mamona para aplicação como polioliol, pois como já possui os grupo em sua composição naturalmente não faz-se modificação química, algo raro em ácidos graxos naturais (FIGURA 3) . É devido ao grupos reativos na composição pode realizar processos químicos variados, como reações de polimerização, epoxidação, sulfonação, esterificação, amidação ⁸ e entre outras, possibilitando a obtenção de produtos diversificados ^{8,25}.

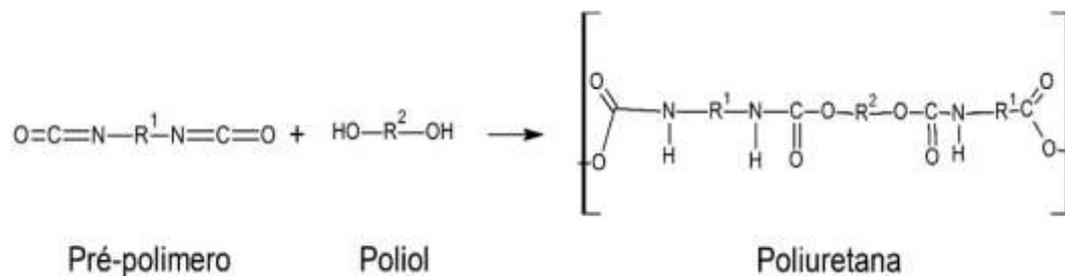
FIGURA 3- Representação dos três grupos funcionais reativos ácidos ricinoleico ²⁵.

A utilização do óleo de mamona para produção do poliuretano advém do grupo hidroxilas presentes no 12º carbono da estrutura do ácido ricinoleico, sem necessidade de processo de hidroxilação da dupla ligação ²⁴. Considerado um polioliol poliéster trifuncional natural, matéria-prima básica para formação do poliuretano ⁸. O óleo de mamona possui valor de hidroxilas na faixa de 163 mg de KOH/g, considerado um polioliol intermediário entre espumas flexíveis e rígidas. Sendo aplicadas reações de transesterificação e esterificação direta do ácido

ricinoleico para o aumento do teor de hidroxilas (-OH), conseqüentemente, ampliando suas aplicações na síntese de poliuretano^{23,24}.

O polioli produzido reage com o grupo isocianato de interesse, normalmente se emprega o uso de pré-polímero, e por meio desta reação de condensação entre álcool e o isocianato ocorrerá a formação do PU (FIGURA 4). Estas poliuretanas são espumas rígidas, materiais termorrígidos, favorecidos por ligações cruzadas formadas devido às altas temperaturas na síntese do polímero²⁵.

FIGURA 4- Representação da reação de polimerização do poliuretano em duas direções.



3.5 Influências das proporções NCO/OH em PU derivado de óleo vegetal

Os estudos sobre as propriedades da resina poliuretana derivados do óleo de mamona variando as proporções de NCO/OH foram verificadas por pesquisadores em trabalhos anteriores, tendo os resultados citados a seguir.

Cerchiari² estudou cinco diferentes razões molares NCO/OH (0,6; 1,0; 1,4; 1,8 e 2,2) de adesivo de mamona comercial com intuito de identificar a melhor razão em termos de resistência ao cisalhamento em estrutura de MLC (Madeira Laminada Colada). Os resultados indicaram a melhor resistência mecânica na proporção de 1,8.

Rathika e David²⁶ abordaram o estudo sobre o efeito do aumento da relação de NCO/OH de 1,6 para 2,0 no pré-polímero. O aumento da relação NCO/OH acarretou na diminuição do tempo de cura do polioli, aumento da resistência à tração e diminuição no alongamento percentual devido ao aumento de segmento rígido.

S Das et al²⁷, analisou a influência da razão NCO/OH (1,0:1,0; 1,2:1,0 e 1,4:1,0) na poliuretana sintetizada com óleo de rícino transesterificado e o isocianato polimérico alifático parcialmente biodegradável (Tolonate™ X FLO 100). Observou nas poliuretanas obtidas houve

o aumento na transição vítrea (T_g) e maior estabilidade térmica decorrente do aumento da razão molar NCO/OH. Com o aumento da razão NCO/OH houve a diminuição na massa molecular médio entre as ligações cruzadas enquanto a densidade de reticulação aumentou devido ao alto grau de reticulações físicas e formação de rede em 3D.

Santos et al²⁸, estudaram a influência no comportamento térmico do poliuretano com variação em massa (g) de NCO/OH (1,0:0,6; 1,0:0,8; 1,0:1,0;1,0:1,2; 1,0:1,4, e 1,0:1,6) utilizando as técnicas térmicas TG/DTG (análise termogravimétrica / derivada da termogravimetria) e espectrometria de absorção na região do infravermelho (FTIR). Os resultados de decomposição ocorreram em duas etapas bem definidas independentes da relação NCO/OH. Havendo o descolamento nas curvas TG/DTG, com mudanças nas diferentes relações de NCO/OH, alterando os valores de perda de massa entre a primeira e a segunda etapa de decomposição. Os espectros de FTIR mostraram diferenças nas bandas de absorção, confirmando a mudança na estrutura e a corroborando os deslocamentos observados nas curvas.

A partir dos trabalhos citados observa-se que o PU fornece materiais com uma gama de propriedades. Logo, um estudo sobre a variação da porcentagem de pré-polímero na poliuretana reforçadas com fibras lignocelulósicas mostra-se viável e poderá produzir compósitos com propriedades e aplicabilidades diversificadas.

3.6 Fibras Vegetais

As fibras vegetais ou fibras lignocelulósicas possuem ampla utilização e aplicações, desde artigos para decoração até reforço de matriz em compósitos utilizados no ramo automobilístico. Sua produção ocorre em escala mundial, e o Brasil pode ser considerado como uns dos países com maior biomassa do mundo, possuindo potencial para explorar estudo de fibras naturais em todas as regiões do país¹⁶.

Fibras naturais podem ser retiradas de diferentes partes das plantas: folhas (sisal, curauá, piaçava), fruto (algodão, coco), semente (algodão), caule (juta, linho), tronco (fibras da madeira) e raiz (zacatão)^{7,15,29}. As fibras provenientes das folhas e caule são mais utilizadas no reforço em compósitos poliméricos^{16,30}.

Em comparação com as fibras sintéticas, as fibras vegetais apresentam algumas vantagens, tais como: baixo custo, fonte abundante, rápida renovação, baixa densidade, não-tóxicas e biodegradáveis^{15,17}. Em contrapartida, como desvantagens na sua aplicação, temos: alta absorção de umidade (~ 10%)¹⁵, temperatura de processamento máxima em 200 °C¹⁶,

variação das propriedades das fibras vegetais de acordo com a região de extração (caule, folha, semente etc), condições de processamento^{31, 32,33} e baixa resistência a microrganismo¹⁷.

Apesar das diferenças, as fibras naturais possuem em comum três componentes em sua constituição básica: celulose, lignina e hemiceluloses, este último também como polioses. As fibras são constituídas estruturalmente por uma parede formada pelas microfibrilas originando uma espiral ao longo do seu eixo, possuindo um lúmen ao centro, o que aumenta a capacidade de absorção de água⁷ Em resumo, as fibras são constituídas por microfibrilas de celulose, unidas por uma matriz de lignina e hemicelulose^{7,31}.

As fibras também possuem em quantidades menores de componentes como pectina, cera e substâncias solúveis em água^{31,32}, havendo uma variação na composição química de acordo com condições climáticas, região de cultivo e tipo de solo³⁴. A FIGURA 5 mostra a representação de um modelo da composição estrutural de um filamento fibrilar e a TABELA 2 apresenta as composições básicas de algumas fibras.

FIGURA 5- Representação esquemática formação celular da fibra vegetal⁷.

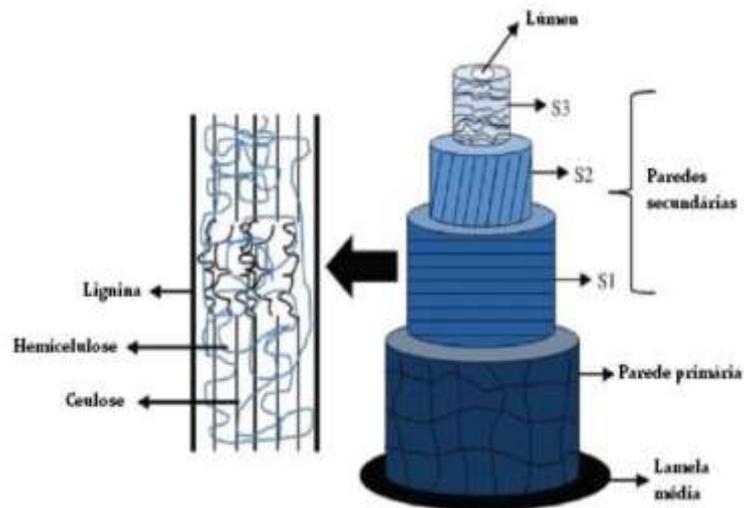
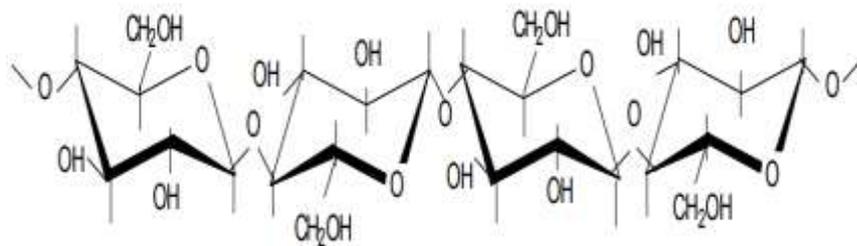


TABELA 2. Composição principal de algumas fibras vegetais (% mássica)

Fibras	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Referência
Banana	60-65	6-8	5-10	31
Juta	64,4	12,0	11,8	32
Piaçava	29	11	45	33
Bambu	35	15	27	31
Rami	68,6	13,1	0,6	32
Sisal	65,8	12,0	9,9	31

A celulose é o componente principal das fibras vegetais, responsável por sua resistência mecânica ¹⁶. Esta é um polímero natural com maior ocorrência no mundo ³⁵. Trata-se de um polissacarídeo constituído por monômeros de D-anidroglicopiranosose ligados através de ligações glicosídicas do tipo β (1,4) e fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ ^{35,36}, (FIGURA 6).

FIGURA 6 - Representação esquemática da molécula de celulose ³⁶.

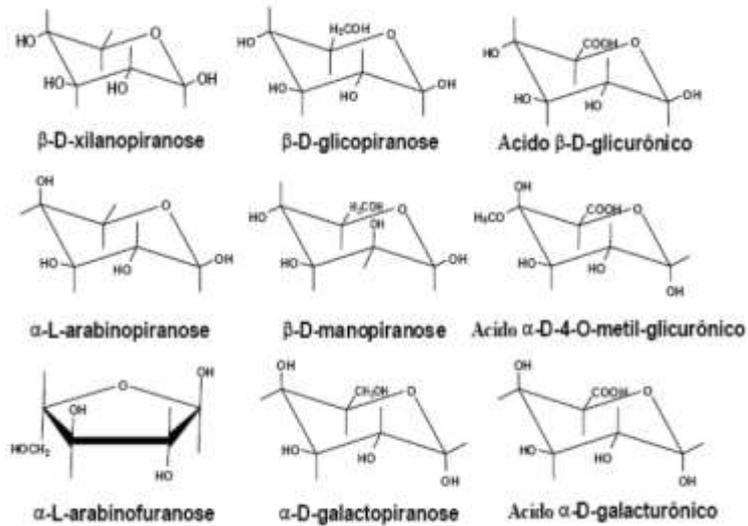
Os grupos hidroxilas tendem a formação de ligações de ponte de hidrogênio inter e intramoleculares, dependendo do seu posicionamento na unidade glicosídica ³⁷. As ligações intermoleculares auxiliam na formação cristalina da celulose ³¹ e as ligações intramoleculares são responsáveis por certa rigidez das cadeias unitárias ³⁶. A celulose apresenta uma estrutura molecular semicristalina, isto é, regiões ordenadas (cristalinas) e regiões desordenadas (não cristalinas) ^{31,38}. Sua estrutura fibrosa com alto grau de cristalinidade e polimerização apresentar, maior estabilidade a degradação química, mecânica ou térmica em comparação com lignina e hemicelulose ³¹ e são responsáveis pela resistência às tensões mecânicas e térmicas ³⁶.

As hemiceluloses ou polioses (FIGURA7) são polissacarídeos com grau de polimerização menores em comparação a celulose, associados à lignina e celulose nos tecidos vegetais ³⁶. Possui diferentes unidades de açúcares com 5 ou 6 átomos de carbono ^{36,37}. Por ser

uma classe de componentes poliméricos, não um composto definido, cada componente terá propriedades peculiares ³⁶.

A estrutura da hemicelulose possui ramificações laterais interagindo com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade a mesma ³⁹. Como não possui regiões cristalina (ordenadas), torna-se susceptível a hidrólise, solúvel em álcalis e possui grau de polimerização inferior à da lignina e também e mais oxidável.

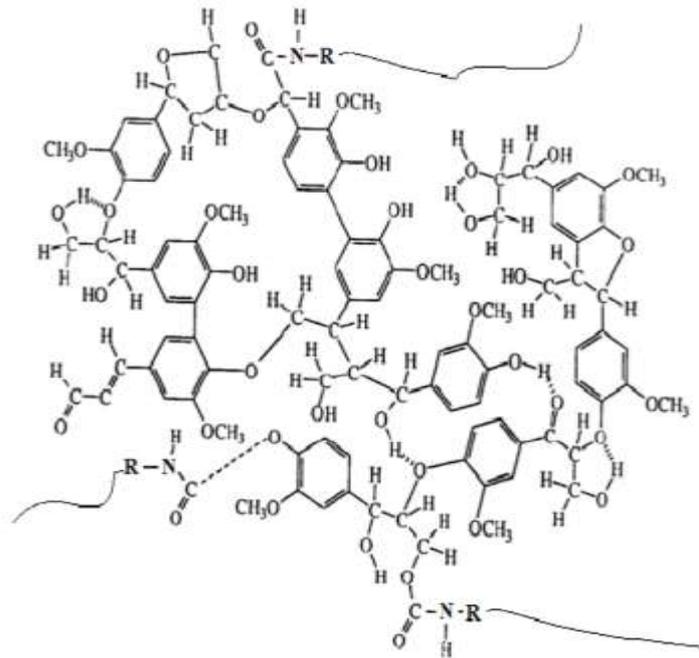
FIGURA 7 - Representação de açúcares componentes da hemicelulose ³⁷.



As ligninas, do latim “lignum” que significa madeira, são polímeros tridimensionais com estruturas extremamente complexas e de difícil caracterização ³². É um composto amorfo, hidrofóbico e ligam-se quimicamente as hemiceluloses e possui como função inferir resistência mecânica, rigidez à parede celular e resistência à biodegradação ^{35,36}.

Sua estrutura química consiste em fenil-propano, com ligações aos grupos hidroxílicos e metoxílicos pelo anel benzênico, entretanto sua estrutura pode varia de acordo com a espécie da qual e extraída. A FIGURA8 mostra um modelo de representação da estrutura da lignina.

FIGURA 8 - Representação da estrutura química da lignina ³⁵.



3.5.1 Fibra de Piaçava

Segundo o estudo da Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura - PEVS, realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2016) ⁴⁰, a piaçava foi responsável por 96 % da extração de fibras vegetais no Brasil, aproximadamente, 45 mil toneladas da fibra. Como principal produtor está o estado da Bahia, seguido do Amazonas, Maranhão e Acre, respectivamente ⁴⁰. A piaçava é uma palmeira da família *Arecaceae* como nome originário da língua tupi e pode ser traduzido como “planta fibrosa” ⁴¹. As palmeiras de piaçava com maior importância econômica são as espécies *Attalea funifera* (encontradas na Bahia, Alagoas e Sergipe) e *Leopodinia piassaba* (encontrada no Amazonas) ⁴¹.

A piaçava da Amazônia é uma espécie encontrada em sua maioria no alto rio Negro, nos municípios de Santa Isabel do rio Negro, Barcelos e São Gabriel da Cachoeira ⁷. As palmeiras de piaçavas crescem de maneira espontânea, sem cultivo ou beneficiamento, em solo arenoso, conhecido como campinarana ou caatinga do rio Negro ^{7,42} e alcançam tamanhos entre 4 a 5 metros de comprimento. Sua extração ocorre através do processo de aviação. A FIGURA 9 mostra as fibras de piaçava em fardos, modo como são entregues para comercialização.

FIGURA 9 - Fibras de piaçava em fardo ⁷

A extração da piaçava ocorre em épocas de “cheias dos rios”, porque facilitar o transporte das fibras através de canoas ^{7,42,41}. A classificação das piaçavas pelos coletores dá-se pela existência ou não de corte na palmeira de piaçava e pela sua altura, tendo seu corte modificado de acordo com tamanho da palmeira, como mostrado na TABELA 3.

TABELA 3 - Classificação da palmeira de piaçava para corte ⁴²

Classificação da piaçava para corte		
Altura	Nova	até 2 metros
	Garrote	2 a 4 metros
	Garrotão	4 a 6 metros
	Gigante	mais de 6 metros
Tipo de corte	Não-explorável	fibra ruim ou sem fibra
	Mamaipoca	cortada anteriormente, pronto para re-corte
	Virgem	Nunca extraída as fibras

Na FIGURA 10 são apresentados alguns produtos derivados das fibras das piaçavas da Amazônia extraídas dos pecíolos da palmeira. As fibras possuem características elástica, flexível e macia e cor marrom escura. Sendo utilizados em diversos ramos como: produção de vassouras, artesanato, coberturas de telhado entre outras.

FIGURA 10 - Possibilidade de utilização das fibras de piaçava: a) escovas, b) vassouras, c) e d) artesanatos, e coberturas de chalés. ⁷



3.6.2 Tratamento para modificação superficial das fibras vegetais

As fibras vegetais apresentam como dificuldade para sua utilização como material de reforço sua baixa afinidade química com as matrizes poliméricas, ocasionado pelo caráter hidrofílicas das fibras em contraste com o caráter hidrofóbico das matrizes poliméricas, em sua maioria ¹⁵. Visando o aumento de compatibilidade entre os componentes são utilizados métodos físicos e químicos para modificação da superfície da fibra ou de suas características superficiais ^{7,15}. Buscando a melhoria da interface das fibras com a matriz polimérica, isto é, intensificar a interação para obtenção de melhores propriedades nos compósitos ^{7,12,43}.

Um dos tratamentos mais empregado para as fibras lignocelulósicas é o tratamento por mercerização, denominação em homenagem ao inventor J. Mercer ²⁹, consentindo na modificação com solução alcalina em concentrações e tempos variados.

O tratamento alcalino diminuir o grau de agregação das fibras agindo nos grupos hidroxilas (-OH) ocasionando maior aumento da rugosidade superficial ^{7,29}, extração de lignina e principalmente da hemicelulose ^{7,15,29}. Também pode ocorrer o aumento da cristalinidade devido a mudança no empacotamento das cadeias de celulose e variação na relação comprimento/diâmetro ¹⁵. Sendo estes fatores os fatores para uma melhor adesão fibra/matriz ³². O tratamento também promover a retirada de impurezas, ceras e óleos presentes na superfície

das fibras e aumentar sua tensão superficial, fator que auxilia na molhabilidade da fibra pela resina melhorando sua adesão superficial ^{7,15}.

Miranda et al ⁴⁴, modificaram o bagaço da fibra de piaçava com tratamento alcalino com soluções de 4% e 10 % de NaOH (m/v) para aplicação da fibra como reforço em matrizes poliméricas. Constataram a remoção de impurezas superficiais e remoção parcial da lignina e hemicelulose, ocasionando maior flexibilidade da fibra e melhoria na adesão fibra-matriz em razão da maior separação dos feixes de fibrilas em decorrência da retirada de extrativos, lignina e hemicelulose.

Dutra ⁴⁵, analisou a influência nas propriedades mecânicas das fibras de piaçava sem tratamento e tratadas com soluções de NaOH 10 e 15 % (m/v). O tratamento de mercerização não evidencia alterações significativas nos módulos de resistência a tração e elasticidade a tração em comparação com as fibras sem tratamento.

Thomas ⁴⁶, investigou quais os efeitos morfológicos, físico-químicos e mecânicos nas fibras de licuri tratadas com soluções de NaOH em concentrações diferentes (0,4%, 0,75%, 1,5%, 4%, 5% p/p). Observou-se nos tratamentos alcalinos a remoção de parte da hemicelulose, aumento da estabilidade térmica, índice de cristalinidade, aumento do caráter hidrófilo e rugosidade das fibras. Nas propriedades mecânicas houve grandes coeficientes de variação e, estaticamente, apenas o tratamento de 0,75% de NaOH modificou a resistência mecânica e não houve modificação no módulo de elasticidade.

D'Almeida ⁴⁷, realizou o estudo do comportamento mecânicos das fibras de bucha vegetal, curauá e piaçava em compósitos poliméricos (resina epóxi e poliéster isoftálica) tratadas com soluções de NaOH (m/v) 2 %, 5 %, 10 % e 15 %. Observou-se em todas as fibras tratadas a remoção de hemicelulose e ligninas e mudanças químicas significativas foram observadas através dos ensaios de FTIR e TGA. Sobre a fibra de piaçava, todos tratamentos aumentaram a adesão na interface fibra-matriz no compósito com poliéster isoftálica. A fibra obteve aumentos na resistência a flexão do compósito com fibra tratada com NaOH 5%, com aumentos no módulo de armazenamento e módulo de perda nos compósitos com fibras tratadas com NaOH 10%.

Oliveira ⁴⁸, comparou a morfologia e composição química das fibras sem tratamento e fibras tratadas com solução de NaOH 10% da palmeira real pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (IV). Constatou alteração na cristalinidade da fibra, houve aparecimento de

rugosidade na superfície e alterações nos grupos funcionais devido a remoção de impurezas, extrativos, lignina e hemicelulose.

Merlini ¹⁵, tratou fibras de bananeira com solução de 10% de NaOH por períodos de 1,4 e 8 horas para produção de compósitos poliméricos. Verificou através do ensaio de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) a modificação química nas fibras em todos os tempos de tratamento. No ensaio mecânico de tensão houve aumento no cisalhamento das fibras tratadas em comparação com as fibras não tratadas. Nas análises de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) observou maior adesão das fibras tratadas com a matriz.

Neste trabalho será empregado o tratamento por mercerização com solução de 10% de NaOH (Hidróxido de Sódio) nas fibras de piaçava (m/m) com intuito de modificações em sua superfície para melhoria na molhabilidade e adesão com matriz poliuretânica “verde”.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

A resina polimérica utilizada neste trabalho foi doada pela empresa Plural Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda, São Carlos-SP. Apresenta-se na forma de composto bicomponente, ou seja, um pré-polímero e um polioliol, identificados pelo fornecedor como LECOPOL E 0921 e LECOPOL F0911, respectivamente. O polioliol foi sintetizado a partir do óleo de mamona, com massa específica 1,0 a 1,2 g/cm⁻³, aproximadamente. O pré-polímero foi sintetizado a partir do difenilmetano diisocianato (MDI) e pré-polimerizado com polioliol derivado do óleo da mamona, com percentual de isocianato livre para reação posterior, possuindo massa específica aproximada de 1,24 g.cm⁻³. Além disso, os resíduos de fibras de piaçava foram doados pela empresa Amazon Limpa, da cidade de Manaus, Amazonas.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo

4.2.1.1 Limpeza e corte das fibras de piaçava

Inicialmente foi realizada a limpeza superficial das fibras de piaçava para a retirada de impurezas e matéria orgânica presentes devidos razões diversas (coleta, transporte, manuseio, etc). As fibras foram lavadas com água corrente e posteriormente secas em estufa por período de 24 h a temperatura média de 40 °C e guardadas para processo posterior de corte manual. Estas então foram cortadas em tamanho médio de 10 mm, o valor está relacionado ao tamanho médio utilizado para fibras de piaçava da Amazônia em trabalho anterior⁷.

4.2.1.2 Tratamento alcalino das fibras de piaçava

As fibras foram imersas na solução de 10 % (m/v) de NaOH por um período de 1h, seguindo a metodologia de Rebelo ^[7]. Em seguida, foram lavadas com água corrente até obtenção de material pH = 7 ± 1. Depois estas permaneceram em repouso, por período aproximado de 4 h, em temperatura ambiente para retirar o excesso de água e posteriormente submetidas à secagem em estufa por período de 24 h com temperatura média de 40 °C.

4.2.1.3 Massas equivalentes de polioli e pré-polímero para determinação das proporções de poliuretana derivado do óleo de mamona

Para produção da poliuretana foi adotada a relação molar inicial de NCO:OH 1:1 . Para obter a relação pré-estabelecida foi necessário determinar os pesos equivalentes dos materiais precursores.

O peso equivalente do polioli é determinado de acordo com a equação 1:

$$\text{Massa equivalente do polioli} = \frac{56,1 \times 1000}{\text{número de OH}} \quad (1)$$

Onde:

56,1 = massa molar do KOH;

1000 = número de miligramas em um grama de amostra;

Número de OH = quantidade de hidróxido de potássio equivalente ao conteúdo de hidroxilas em grama de polioli (ou outro composto hidroxilados);

O peso equivalente do pré-polímero é dado pela equação 2 abaixo:

$$\text{Massa equivalente do pré - polímero} = \frac{42 \times 100}{\%NCO} \quad (2)$$

Onde:

42 = Peso molecular do NCO

% NCO = Porcentagem de isocianato livre no pré-polímero

Posteriormente, após obter a relação 1:1, realizou-se as misturas de outras variações, partindo de 0,4:1 até 1,8:1. Através da técnica de espectroscopia de infravermelho verificou-se quais das misturas apresentavam bandas características de poliuretanas descritas na literatura^{9,49}, obtendo essas informações optou-se pela utilização das misturas 0,8:1 e 1,2:1.

4.2.1.4 Preparação e moldagem dos compósitos

Primeiramente, determinou-se a massa de fibra para confecção das placas aplicando a equação 3.

$$D = \frac{m}{v} \quad (3)$$

Onde:

D = densidade nominal de 0,8 g/cm³;

m = massa em grama das fibras para confecção da placa;

v = volume considerando o molde (40 cm x 40 cm x 1 cm)

Portanto, para produção dos painéis compósitos adotou-se as dimensões nominais de 40 cm x 40 cm x 1 cm. Em termos de porcentagem de material total utilizado na produção do painel (1280 g), sendo 85% deste compósito correspondem às fibras de piaçava e o 15 % correspondem a resina bicomponente derivada da mamona. As porcentagens adotadas visam a maior utilização e agregação de valor aos resíduos de piaçava, para máximo aproveitamento desta. Em relação a porcentagem de resina, a mesma variou suas proporções de pré-polímero e polioliol de acordo como estipulado previamente neste trabalho. A TABELA 4 destaca os valores adotados para proporções de fibras e matriz (pré-polímero: polioliol) para preparo dos compósitos.

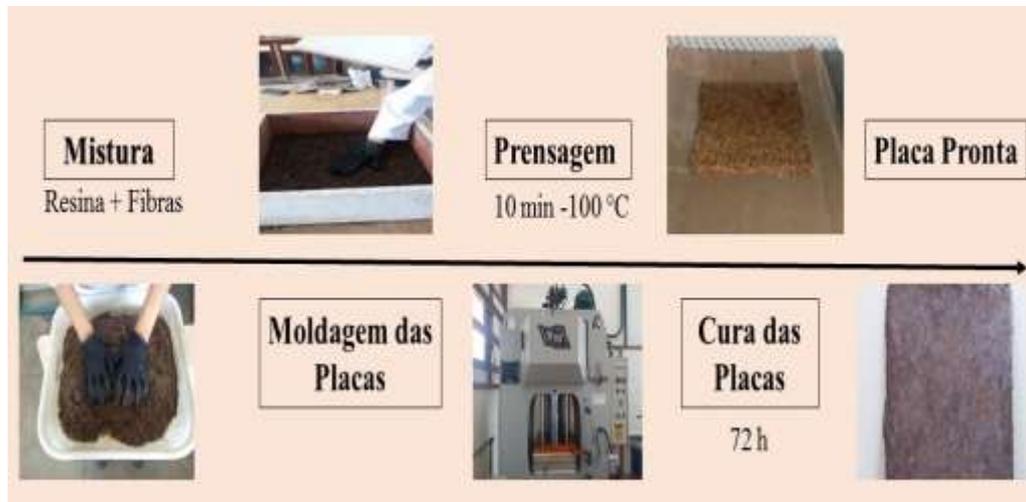
TABELA 4. Símbolos e proporções correspondentes para cada placa de compósitos de matriz PU reforçados com fibras de piaçava.

Siglas	Fibra (g)	NCO:OH (Molar)
CP1	1088	0,8:1,0
CP2	1088	1,0:1,0
CP3	1088	1,2:1,0

Os painéis foram produzidos no Laboratório de Ensaio de Materiais (LEM) da Faculdade de Tecnologia – UFAM, as fibras foram distribuídas no molde de madeira com dimensões de 400 x 400 mm, posicionada sobre bandejas metálicas envolvidas por papel alumínio. Para controlar a dispersão das fibras durante processo de prensagem, também se utilizou molde metálico sob as bandejas metálicas (abaixo da fôrma de madeira). O material foi conformado uniformemente, afim de não apresentar variações de densidade em sua extensão, e pré- prensado a uma pressão de aproximadamente 1 MPa. O intuito da pré-prensagem foi melhorar a distribuição e compactação das fibras, reduzindo sua altura e minimizando vazios.

A prensagem foi realizada utilizando o método de compressão a quente, com o uso da Prensa hidráulica HIDRAL-MAC. A temperatura utilizada foi de $95 \pm 5^\circ\text{C}$, pressão de 10 MPa, e duração de 10 min. O processo de produção seguiu esquema apresentado na FIGURA 11.

FIGURA 11 - Fluxograma das etapas de processamento das placas.



4.2.2 Caracterização

4.2.2.1 Pré-polímero e polioli

Para determinação das massas equivalentes foram realizados os ensaios de percentuais de isocianatos livres no pré-polímero (ASTM 2572)⁵⁰ e índice de hidroxilas do polioli derivado do óleo de mamona (ASTM D 4274)⁵¹. As análises foram realizadas nas dependências do Laboratório de Reologia (REOL) na Universidade de Caxias do Sul-RS (UCS).

4.2.2.1.1 Determinação do índice de hidroxilas no polioli

A metodologia utilizada é baseada na titulometria, onde a amostra, aproximadamente 3,7g, foi dissolvida em 25 mL de uma solução de piridina com anidrido ftálico em balão de 250mL é deixada acoplado em sistema de refluxo durante uma hora a $115^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Após período de resfriamento de 30 minutos foi adicionado 50 mL de piridina para lavagem do condensador. Posteriormente, a solução é titulada com uma solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 N, como solução indicadora fenolftaleína (em piridina 10g L^{-1}). O ensaio foi realizado em triplicata e realizado uma amostra em branco. O índice de hidroxilas é determinado pela equação 4:

$$\text{índice de hidroxilas} = \frac{(B - A) \times N \times 56,1}{Ma} \quad (4)$$

Sendo:

B = Volume de NaOH gasto na amostra em branco (mL):

A = Volume de NaOH gasto com a amostra (mL):

N = normalidade da solução de NaOH;

56,1 = é a massa molar do KOH em g mol^{-1}

Ma = Massa da amostra (g).

4.2.2.1.2 Procedimentos para determinação % de NCO livre no pré-polímero

A metodologia utilizada é baseada na titulometria, onde pesa-se 0,1g do pré-polímero em um Erlenmeyer de 250mL e seguido da adição de 25mL do reagente tolueno e agitado até mistura dos componentes. Com uma pipeta adicionou-se 25 mL da solução de n-dibutilamina 0,1N e se agitou por 15 minutos. Em seguida, adicionou-se 100 mL de álcool isopropílico e titulou-se com uma solução de ácido clorídrico 1,0 mol. L^{-1} e como indicador para o ponto de viragem o azul de bromofenol. O ensaio foi realizado em duplicata e realizado uma amostra em branco.

Os resultados foram expressos de acordo com a formula descrita na equação 5:

$$\%NCO = \frac{[(B - V) \times N \times 0,0420]}{W} \times 100 \quad (5)$$

Sendo:

B = Volume do ácido clorídrico gasto na amostra em branco (mL):

V = Volume do ácido clorídrico gasto com a amostra (mL):

N = Concentração exata da solução de ácido clorídrico;

W = Massa da amostra (g).

4.2.2.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises de FRX foram realizadas com intuito de identificar os componentes elementares inorgânicos presentes nas amostras de pré-polímero e polioliol. O ensaio foi realizado no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, modelo Epsilon 3XL da marca Malvern Panalytical, do Laboratório de Materiais Amazônicos e Compósitos – LaMAC da Faculdade de Tecnologia da UFAM.

4.2.2.2 Fibras de piaçava da Amazônia sem tratamento e tratada NaOH 10%

As análises das fibras de piaçava sem tratamento e tratadas com solução de NaOH 10% foram realizadas no laboratório de Bromatologia do IFC - campus Concórdia, com três repetições para cada ensaio.

4.2.2.2.1 Determinação de teor de umidade

Ensaio realizado é um analisador de umidade por infravermelho, modelo ID200, da marca Marte. A técnica consiste na transformação da energia eletromagnética em energia cinética, liberando energia térmica. Para a realização da análise, realizada em triplicata, foram utilizadas aproximadamente 1g de amostra com programação de temperatura e tempo pré-determinados para finalizar a secagem total da amostra.

4.2.2.2.2 Determinação de teor de extrativos em etanol – tolueno

A determinação de teor de extrativos foi realizado de acordo com a norma da TAPPI T 204 cm-97 modificada⁵². Utilizou-se a mistura de etanol/tolueno 1:2 (v/v).

Uma alíquota de 150 mL da solução é adicionada ao um balão de fundo chato de 250 mL e acoplado a um extrato do tipo Soxhlet, colocando no extrator um cartucho de papel contendo uma amostra com aproximadamente $4,0 \pm 0,1$ da amostra de piaçava seca. Ajusta-se o sistema de aquecimento para ao menos 24 refluxos em período de quatro a cinco horas.

Ao final, o resíduo extraído foi levado a estufa a 115 ± 5 °C por período de 1 hora, não haverá estabilidade do material devido à volatilidade e mudanças químicas no resíduo, e em seguida armazenado em dessecador por 30 minutos e pesado sua massa final.

O ensaio foi realizado em triplicata e o teor de extrativos (%) calculado de acordo com a equação 6:

$$\% T = \frac{(m1-m2)}{(m1)} \times 100 \quad (6)$$

Sendo:

% T = Teor de extrativos;

m1 = massa (g) da amostra seca antes da extração;

m2 = massa (g) da amostra da amostra seca após extração;

4.2.2.2.3 Determinação de teor de lignina (método Klason)

A determinação do teor de lignina Klason insolúvel foi determinada de acordo com a norma TAPPI T222m-88 com modificações⁵², depositou-se 1 g de amostra em gral onde foi adicionado 17 mL de ácido sulfúrico 72 % (m/m) e agitou-se para solubilização do material e seguido de repouso da amostra por período de 24 horas.

Após digestão da amostra foi transferida para balão de 1L e adicionado 306 mL de água destilada para diluição do ácido sulfúrico a 4%, o balão foi levado para sistema de refluxo por período de 4 horas, contada a partir do início da fervura. Posteriormente, transfere-se o material para um funil, previamente tarado, e com auxílio de kitassato e bomba a vácuo realiza-se a filtração do material. Após transferência total do material para funil, lavou-se com água destilada até pH próximo ao da água utilizada. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a 105 ± 5 °C até massa constante.

A amostra para determinação de lignina solúvel foi retirada durante processo de filtração inicial.

A análise foi realizada em triplicata e calculada de acordo com equação 7:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{(m_1)}{(m_2)} \times 100 \quad (7)$$

Sendo:

% Lignina = Teor de lignina;

m_1 = massa (g) de lignina insolúvel seca;

m_2 = massa (g) da amostra inicial;

4.2.2.2.4 Determinação de teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi determinada de acordo com a norma TAPPI T19m54 com modificações⁵². Pesando-se 3 g de amostra seca em um erlenmeyer de 250 mL, em seguida adicionado 120 mL de água destilada e 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. A solução foi colocada em banho-maria ultrassônico com temperatura de 70 °C. Após 1 h, adicionou-se 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio, a adição de reagentes foi realizado por mais uma vez após período de 1 h. Ao final de 3 h a amostra foi resfriada em banho de gelo até temperatura de 10 °C e em seguida filtrada em cadinho de filtro sinterizado

com água destilada até obter pH igual da água utilizada, lavou-se com 3 porções de metanol e levada para secagem em estufa com temperatura de 105°C até obter peso constante.

A análise foi realizada em triplicata e calculada de acordo com equação 8:

$$TH (\%) = \frac{M_f}{M_a} \times 100 \quad (8)$$

Sendo:

TH (%) = Teor de holocelulose;

M_f = Massa final da amostra seca em estufa;

M_a = massa inicial da amostra de fibra vegetal;

4.2.2.2.5 Determinação de teor de α -celulose

O teor de α -celulose foi determinado de acordo com metodologia descrita em Moraes et al ⁵², onde 1 g de holocelulose seca foi adicionado a almofariz e adicionado 15 mL de NaOH 17,5 % (m/v). Após 2 minutos de espera a mistura foi triturada com auxílio de pistilo por 8 minutos. Adicionou-se 40 mL de água destilada e transferiu-se o material para cadinho sinterizado e filtrado e lavado até pH igual ao da água utilizada e colocado em estufa a 105 ± 5 °C por período de 18 horas, posteriormente em dessecador e pesado.

O ensaio foi realizado em triplicata e determina-se teor de celulose de acordo com equação 9:

$$T\alpha (\%) = \frac{mfc - mF}{mAH} \times 100 \quad (9)$$

Sendo:

T α (%) = Teor de celulose;

mfc = Massa do cadinho seco + holocelulose;

mF = massa do cadinho seco;

mAH = massa da amostra

4.2.2.2.6 Determinação de 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 aproximadamente 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 cálculo para determinação do teor de cinzas seguiu-se em acordo a norma TAPPI 413 om-02.

4.2.2.3 Compósitos

A ABNT (Associação Brasileira de Norma Técnicas) define as normas técnicas para produção, métodos de ensaios e comercialização de painéis de partículas de média densidade. Logo, os ensaios de caracterização físicos (densidade, teor de umidade e inchamento) foram realizados conforme a norma NBR 14810-2⁵³. O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma NBR14810-3⁵⁴, devido na atual revisão o ensaio tenha sido retirado.

Foram realizados os ensaios para determinação de densidade, absorção de água e resistência à flexão para os compósitos preparados.

4.2.2.3.1 Ensaio de densidade

Foram utilizados 10 corpos-de-prova com dimensões 50 x 50 x 10 mm, devidamente identificados. A massa individual de cada corpo-de-prova foi registrada por meio de balança analítica, modelo AUW-220D, marca SHIMADZU, com precisão de 0,00001g e em seguida registrado os valores. A coleta de dados para as dimensões das amostras (largura e comprimento) por paquímetro analógico de 6 polegadas, marca ZAAS, e medidas as espessuras (ponto de intersecção das diagonais) por micrômetro digital Mitutoyo com precisão de 0,01 mm. Os resultados foram obtidos utilizando a equação (10):

$$D = \frac{M}{V} \times 10^6 \quad (10)$$

Sendo:

$$V = b1 \times b2 \times e$$

Onde:

D = densidade do corpo de prova (Kg/m³);

M = massa do corpo-de-prova (g);

V = volume do corpo-de-prova (mm³); L = b1 = largura (mm);

C = b2 = comprimento (mm);

E = e = espessura do corpo-de-prova (mm).

Em seguida, calculou-se a densidade média (Dmédia) expressa em Kg/m³, para cálculo final de variação percentual da densidade dos corpo-de-prova (D %), conforme equação (11).

$$D\% = \frac{(D - D_{média})}{D_{média}} \times 100 \quad (11)$$

4.2.2.3.2 Ensaio de teor de umidade

O teor de umidade dos compósitos foi determinado em uma balança analisadora de umidade da marca Ohaus[®], modelo MB35, a temperatura de 105°C, utilizando-se uma massa de 2,00 gramas da amostra para análise

4.2.2.3.3 Ensaio de Inchamento em espessura e Absorção de água

O ensaio de inchamento seguiu especificações da norma NBR 14810-2:2016. Para os ensaios de inchamento e absorção de água foram medidos a espessura no ponto de interseção das diagonais e pesados 10 corpos-de-prova de dimensões 25 x 25 x 10 mm, devidamente identificadas. Em seguida, os corpos de prova foram colocados em recipientes com água destilada, com temperatura controlada em 20 °C, de modo que estes ficassem totalmente submersos (cerca de 25 mm acima da superfície superior do corpo-de-prova). Após 24 horas de imersão, os corpos-de-prova foram retirados do recipiente e com papel absorvente retirado o excesso de água, realizadas novas medidas e pesagens nos corpos-de-prova. Foram realizados

os cálculos empregando a equação 12 para inchamento de espessura e a equação 13 para determinação da absorção da água.

$$I = E_1 - \frac{E_0}{E_0} \times 100 \quad (12)$$

Sendo:

I = inchamento da espessura (%);

E₁ = espessura do corpo de prova após imersão de 24h (mm);

E₀ = espessura do corpo de prova antes da imersão, (mm);

$$A = M_1 - \frac{M_0}{M_0} \times 100 \quad (13)$$

Sendo:

A = absorção da água (%);

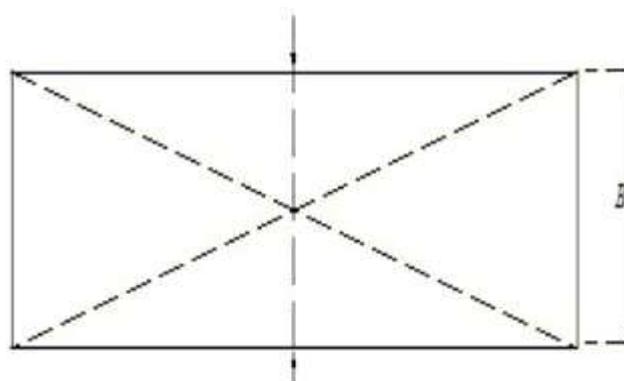
M₁ = peso do corpo-de-prova após submerso 24h (g);

E₀ = peso do corpo-de-prova inicial (g);

4.2.2.3.4 Resistência à Flexão

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados de acordo com a norma ABNT NBR 14810-2⁵³. A medida de espessura foi realizada nas seções transversais no ponto de intersecção das diagonais com sua largura (B), de acordo com Figura 12.

FIGURA 12 - Pontos de medição para análise da resistência à flexão [52].



Para realização do ensaio fez-se necessário a aplicação de carga no centro do corpo-de-prova, estando seus extremos posicionados entre dois apoios da máquina universal de ensaios. A resistência à flexão foi calculada de acordo com a equação (14):

$$MOR = \frac{1,5x(PxD)}{B x (e)^2} \quad (14)$$

Sendo:

MOR = módulo de resistência à flexão (N/mm²);

P = carga na ruptura informada no indicador de cargas (N);

D = distância entre apoios do aparelho (mm);

B = largura do corpo-de-prova (mm);

e = espessura média em três pontos (mm)

4.2.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização da análise da região de fratura dos compósitos utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI, modelo Quanta FEG -250. Em condições de auto vácuo, utilizando o detector Large Field vacuum SED (LFD). A tensão de aceleração de elétrons utilizada foi de 5 kV. As amostras foram recobertas com camada de ouro de espessura (20 nm) pelo equipamento Sputtering Leica EM ACE 200. As análises de MEV foram realizados em todos os compósitos (CP1, CP2 e CP3) na superfície de fratura, após a realização do ensaio de flexão estática.

4.2.2.3 Termogravimetria (TG) /Termogravimetria derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de TG/DTG -DSC foram utilizadas para avaliar: estabilidade e decomposição térmica das materiais-prima (pré-polímero, poliol e fibras de piaçava), resinas poliuretânicas e os compósitos reforçados com fibras. As curvas de TGA/DTG foram obtidas com faixa de temperatura de 25 °C a 700 °C e as curvas de DSC com faixa de temperatura de 25 a 400°C, ambas conduzidas sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 30 ml.min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O ensaio foi realizado no analisador térmico simultâneo SDT Q 600, da marca *TA Instruments*, do Laboratório de Materiais Amazônicos e Compósitos – LaMAC da Faculdade de Tecnologia da UFAM.

4.2.2.4 Espectroscopia de infravermelho (IV)

Os espectros de absorção no infravermelho das matérias-primas (pré-polímero, poliálcool e fibras), poliuretanos e compósitos foram obtidos na região do infravermelho médio, entre 500 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 62 varreduras. Utilizando o analisador de infravermelho com transformada de Fourier, modelo IRAffinity-1S, da marca Shimadzu, com acessório de refletância total atenuada (ATR) horizontal empregando um cristal de Germânio (Ge).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Determinação de quantidades de polioliol e pré-polímero para preparo das poliuretanas

Foi aplicada a fórmula de massa equivalente e determinou-se os valores de mistura de polioliol e pré-polímero. Na TABELA 5 é mostrado valores de % NCO encontrado no pré-polímero, índice de hidroxilas no polioliol e os valores de massas equivalente de pré-polímero e polioliol.

TABELA 5 - Valores de %NCO (pré-polímero), índice de OH (polioliol) e massas equivalentes do pré-polímero e polioliol

	Pré-polímero	Polioliol
% NCO (%)	25	-
Índice de OH (mg KOH/g)	-	136
Massa equivalente	168	412,5

Baseado nos valores de massa equivalente determina-se que são requeridos 1,01 g de pré-polímero misturado com 2,5 g de polioliol para obedecer a razão molar 1:1 estabelecida. Na TABELA 6 é mostrado apresentar as variações em massa (g) dos componentes das resinas empregadas neste trabalho de acordo com o exposto no item 4.2.13.

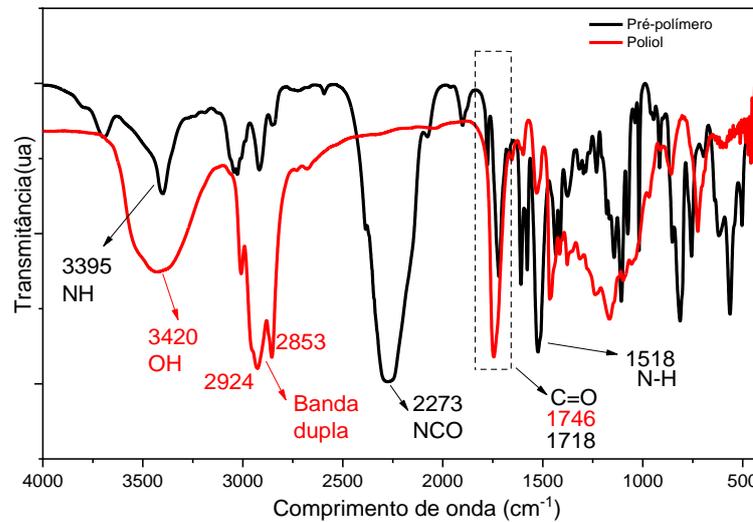
TABELA 6. Quantidade em massa (g) e proporção dos componentes para produções dos compósitos.

Siglas	Massa de pré-polímero (g)	Massa de Polioliol(g)	Proporções PP:OM
PU1	0,8	2,5	0,8:1,0
PU2	1,0	2,5	1,0:1,0
PU3	1,2	2,5	1,2:1,0

5.1.2 Análise de espectroscopia de infravermelho do pré-polímero, polioliol e poliuretanas.

Na FIGURA 13 é apresentado sobrepostos os espectros de infravermelho do pré-polímero e polioliol e seus principais grupo orgânicos característicos identificados, todos de acordo com o exposto na literatura^{9,30,55,56}.

FIGURA 13 - Espectro de infravermelho sobrepostos do pré-polímero e polioli.



De acordo com a literatura, o pré-polímero apresenta isocianatos livres na estrutura, decorrente da polimerização parcial, e apresenta três regiões características nos espectros de FTIR⁹. Na região de 1780 cm^{-1} foram observados grupos isocianatos, na região de 1730 cm^{-1} são observados os estiramentos das ligações C=O e grupos de N-H na região de 1520 cm^{-1} ⁵⁵.

O polioli derivado de óleo vegetal foi do tipo poliéster, com três regiões características dos grupos carbonila (C=O) na região de 1740 cm^{-1} , os grupos hidroxilas livres na região de 3400 cm^{-1} e uma banda dupla na região de 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} referente aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H do grupo CH_2 ^{9,55}.

Os resultados das análises dos espectros de infravermelho sugerem através da identificação dos grupos funcionais principais dos componentes precursores sua semelhança com o exposto na literatura e correspondendo a um polioli poliéster, logo, está de acordo com informado pela ficha técnica do fabricante.

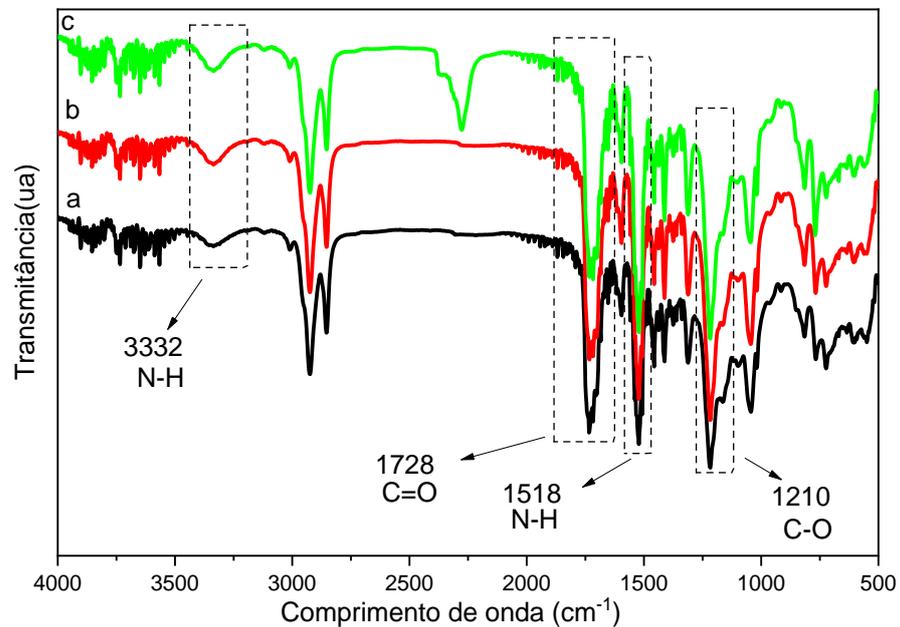
Pereira⁹ estudando as variações nas proporções de pré-polímero e polioli na resina derivada de óleo de mamona, como pré-polímero sintetizado do difenilmetano diisocianato (MDI) e pré-polimerizado com polioli derivado do óleo de mamona, observou a banda característica do grupo isocianato na região de 2270 cm^{-1} e identificou as bandas referentes aos grupos uretanos em 1736 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} . No polioli derivado do óleo de mamona observou em 1740 cm^{-1} a banda característica do grupo carbonila e dos grupos de hidroxilas em 3400 cm^{-1} e dos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , respectivamente.

Neivock⁵⁵ estudando a poliuretana derivado do óleo de mamona com particulado cerâmicos para aplicação como biomaterial identificou no MDI as bandas principais em 2241

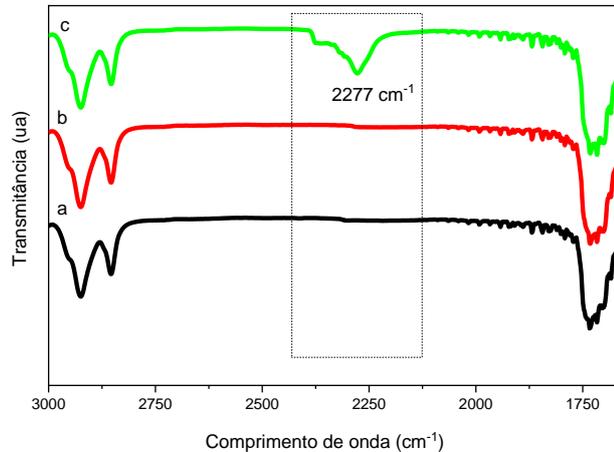
cm^{-1} , 1738 cm^{-1} e 1521 cm^{-1} referente aos grupos $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ e $\text{N}-\text{H}$, respectivamente. No polioliol, foram encontrados com os valores de 1735 cm^{-1} para o grupo carbonila, 3400 cm^{-1} para os grupos hidroxilas e 2924 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} para os estiramentos simétricos e assimétricos da carbonila.

Na FIGURA 14 é apresentado as comparações entre os espectros das poliuretanas após o período de 72 h do processo de polimerização.

FIGURA 14 - Espectro de FTIR do PU1 (a), PU2 (b) e PU3 (c) após 72 h de mistura pré-polímero/polioliol.



As bandas identificadas nos espectros da FIGURA 14 confirmam a reação de polimerização nas amostras de poliuretanas com diferentes proporções de pré-polímero e polioliol. Seguindo as regiões de interesse no espectro pode-se verificar o aparecimento da banda de estiramento da ligação NH na região de 3337 cm^{-1} , as bandas de estiramento em 1733 cm^{-1} referente ao grupo amida I ($\text{C}=\text{O}$) e em 1521 cm^{-1} referente ao grupo amida II ($\text{N}-\text{H}$). A banda de dobramento da ligação NH em 1302 cm^{-1} e a banda em 1220 cm^{-1} foi atribuída à amida III ($\text{C}-\text{O}$) surgindo devido às vibrações de estiramento dos grupos $\text{C}-\text{N}$ e $\text{N}-\text{H}$. Da mesma forma, foram evidenciados picos referente aos seguimentos flexíveis do polioliol em 1706 cm^{-1} e 1041 cm^{-1} referente as carbonilas $\text{C}=\text{O}$ e também dos grupos aromáticos em 1593 cm^{-1} ^{57,58}.

FIGURA 15 - Variação da banda de absorção do PU1 (a), PU2 (b) e PU3 (c).

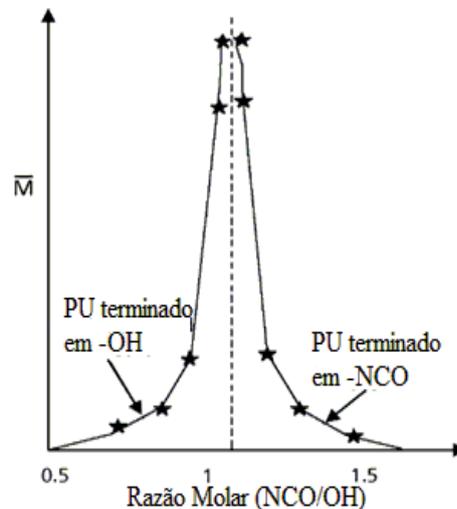
Na FIGURA 15 são apresentados os espectros das poliuretanas na região de 3000 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} com destaque para a banda referente ao grupamento isocianato (NCO), verificando seu consumo após a reação de cura dos polímeros. Na amostra PU3 [FIGURA 15 (c)] é mostrada uma banda intensa em 2277 cm^{-1} indicando o isocianato residual, conforme esperado decorrente da amostra possuir um excesso de pré-polímero inicial. A ausência do pico nas amostras PU1 e PU2 confirmam consumo completo do isocianato presente na formulação conforme esperado.

TABELA 7 - Razão de transmitância das bandas C=O/N-H das amostra de PU1, PU2 e PU3

Amostras	Grupos funcionais		Razão	
	C=O	N-H	C=O/N-H	Proporções PP:OM
PU1	26,6360	31,5155	0,8451	0,8:1,0
PU2	29,9842	31,5416	0,9506	1,0:1,0
PU3	30,0542	34,4711	0,8718	1,2:1,0

Para avaliação das presenças dos grupos uretanas (-NH-; (C=O); -O-) de acordo com a variação pré-polímero e polioliol foram comparadas as variações de intensidades das bandas de amida I (C=O) com pico em 1733 cm^{-1} e a amida II (N-H) com pico em 1521 cm^{-1} . Para realizar cálculo de correlação de intensidades das bandas foi realizada a determinação de uma linha de base (C=O: 1780 e 1640 cm^{-1} ; N-H: 1565 e 1480 cm^{-1}) e a razão de intensidade utilizando o software Qtiplot versão 0.9.9.12. Os valores de razão de transmitância das bandas estão mostrados na TABELA 7.

FIGURA 16 - Relação teórica entre peso molecular do PU em relação NCO/OH (adaptado)²⁰



Pode-se verificar a semelhança dos valores obtidos das intensidades dos picos referente à cada amostra, com pequenas variações decorrentes das proporções de PP – OM adotados para cada polimerização. Sendo que a amostra PU2, preparada na razão (1:1) apresentou o maior valor. De acordo com Szycher²¹ e Ionescu²⁰ o peso molecular da poliuretana é afetada diretamente por variações na razão molar entre isocianato e hidroxilas, como indica a FIGURA 16. Assim, as amostras PU1 e PU3 possuem as intensidades dos picos de amida I /amida II menores em relação ao PU2 devido a sua redução de peso molecular devido ao excesso de OH (PU1) e o excesso de NCO (PU3) e a amostra PU2 possui equilíbrio estequiométrico na poliuretana e maior valor de intensidade e formação de poliuretana.

A partir dos resultados foi possível a identificação dos grupos característicos dos grupos uretanas em todas as amostras e assim confirmando a formação da poliuretana em todas as proporções de variações entre pré-polímero/poliol, consequentemente observando o aumento das intensidades nas bandas de amida I e amida II.

A TABELA 8 mostra as atribuições das bandas características encontradas neste trabalho de conformidade com a literatura.

TABELA 8. Atribuições das principais bandas das poliuretanas (PU1, PU2, PU3)

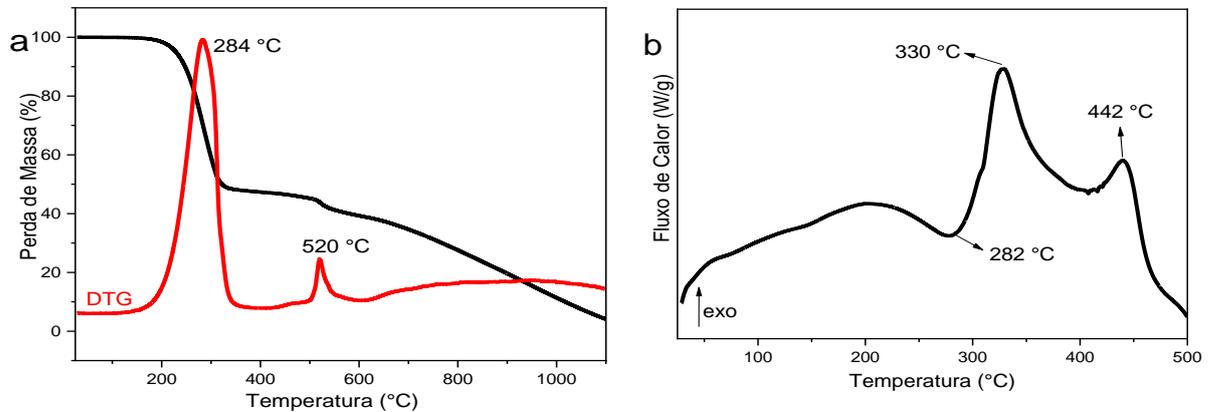
	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Referências
Pré-polímero	3400	Estiramento do N-H com oxigênio	9,15
	3027-2918	Ligação C-H (alifático e aromático)	59
	2273	Estiramento N=C=O do MDI	15,59
	1719	Estiramento C=O da uretana	9,55
	1524	Estiramento N- H da uretana	59
	1296-1103	Estiramento da ligação C-O(-C-O-H)	55
	807-739	Deformação fora do plano da ligação C-H	15,59
Poliol	3427	Estiramento dos grupos O-H livres	15
	2932-2853	Estiramento dos grupo C-H ₂ e C-H ³ (assimétrico e simétrico)	9,59
	1745	Estiramento do C=O da carbonila	9,60
	1461	Estiramento CH ₂	
	1371	Estiramento CH ₃	60
Poliuretana	3331	Estiramento N-H	59
	2928, 2850	Estiramentos assimétricos e simétricos de CH ₂	15
	2273	Estiramento da ligação N=C=O	9,60
	1722 (amida I)	Estiramento C=O	15
	1517 (amida II)	Estiramento N-H	59
	1594	Vibração da C=C	60
	1306	Dobramento da N-H	15
	1220	Estiramento fora do plano C-O	59
	915	Deformação axial fora do plano C=O	59,61
	815	Deformação angular fora do plano C-H	61

5.1.3 Análise térmica

5.1.3.1 TGA e DSC Pré-polímero e Polioli

A FIGURA 17 apresenta os resultados da análise de TGA/DTG (FIGURA 17a) e DSC (FIGURA 17b) do processo de decomposição térmica do pré-polímero utilizado no preparo da poliuretana derivado de óleo vegetal.

FIGURA 17 - Curvas térmicas do pré-polímero: (a) curva TGA/DTG; (b) curva de DSC ambos em atmosfera de nitrogênio ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



A FIGURA 17 apresenta a curva TGA/DTG, o primeiro evento observado pelo pico em $284 \text{ }^\circ\text{C}$ indica a temperatura máxima de estabilidade térmica do material, com perda de massa corresponde a 52 %, decorrente da decomposição dos ácidos graxos, rompimento das ligações uretanas (dissociação da poliuretana em isocianatos e álcool)⁴⁹, perda de massa do MDI livre por evaporação^{28,62}, bem como, a formação de amins secundarias, grupos olefínicos terminais de poliéster e dióxido de carbono^{28,62}.

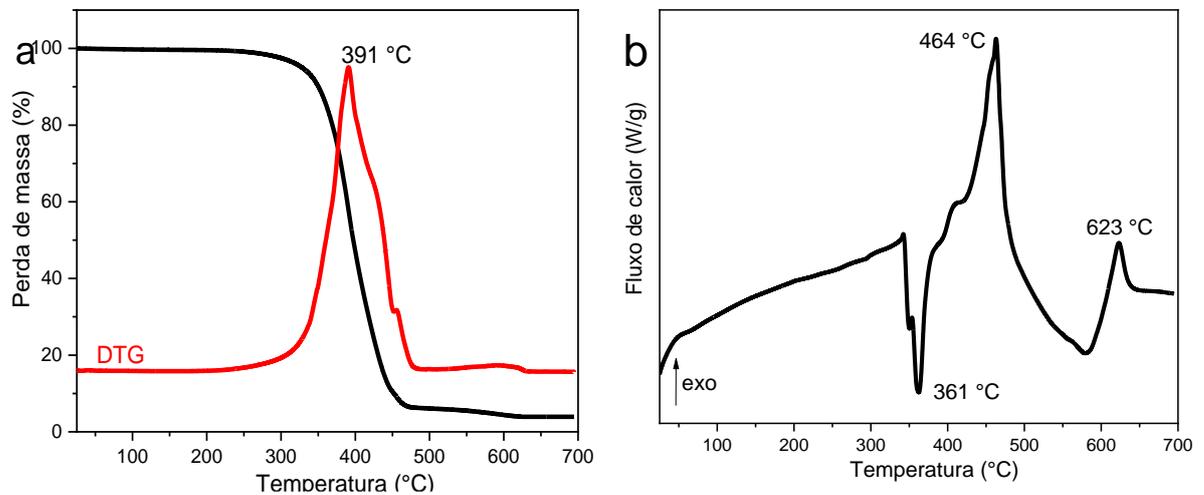
O segundo evento ocorre no intervalo de temperatura entre $430 \text{ }^\circ\text{C}$ e $605 \text{ }^\circ\text{C}$ (*onset* e *offset*), como pico da DTG em $520 \text{ }^\circ\text{C}$. Com perda de massa de aproximadamente 19 %, referente à etapa de decomposição das ligações ésteres presentes no pré-polímero^{9,63}, decomposição de regiões flexíveis e decomposição de grupos funcionais como N-H e C=O^{9,28}.

Entre a faixa de $615 \text{ }^\circ\text{C}$ e $900 \text{ }^\circ\text{C}$, a curva mostra perda de massa de 25 % associada à oxidação^{64,65}, formação de resíduos carbonáceos⁶⁴ e presença de impureza de compostos inorgânicos verificados pela técnica de FRX-ED (Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva).

Na FIGURA 17(b), pode-se observar os eventos endotérmicos e exotérmicos correspondentes aos eventos discutidos na curva DTG [Figura 17(a)]. O evento endotérmico em $286 \text{ }^\circ\text{C}$, e exotérmico em $330 \text{ }^\circ\text{C}$ representam o rompimento das ligações uretanas e demais reações discutidas na curva de TGA/DTG. O terceiro evento exotérmico em $442 \text{ }^\circ\text{C}$ está correlacionado com o evento térmico observado na curva de DTG (em $520 \text{ }^\circ\text{C}$) referente a quebra das ligações ésteres^{62,64}.

A FIGURA 18(a) e 18(b) mostra as curvas térmicas de TGA/DTG e DSC referente ao polioli, respectivamente.

FIGURA 18 – Curvas de análise térmicas do polioli: (a) TGA/DTG; (b) DSC; em atmosfera de nitrogênio ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



Na FIGURA 18(a), a curva de TGA apresenta um evento térmico em 391°C , com temperaturas de *onset* e *offset* em 210°C e 485°C , respectivamente. Segundo Li et al ⁶⁶ a temperatura de *onset* é um importante fator, pois esta indica que o polioli em futuro processo de polimerização (reação exotérmica) com TDI ou MDI ou outros tipos de diisocianatos, não terão o rompimento das suas cadeias de poliésteres nessa etapa. O pico máximo em 391°C indica uma perda de massa de cerca de 95 % do material, este evento pode ser atribuído as principais decomposições do polioli, tais como as ligações ésteres, desidrogenação e policondensação de grupos alquila do monoglicerídeo de ácidos graxos ^{60,62}.

A FIGURA 18(b) apresenta a curva DSC correspondente aos eventos térmicos do polioli. O pico endotérmico em 361°C corresponde à quebra das ligações simples e duplas de alta energia, tais como $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$ e $\text{C}-\text{O}$; bem como a degradação de ligações ésteres pela cisão das cadeias em torno de 390°C ⁶⁵. O pico exotérmico em 623°C pode estar relacionado a formação dos gases liberados no processo de decomposição térmica e início da formação de cinzas, material inorgânico ^{64,67,68}.

O resíduo resultante de 4 % pode estar relacionado tanto à adição de pigmentos e cargas minerais adicionadas ao polioli (pelo fabricante como informa a ficha técnica no Anexo A), quanto aos compostos inorgânicos residuais.

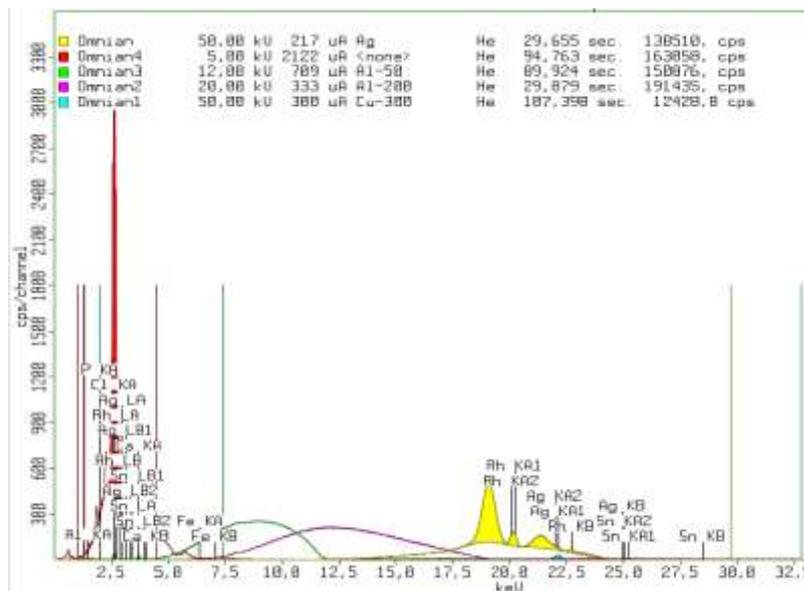
5.1.3.2 Fluorescência de Raios-X do pré-polímero e polioli

As análises de Fluorescência de Raios-X (FRX) foram realizadas para confirmação de traços de contaminantes ou cargas inorgânicas adicionadas aos materiais precursores. A técnica de FRX pode ser quantitativa ou semiquantitativa elementar, não destrutiva e com limite de detecção na faixa de elementos de sódio até urânio⁶⁹. A FIGURA 19 apresenta os espectros de fluorescência de raios-X obtidos na análise do pré-polímero e polioli, assim como a Tabela 9, a qual lista os elementos químicos identificados nos materiais em questão.

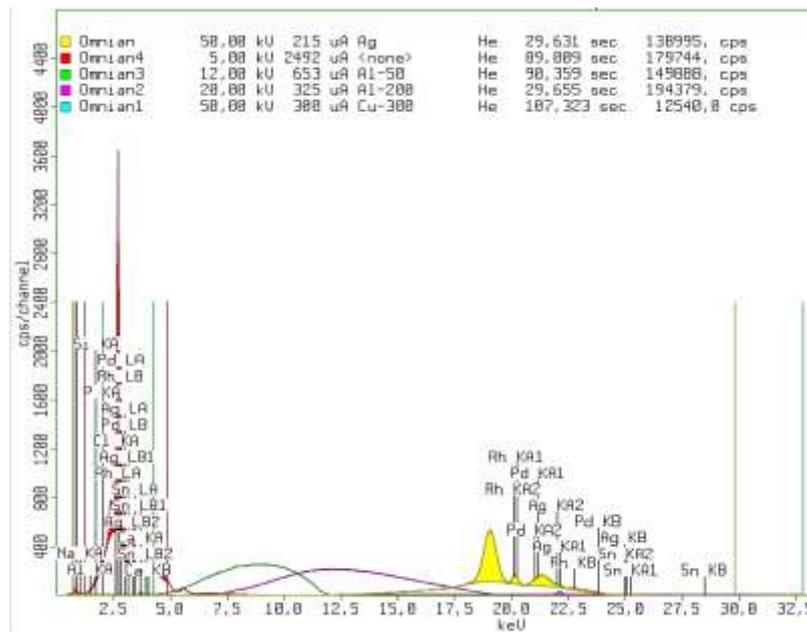
Segundo os dados listados na TABELA 9, para o pré-polímero foi possível verificar elementos formadores de compostos inorgânicos, em especial o Cloro (Cl) com concentração de 52 %, formando o sal inorgânico cloreto. Podendo indicar que o evento térmico também está associado às impurezas de compostos inorgânicos⁶⁴.

Os elementos encontrados para o polioli estão apresentados na TABELA 9, com destaque para os elementos encontrados em maior quantidade, como a prata (Ag) com 41,5%, a qual pode estavelmente ser ligada ao oxigênio, e utilizada como retardante de chamas¹¹. Também estão presentes com uma quantidade considerável, em relação aos demais, os elementos de Cálcio (Ca) e Fósforo (P) com valores 27,8 % e 16,1 %, respectivamente. Cálcio (Ca) e Fósforo (P) são utilizados como cargas inorgânicas no polioli e podem ser responsável por parte do resíduo das matérias-primas^{9,43} identificados no ensaio de TGA.

FIGURA 19 - Espectros de fluorescência de raios-X do pré-polímero (a) e polioli (b).



(a)



(b)

Os resultados referentes à composição obtidos nos compostos são apresentados na TABELA 9.

TABELA 9 - Elementos de Sódio a Urânio identificados no pré-polímero e polioli.

	Elementos	Concentração (%)
Pré-polímero	Al	6,4
	P	4,5
	Ca	17,3
	Fe	0,8
	Cl	52,1
	Ag	18,3
	Sn	0,6
Polioli	Al	0,4
	P	16,1
	Ca	27,8
	Si	5,3
	Cl	7,6
	Ag	41,5
	Sn	1,4

A caracterização dos pré-polímero por FRX-EDS possibilitou verificar quais são os possíveis contaminantes e cargas inorgânicas adicionados durante o processo de preparo pela indústria. A elucidação destes elementos presentes, podem auxiliar na explicação de possíveis resultados de rendimento da reação, estabilidade térmica e resistência mecânica, os quais podem

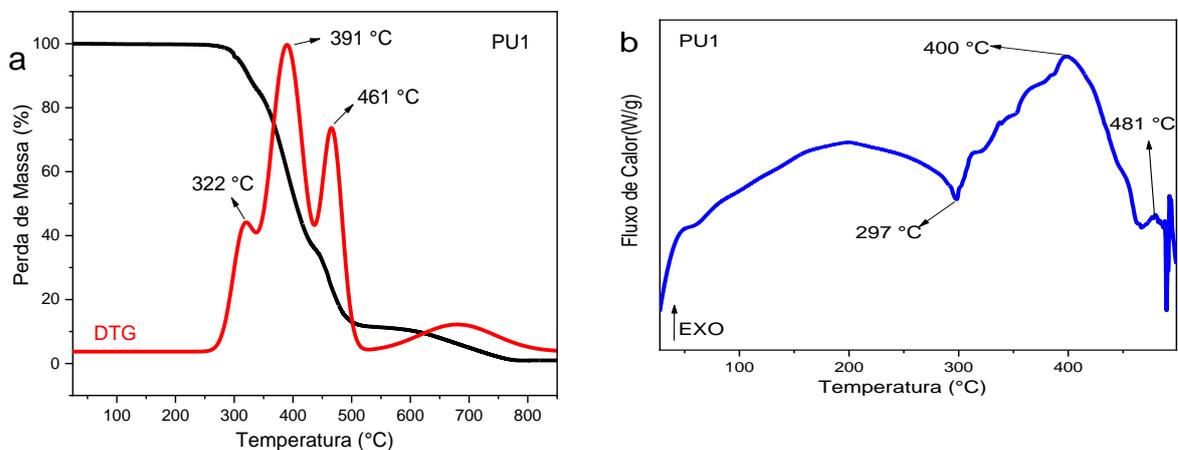
acarretar em variações dos resultados. Para o polioliol foram verificados os componentes adicionados citado pela ficha técnica do produto.

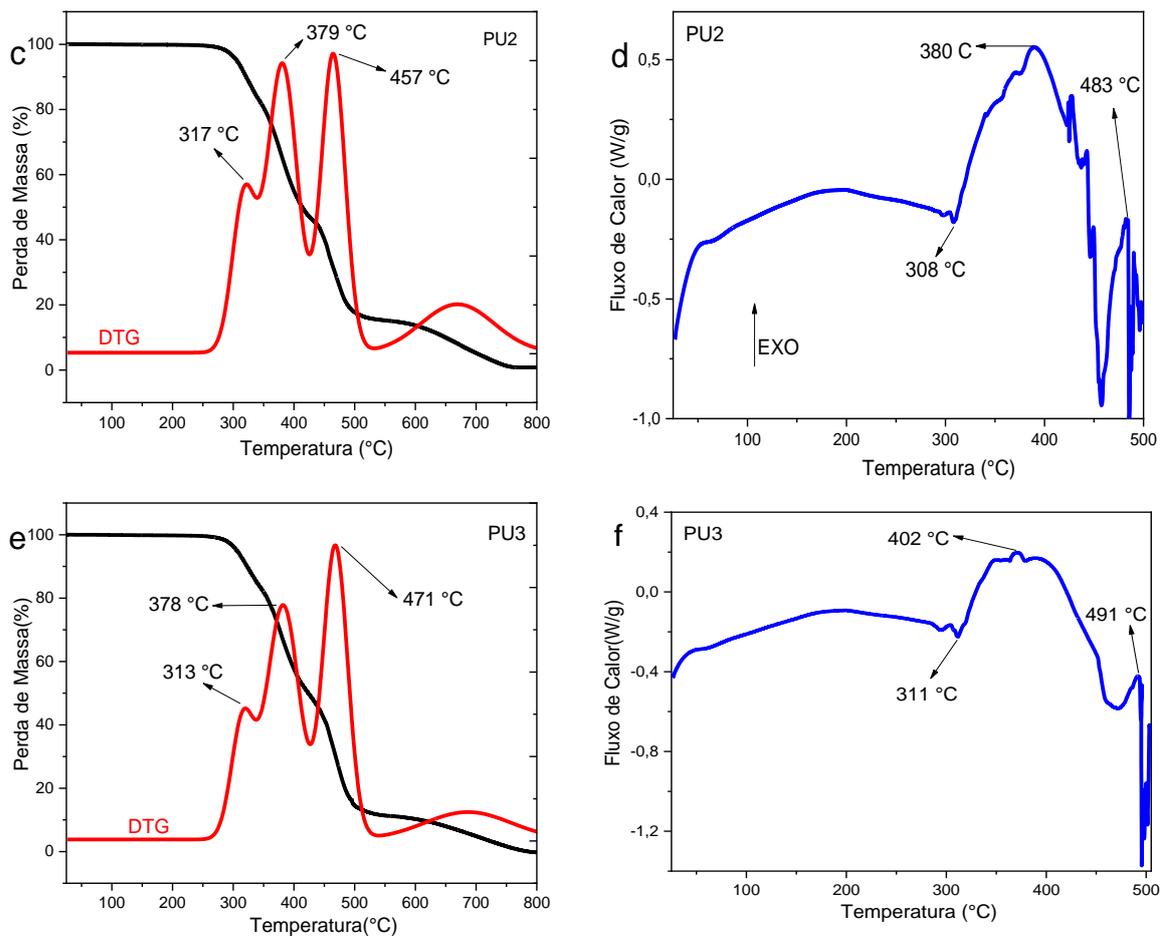
5.1.3.3 TGA e DSC das Poliuretanas

Os polímeros preparados nas diferentes proporções, conforme previamente apresentados, foram analisados quanto à estabilidade térmica destes pelas técnicas de TGA/DTG e DSC, como apresentam os gráficos na Figura 20, respectivamente. Na TABELA 10 estão listados os principais eventos térmicos observados nos resultados de DTG, picos e perdas de massa correspondentes.

As matrizes de PU preparadas neste trabalho, apresentaram eventos térmicos semelhantes nos resultados de análise DTG e DSC (Figura 20), com deslocamentos de temperatura, como pode ser visto na Tabela 10, para cada evento térmico.

FIGURA 20 - Curvas térmicas das amostras PU1, PU2 e PU3 de TGA/DTG (a) (c) (e) respectivamente e DSC (b) (d) (f), respectivamente), atmosfera de nitrogênio ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.





Para a amostra PU1 a curva TGA/DTG [FIGURA 20(a)] apresenta três eventos distintos, os quais podem ser observados tanto para a matriz PU2 quanto PU3, no intervalo de temperatura entre 230 °C e 345 °C, com o pico da DTG em 322 °C. Esse evento pode ser atribuído à degradação térmica de cadeias curtas e grupos laterais pequenos, tais como compostos orgânicos voláteis, presentes entre as cadeias poliméricas e moléculas de água alojadas entre as cadeias⁶⁷.

No intervalo de temperatura entre 340 °C e 430 °C, temperaturas de *onset* e *offset*, respectivamente, do pico em 391 °C, visto na curva DTG [FIGURA 20(a)]. Esse evento corresponde à decomposição dos ácidos graxos poli-insaturados, degradação da poliuretana em isocianato e álcool e formação de aminas primárias e secundárias e dióxido de carbono e estão associados com segmento rígido da poliuretana^{9,15,65,70}. O segmento rígido corresponde a polimerização do diisocianato com diol ou polioliol de baixo peso molecular^{3,9,18}. Na poliuretana derivada do óleo de mamona, esses segmentos rígidos são compostos por extensores originários do polioliol derivado do óleo de mamona⁷¹.

O terceiro evento, correspondente ao pico em 461 °C, na curva DTG [FIGURA 20 (a)], está relacionado à decomposição das cadeias poliéster, decomposição de grupos funcionais, como C-C, C=O, C-H e C=C e estão relacionados ao segmento flexíveis da cadeia⁷² e também a policondensação de grupos alquilo^{62,65,67}. O segmento flexível corresponde às longas cadeias formadas pelo polioli unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretana^{4,9,18,72}.

O último evento térmico observado na curva DTG ocorreu em torno de 698 °C, o qual pode estar relacionado à liberação de gases da decomposição térmica residual do material⁶⁴, decomposição de impurezas e formação de resíduo carbonáceo⁵⁶.

A variação de pré-polímero utilizada para o preparo das resinas em relação ao polioli (mantido constante), refletiu no deslocamento da temperatura dos picos nas curvas DTG, como pode ser observado nas FIGURA 20 (a) (c) (e) assim como na TABELA 10.

Ao observar os picos DTG correspondentes aos eventos térmicos, evidenciam sutis mudanças nas temperaturas, indicando variações na estabilidade térmica das resinas, de acordo que são realizadas as variações na quantidade de pré-polímero [visto na FIGURA 20 (a) (c) (e)].

TABELA 10 - Principais eventos de decomposição térmica das curvas TGA/DTG dos matrizes poliuretanas.

Amostras	1° Evento		2° Evento		3° Evento		4° Evento		Resíduo (%)
	T (°C)	PM (%)							
PU1	322	14,5	391	49,5	461	24,5	698	10,5	0,98
PU2	318,5	17	379	37	457	35	674	10,5	0,83
PU3	313	16	378	35	471	39	718	10	0,31

T: Temperatura do pico; PM: Perda de Massa (%)

A poliuretana preparada neste trabalho é do tipo termorrígida, formadas por ligações covalentes, as quais são responsáveis pelas ligações entrecruzadas das cadeias^{9,73}. Este polímero não apresenta temperaturas de fusão nem de cristalização (T_m), tendo somente temperatura de transição vítrea (T_g), um evento secundário onde as cadeias laterais e segmentos ganham mobilidade em temperaturas intrínsecas de cada material.

Os estudos de análises de DSC realizados por outros autores^{9,15,18,23,27,74} e apresentadas na literatura buscam verificar ou identificar a T_g da poliuretana, trabalhando em faixas de temperaturas entre -50 °C a 200 °C. Neste trabalho os perfis térmicos das poliuretanas foram analisados a partir da temperatura ambiente (25 °C) até a temperaturas de 500 °C.

Nos resultados das curvas de DSC das poliuretanas preparadas [Figura 20 (b) (d) (f)] não foram identificadas inflexões endotérmicas características da transição vítrea (T_g). Estudos apresentados na literatura com PU, derivados de óleo vegetal, identificaram valores entre 13 °C⁷⁵, 12,5 °C¹⁵ e -56,4 °C⁶¹. Esses estudos indicam diferenças entre os valores identificados e todos abaixo de 25 °C, temperatura inicial aplicada neste trabalho.

Os eventos nas curvas de DSC correspondem as degradações dos componentes identificados anteriormente na TGA/DTG^{49,62}. Ao longo das curvas são observados pequenos picos decorrentes de eventos endotérmicos e exotérmicos, durante a degradação da poliuretana. Esses pequenos eventos, ou variação de linha base, podem ser decorrentes da análise, qual foi realizada em porta amostra aberto e/ou reações sobrepostas, tais como evaporação de moléculas pequenas e moléculas de água, decomposição de grupos amins, extensores e aditivos⁷⁶.

A degradação das amostras de poliuretanas (PU1, PU2 e PU3) apresentando os mesmos eventos, e ocorrem em faixas de temperaturas próximas. Na FIGURA 20b, DSC da amostra PU1, a curva apresenta pico endotérmico em 298 °C, relacionado a decomposição de compostos voláteis e moléculas menores presentes na poliuretana^{77,78}, como indicado na TGA. Em seguida, um evento exotérmico corresponde a degradação da ligação uretanas, com pico em 400 °C. O terceiro evento endotérmico, com pico em 481 °C, corresponde a degradação das ligações do polioliol e o segmento flexível da poliuretana⁷⁸.

O estudo realizado por Pereira⁹ foi observada a decomposição das poliuretanas em duas etapas. A primeira de perda de massa foi referente a cisão das ligações uretanas e a segunda etapa foi possivelmente decorrente a cisão das ligações ésteres.

De acordo com Chattopadhyay et al⁶⁵ a decomposição térmica das poliuretanas pode ocorrer em duas ou três etapas (eventos). A primeira decomposição está relacionada aos segmentos rígidos, componente decorrido das reações dos diisocianatos com moléculas de água, amidas, amins e os extensores de cadeia presente na composição⁷⁹, e a segunda e terceira decomposição, sendo a última não obrigatória, são referente aos segmento flexível, das cadeias longas de polioliol⁴⁹.

Segundo Savas et al⁸⁰, o primeiro estágio corresponde à liberação de pequenas moléculas, segundo ao processo de despolimerização da poliuretana e o terceiro a degradação do polioliol e fragmentação dos segmentos flexíveis.

O trabalho apresentado por Gavgani et al⁷⁰, em poliuretanas com três eventos de degradação, o primeiro decomposição de umidade e resíduo do processo de cura, o segundo evento correspondes à degradação da ligação uretana/segmentos rígidos derivados da cadeia do

pré-polímero e a terceira decomposição dos polióis/segmentos flexíveis referentes as cadeia doo poliol.

Carvalho ⁶² em análise de TGA-FTIR da poliuretana 1:1 (massa: massa) de pré-polímero/poliol observou dois eventos térmicos correlacionando nos espectros de FTIR o primeiro evento corresponde as decomposições dos compostos de isocianatos de isopropila e CO₂ e o segundo ao desprendimento da molécula octadecano.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DAS FIBRAS DE PIAÇAVA

5.2.1 Caracterização das fibras de piaçava sem tratamento e tratadas com NaOH 10 %

A TABELA 11 apresenta os valores médios e respectivos desvios padrão da composição química principal (lignina, celulose e hemicelulose), teor de extrativos solúveis em tolueno/etanol, teor de umidade e cinzas das fibras de piaçava sem tratamento e tratadas com solução de NaOH 10 %.

TABELA 11 - Composição das fibras de piaçava não tratada e tratada

Composição	Piaçava sem tratamento (%) em massa (g)	Piaçava sem tratamento (%) em massa (g)
Extrativos	8,85 ±0,29	4,81 ±0,09
Lignina Klason Insolúvel	34,92±0,42	31,20±0,22
Holocelulose	41,90±1,04	35,18±0,30
Alfa Celulose	25,21±0,52	23,76±0,01
Hemicelulose	16,68±1,00	11,41±0,30
Umidade	9,56 ±0,25	14,53±0,15
Cinza	1,13±0,03	6,18±0,34

Em relação ao teor de lignina, houve uma redução no percentual na amostra tratada (31,20 %) em relação à amostra sem tratamento (34,92 %). Segundo Bledzki e Gassan³², o processo de mercerização retira parte da lignina e reduz o grau de agregação das fibras. Aquino³³ utilizando o método de van Soest, método baseado na separação das diversas frações constituintes das fibras lignocelulósicas através de reagentes específicos (detergentes), obteve o percentual de 48 % para as fibras de piaçava da Bahia (*Attalea funifera Mart.*). Miranda et al⁸¹, estudando a fibra de piaçava da Bahia sem tratamento e tratada para aplicação em compósitos poliméricos obteve pelo método de van Soest o valor percentual de 43 e 37 % para as fibras não tratada e tratadas com NaOH 10% por 1 hora. Conceição et al ⁸² obtiveram para

as fibras da Bahia o percentual de 46 % pela norma NBR 7989. D'Almeida⁴⁷ através do método Klason obteve para as fibras da Bahia, não tratada e tratadas com NaOH a 10% por 1 hora, o valor percentual de 51 % e 44 %, respectivamente. Os valores de lignina obtidos neste estudo são inferiores aos encontrados pelos autores citados, esta diferença é decorrente do cultivo diferenciado para cada região, clima e época do ano de plantio/colheita.

O teor de celulose das fibras tratada (23,76 %) teve uma pequena redução em comparação com a amostra não tratada (25,21 %). O processo de mercerização promove a abertura das cadeias e a quebra das ligações químicas entre as cadeias de celulose, hemicelulose e lignina^{7,15,30}. Na literatura são apresentados valores de porcentagem celulose entre 31,62 %³³ e 52,2 %⁸¹ para fibra de piaçava da Bahia sem tratamentos. Os valores de porcentagem de celulose apresentados na literatura para as fibras de piaçava da Bahia com tratamento alcalino, variam entre 27 %⁸¹ e 41 %⁸².

A holocelulose corresponde a somar do polissacarídeo celulose com a hemicelulose (ou poliose). A holocelulose foi calculada por meio de cálculo da diferença, com a celulose, para determinação da hemicelulose.

De acordo com Bledzki e Gassan³², a remoção de a hemicelulose torna a região interfibrilar mais densa, com menor rigidez, promovendo o empacotamento das cadeias de celulose. Os resultados obtidos para este trabalho foram 16,68 e 11,41 % para fibras sem tratamento e tratadas, respectivamente. Logo, o tratamento foi satisfatório e reduzindo a porção de hemicelulose da fibra, o qual promove a abertura da estrutura das fibras como um todo, este fato facilita a penetração da resina no interior das fibras e melhora as propriedades de rugosidade da superfície das fibras. Os percentuais de hemicelulose obtidos na literatura para fibras de piaçava da Bahia foram bem discrepantes. Aquino³³ e Conceição⁸² obtiveram para fibras sem tratamento 10,54 % e 3,40 %, respectivamente. Miranda et al⁸¹ para fibra sem tratamento obteve 26,03 % e para fibras tratadas com NaOH 10 % o resultado foi de 9,3 %.

Os valores para extrativos solubilizados em tolueno/etanol obtiveram uma redução da amostra tratada (4,81 %) em relação à amostra sem tratamento (8,85 %). Os valores indicaram a redução de compostos minoritários que dificultaram a adesão entre a superfície das fibras e resina no preparo dos compósitos lignocelulósicos^{5,6}. Conceição⁸² obteve pelo método da norma da ABTCP (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel) M3/89 o valor percentual de 1,48 % para fibras de piaçava da Bahia.

O teor de cinzas das fibras tratadas (6,18 %) foi superior as obtidas na amostra sem tratamento (1,13 %). No ensaio de FRX (Fluorescência de Raios-X) realizado por Rebelo⁷ para

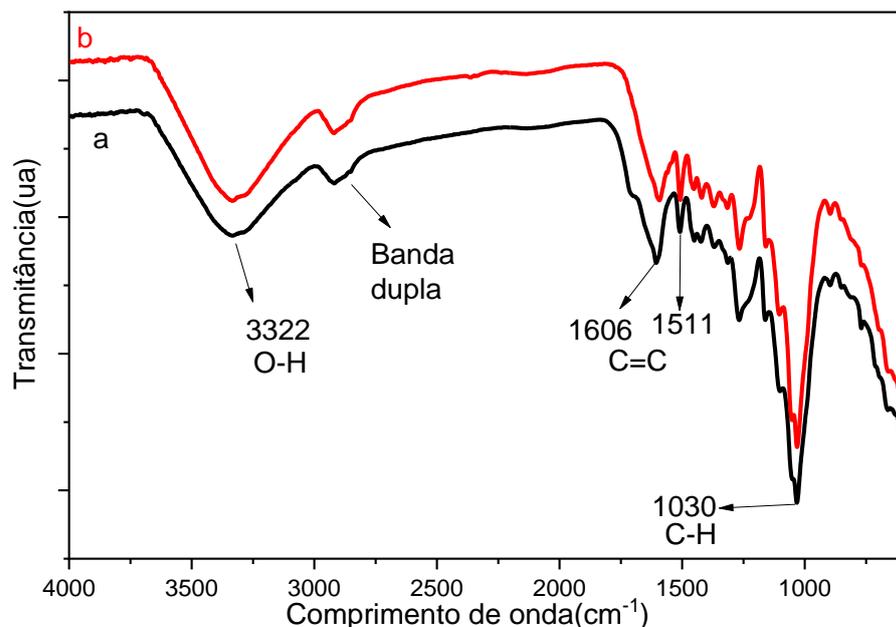
uma amostra de piaçava tratada com NaOH 10% obteve o aumento de 23 % em comparação com a amostra sem tratamentos. Possivelmente, a inclusão do sódio (Na^+) na composição da fibra de piaçava ocasionou o aumento da quantidade de cinzas, pois o mesmo não se decompõe na faixa de temperatura proposta.

Segundo Symington et al ⁸³, a remoção da hemicelulose auxilia na redução nas propriedades higroscópicas das fibras. No ensaio de umidade por infravermelho houve leve aumento de 9,6 % para 14,5 % da fibra sem tratamento para tratada, respectivamente. Esse efeito já foi observado em trabalhos apresentados na literatura^{15,84}, estando associado à extração da lignina e hemicelulose tornando as hidroxilas da celulose mais expostas a ação da absorção da água ^{15,16}.

5.2.2 Análise de espectroscopia de infravermelho

Os resultados são apresentados na FIGURA 21, onde observa-se banda larga em 3332 cm^{-1} , a qual corresponde ao estiramento ou deformação axial dos grupos hidroxilas (OH) ligados ao hidrogênio em sua estrutura de celulose ^{15,17,85}.

FIGURA 21 - Espectro de FTIR das fibras de piaçava não tratada (a) e tratada (b) com NaOH 10 %.



A banda observada na faixa de 2900 cm^{-1} , em ambos espectros, está relacionada ao estiramento CH dos grupos metileno ($-\text{CH}_2$) e metila ($-\text{CH}_3$) presente em compostos de

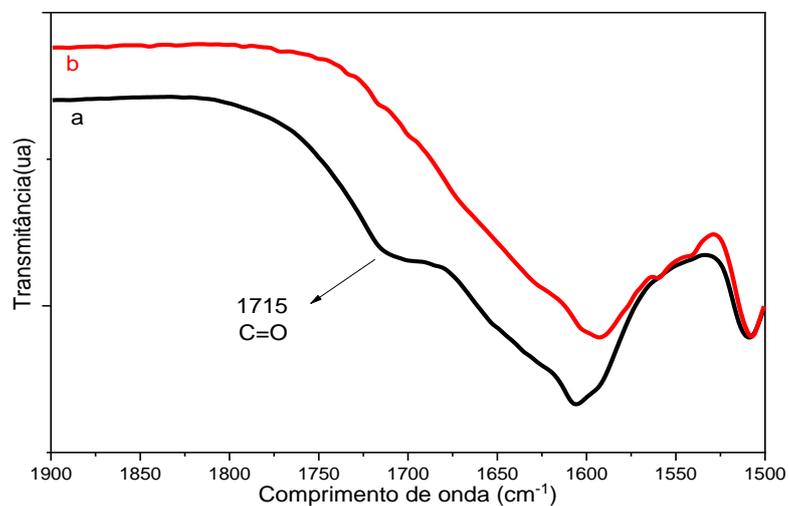
polissacarídeos⁸⁵. Não foi observada modificação significativa nesta banda após tratamento da fibra.

Na TABELA 12 são apresentadas as atribuições das bandas características encontradas neste trabalho em acordo com a literatura.

TABELA 12 - Atribuições das principais bandas das fibras de piaçava

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Referências
3322	Vibração de estiramento da ligação O-H	15
2923-2850	Vibração de estiramento C-H e H-C-H em grupos metila e metileno	30
2789	Vibração de estiramento da ligação N=C=O	56
1741	Vibração de estiramento do C=O da uretana	15,30
1601	Vibração do C=C no grupo aromático	15
1509	Vibração do N-H da uretana	30,56
1030	Vibração de estiramento C-O, C=C e C-C-O da celulose, lignina e hemicelulose	86,87

FIGURA 22 - Variação da banda de absorção das fibras não tratadas (a) e tratadas (b).



Na FIGURA 22 temos destacados a região do espectro de 1500 cm⁻¹ a 1900 cm⁻¹ das fibras não tratadas (Figura 22a) e tratadas (Figura 22b). Em 1715 cm⁻¹ e 1606 cm⁻¹ temos o estiramento das ligações C=O de grupos carboxílicos ou acetil éster presentes na hemicelulose^{15,17}. Na fibra tratada (Figura 22b) temos a ausência do pico em 1715 cm⁻¹, o indicativo da remoção significativa da hemicelulose pelo tratamento de alcalinização com NaOH 10%.

Atestando os resultados químicos, onde foi observado a redução da porcentagem de hemicelulose na fibra.

Merlini ¹⁵ em tratamento de fibras de bananeira com NaOH 10% com tempos 1 h, 2 h, 4 h e 8 h verificou o desaparecimento gradual da banda em 1726 cm^{-1} e associando a remoção parcial da hemicelulose e modificação da estrutura química da fibra.

Oliveira ⁴⁸ analisando fibra de Palmeira Real Australiana tratada com NaOH 10% por 1 h observou redução da banda em 1712 cm^{-1} associando a redução das xilanas, atribuídas a remoção da lignina e hemicelulose presente na fibra. Menezes ⁴³ realizando o tratamento de alcalinização do resíduo da fibra dos tecidos de juta com solução de NaOH nas concentrações de 5 %, 7 % e 10 % por período de 1 h verificou desaparecimento da banda em 1742 cm^{-1} , atribuído ao estiramento C=O, e relacionou ao fato da solubilidade da hemicelulose em baixas concentrações alcalinas, logo, a remoção parcial desta na fibra e sua modificação química. Beltrami et al ⁵⁸ em avaliação do tratamento alcalino na fibra de curauá com solução de 1, 5 e 10 % de NaOH observou redução da intensidade dos picos em 2915 cm^{-1} e da ausência do pico em 1730 cm^{-1} que correspondem, respectivamente, às ligações C-H e C=O do grupo éster da hemicelulose.

Na região de 1509 cm^{-1} ocorre o estiramento referente as vibrações dos anéis aromáticos da lignina. Houve atenuação dessas bandas em relação as fibras não tratadas, indicando extração da lignina ⁸⁵. O pico em 1050 cm^{-1} indicou a presença de grupos C-O-C, C=C e C-C-O dos componentes celulose, lignina e hemicelulose ⁸⁵.

5.2.1 Análise Térmica (TGA/DTG-DSC)

As fibras lignocelulósicas são essencialmente constituídos por três frações majoritárias (hemicelulose, lignina e celulose). Apesar disso, seus estudos de composições e frações são extremamente complexos, pois as interações físicas e químicas podem modificar as estruturas. Além disso, a presença de compostos orgânicos minoritários influenciam diretamente no comportamento das fibras ^{15,29,32,36,88}, como por exemplo, em sua curva de degradação.

As curvas de análise térmica de TGA/DTG das fibras de piaçava da Amazônia sem tratamento e tratadas utilizadas neste trabalho são apresentadas na FIGURA 23 e TABELA13.

FIGURA 23 - Curva de TGA/DTG das amostras de piaçava não tratada (a) e tratada (b); ambos em atmosfera de nitrogênio ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

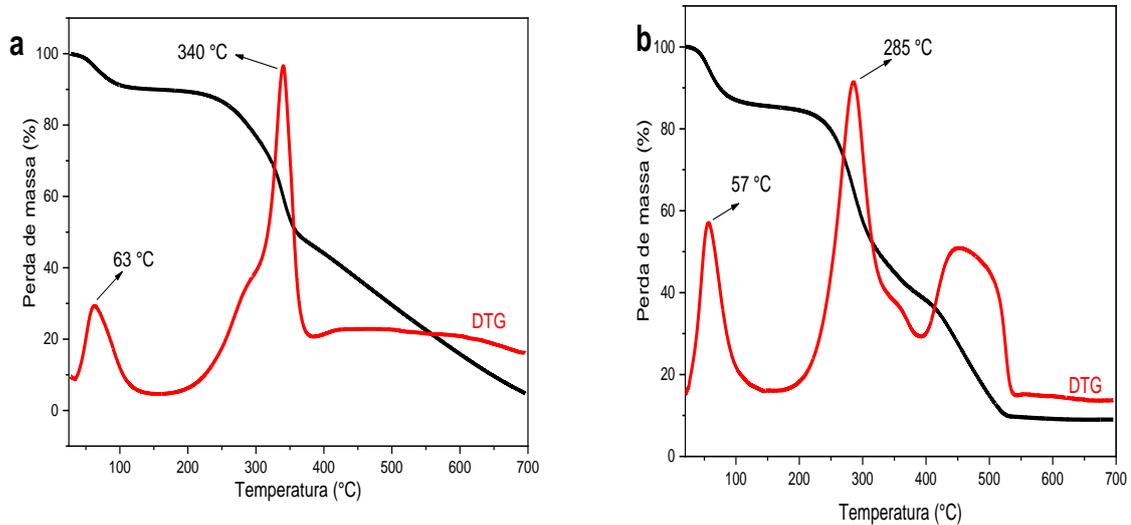


TABELA 13 - Principais eventos de decomposição térmica das curvas TGA/DTG das fibras de piaçava.

Fibras de Piaçava	Primeiro Evento		Segundo Evento		Terceiro Evento		Resíduo (%)
	T (°C)	PM (%)	T (°C)	PM (%)	T (°C)	PM (%)	
não-tratada	63	10	340	48	-	37	5%
tratada	56,5	14,5	285 °C	46,5	468 °C	29,5 °C	9,10%

T: Temperatura do pico; PM: Perda de Massa

Observa-se um primeiro evento [FIGURA 23 (a) (b) no intervalo de temperatura de 30 °C até 130 °C (*onset* e *offset*, respectivamente), referentes ao pico DTG em 63 °C (fibras sem tratamento) e 57 °C (fibras mercerizadas), com perda de massa de 10 % e 14,5 %, respectivamente. Esse térmico está relacionado à perda de umidade intermolecular das fibras^{15,89}. Os valores obtidos são semelhantes aos valores obtidos no teste de umidade realizado em balança analítica acoplada ao infravermelho (TABELA 11), os quais indicaram um aumento do teor de umidade das fibras tratadas. Este fato ocorre devido à exposição dos grupos polares das estruturas químicas, facilitando a interação com as moléculas de água¹⁶.

No segundo evento, no intervalo de temperatura de 140 °C a 385 °C, com o pico da DTG em torno de 285 °C, onde ocorrem os eventos de decomposição da hemicelulose e celulose^{15,29,89,90}. Observa-se um “ombro” na curva de DTG em torno de 275 °C para a amostra não tratada [Figura 23(a)] e o seu desaparecimento após o tratamento como apresenta a curva

da Figura 23(b). Esse evento está associado a redução da quantidade de hemicelulose promovido pelo tratamento, confirmando a eficácia deste ^{15,29,88,89}.

Os picos em 341 °C e 285 °C são referentes à perda máxima de massa das fibras não tratada e tratada, respectivamente e estão associados à degradação da celulose ^{15,29,88,89}. A celulose apresenta uma temperatura de degradação térmica acima da temperatura de degradação de hemicelulose devido ao maior número de ligações intra e intermoleculares presentes⁸⁸. As curvas térmicas obtidas confirmam os resultados físico-químicos obtidos e indicam a retirada de parte das frações de hemicelulose e celulose. Como efeito do tratamento alcalino, houve um deslocamento da temperatura do pico nas curvas de DTG, de 341 °C (amostra sem tratamento) para 285 °C (amostra tratada), diminuindo a estabilidade térmica da fibra.

A partir de aproximadamente 390 °C observa-se um terceiro evento térmico, não definido, o qual pode corresponder a degradação da lignina, volatilização de materiais orgânicos presentes na fibra e restante da celulose presentes na amostra não tratada (FIGURA23a)^{15,88}. Nesta etapa da análise ocorrem diversos eventos sobrepostos, tais como, degradação da estrutura da lignina⁹¹, envolvendo os grupos hidroxilas presentes nas unidades de *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) ^{91,92}.

Na amostra de fibras tratadas observa-se um evento térmico no intervalo de temperatura de 388 a 546 °C (*onset* e *offset*, respectivamente), decorrente do tratamento alcalino, houve a exposição e rompimento de grupos funcionais, tais como as ligações de éter entre as unidades fenilpropanóides, com a formação de grupos fenólicos ^{86,91,92}.

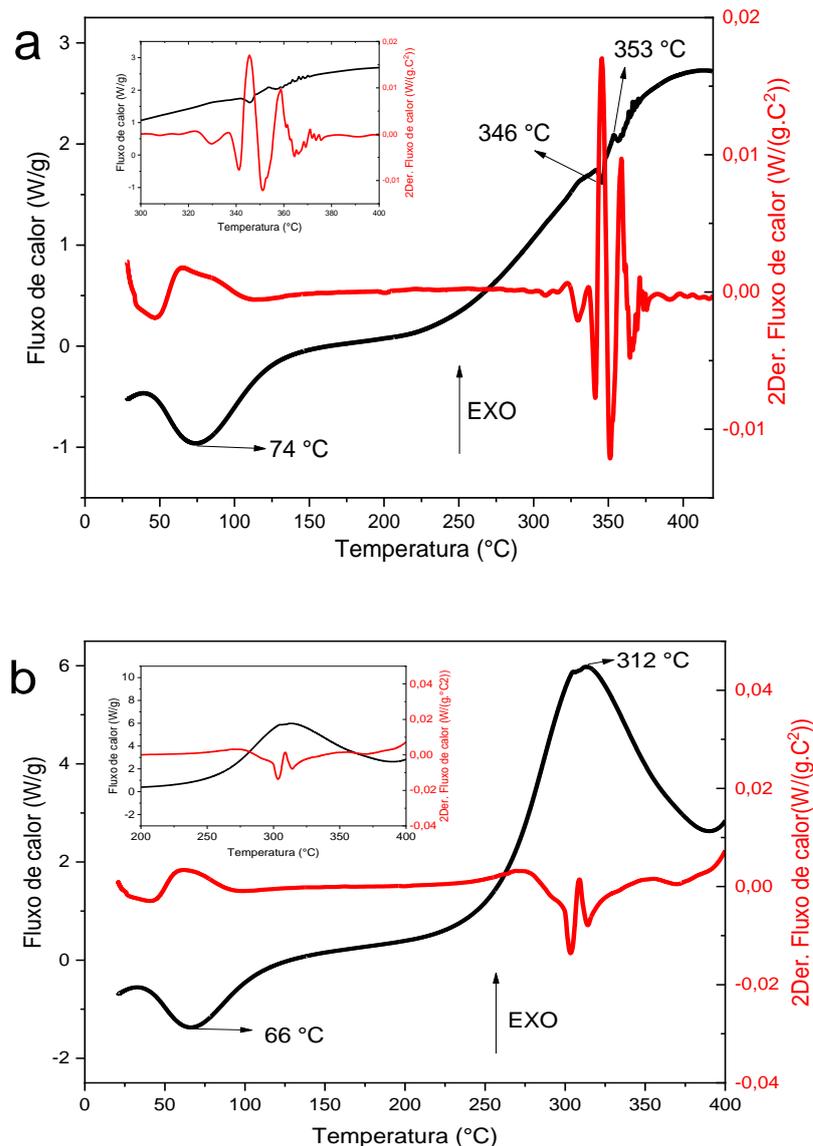
Os valores para resíduo carbonáceos (cinzas) são de 2,8 % e 9,0 % para fibra não tratada e tratada, respectivamente. Os resultados estão condizentes aos valores obtidos na caracterização química de cinzas (TAPPI).

D'Almeida ⁴⁷ pela técnica Análise Térmica Diferencial (DTA) na fibra de piaçava da Bahia identificou três eventos endotérmico: em 73,95°C relacionado a perda de umidade, em 276 °C associando a decomposição da hemicelulose e o terceiro em 345 °C, a decomposição da alfa-celulose. Elzubair e Suarez ⁹³ em estudo com as fibras de piaçava da Bahia e da Amazônia pela técnica Análise Térmica Diferencial (DTA) observou em ambas fibras eventos em 220 °C, associando a reação endotérmica da lignina e em 300 °C um pico endotérmico atribuído a decomposição da celulose. Rebelo et al ⁸⁹ utilizando TGA/DTG nas fibras de piaçava da Amazônia in natura e tratadas com NaOH 10% observou nas fibras in natura três eventos: associados a perda de água absorvida pela fibra, decomposição da hemicelulose e decomposição da celulose e não associou evento a decomposição da lignina. Para fibras tratadas

observou redução nas temperaturas de decomposição e redução do evento na região de 250 °C relacionado a hemicelulose e associando a efetividade no tratamento.

Na FIGURA 24 são apresentados os eventos térmicos das curvas de DSC e segunda derivada do DSC das fibras de piaçava não tratadas e tratadas.

FIGURA 24 - Curvas térmicas de DSC/2DerDSC das fibras de piaçava não tratadas (a) e tratadas (b) em atmosfera de nitrogênio (30 mL.min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹



Inicialmente, de acordo com a FIGURA 24 em ambas as fibras observa-se um evento endotérmico em 74 °C a 66 °C corresponde a evaporação da umidade presente na estrutura das fibras^{11,15}. Comparando as curvas, observa-se o deslocamento deste primeiro evento

endotérmico para temperatura mais baixa, assim como detectado na análise DTG, associado ao tratamento das fibras e exposição da sua estrutura ⁹⁴. Na FIGURA 24(a), a curva de DSC apresenta um evento endotérmico (346 °C) indicativo da degradação da celulose ^{65,95} e seguido de evento exotérmico (356 °C) resultado da polimerização da celulose, seguida da geração de resíduo carbonáceo e degradação da lignina ^{95,96}.

Alguns eventos térmicos ocorreram de modo sutil nas temperaturas em torno de 350 °C (fibras não tratadas) e 312 °C (fibras tratadas). Realizando a segunda derivada da curva de DSC (D2DSC), foi possível separar os eventos térmicos, como mostram as curvas (FIGURA 24).

Analisando a curva 2DerDSC (Derivada da segunda da curva DSC) observa-se a presença de quatro eventos térmicos. Um evento exotérmico (329 °C) possivelmente relacionado, principalmente, a degradação da hemicelulose ⁹⁷. Apesar de temperatura de degradação acima dos mencionados por trabalhos sobre degradação de hemicelulose ^{29,98}, pode-se associar essa temperatura a degradação simultânea de outros componentes presentes nesta temperatura, em especial, a lignina em maior quantidade. Em seguida temos um pico endotérmico (346 °C) e exotérmico (351 °C) ⁹⁹, os quais podem estar relacionados ao estágio de oxidação e descarboxilação da celulose ¹⁰⁰ e degradação parcial da lignina que ocorrem em baixas temperaturas ^{86,94,95}.

Na curva 2DerDSC verificamos dois picos exotérmicos, os quais podem estar relacionados a sobreposição de eventos dos componentes principais da fibra (hemicelulose, celulose e lignina), como verificado na curva DTG. Sendo que o pico exotérmico em 312 °C pode estar associado a degradação da lignina.

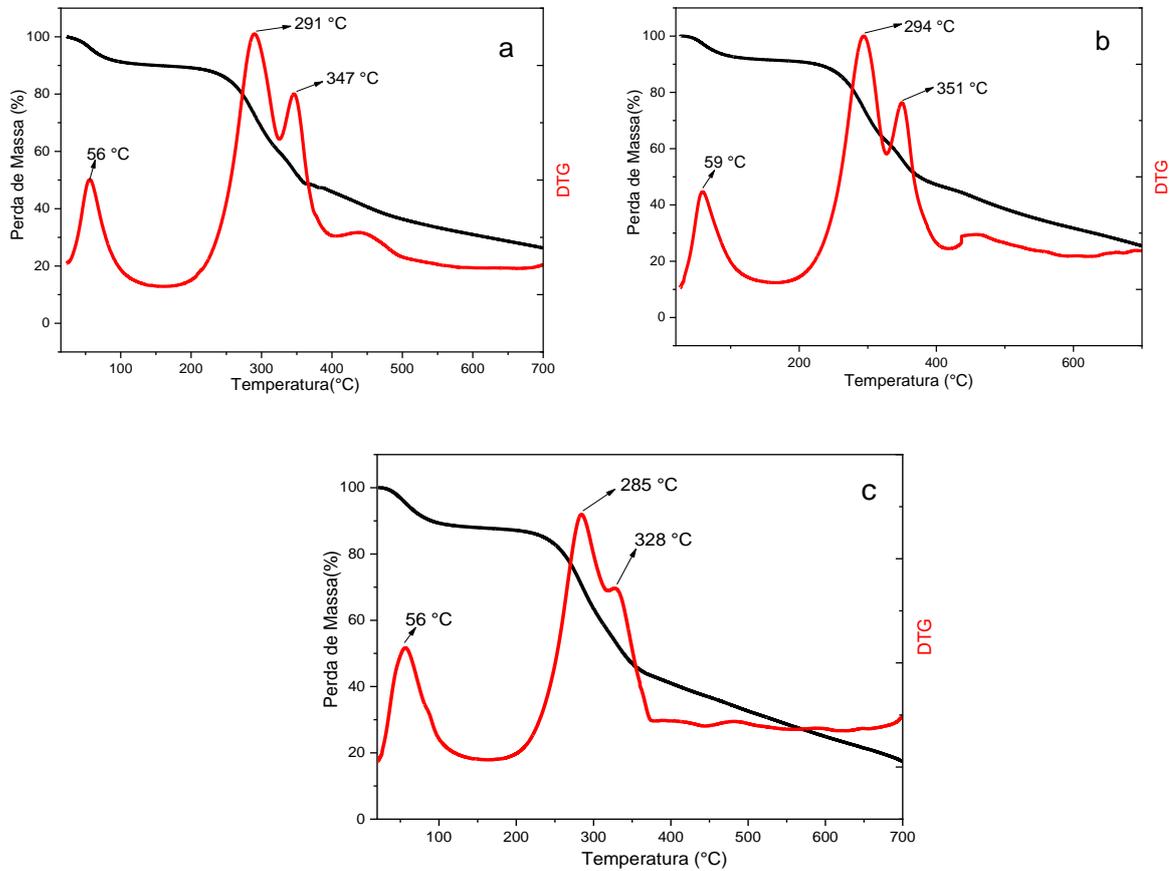
Ray et al ¹⁰¹ em estudo térmico das fibras, de juta tratadas, com NaOH por períodos de 2, 4, 6 e 8 horas verificou via DSC a mudança do evento térmico da celulose de endotérmico para exotérmico e associou a modificações das ligações químicas entre os constituintes ^{87,94,102}.

5.3 Caracterização dos Compósitos

5.3.1 Análise Térmica (TGA/DTG - DSC)

A FIGURA 25 apresenta as curvas e a TABELA 14 mostra as temperaturas máximas de perda de massa e a porcentagem de perda de massa, em gramas, de TGA/DTG das amostras de compósitos com variações nas proporções de pré-polímero (CP1, CP2 e CP30)

FIGURA 25 - Curvas térmicas de TGA/DTG das amostras CP1 (a), CP2 (b) e CP3 (c), em atmosfera de nitrogênio (30 mL.min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.



As características térmicas dos compósitos podem ser identificadas através dos eventos térmicos de seus precursores (matriz poliuretana e fibras de piaçava), ocorrendo maior influência no resultado quando o componente está em maior proporção no compósito³⁰.

O primeiro evento térmico ocorre na faixa de 35 °C a 150 °C, relacionado à perda de umidade tanto da matriz quanto das fibras de reforço^{15,30,87}. Nessa etapa verifica-se estabilidade da temperatura dos compósitos, como listado na TABELA 14.

TABELA 14 - Principais eventos de decomposição térmica das curvas TGA/DTG dos compósitos.

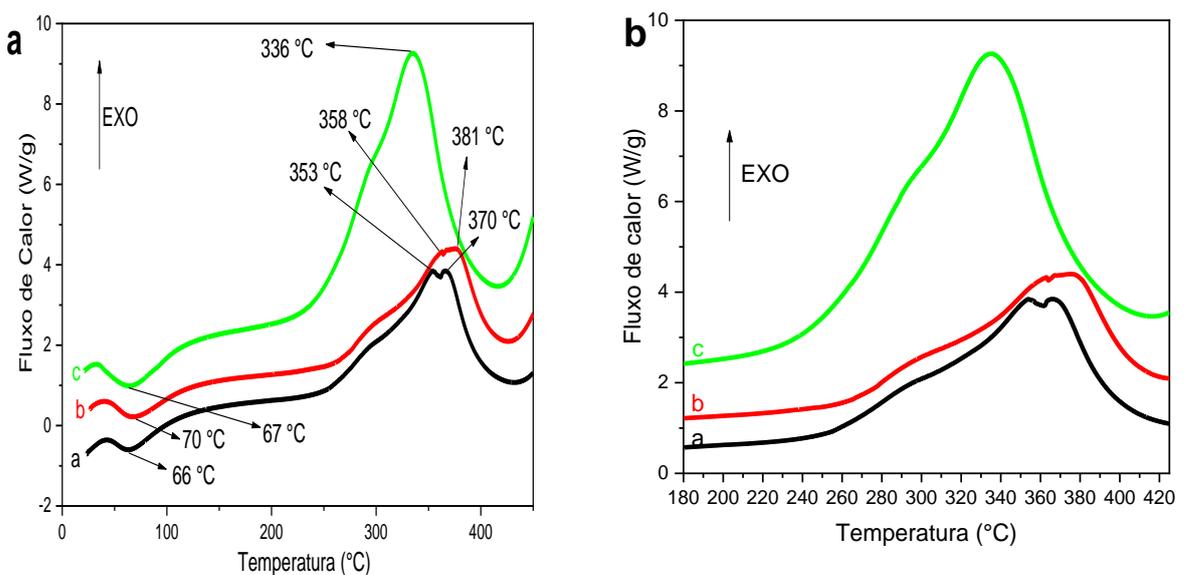
Amostras	1° Evento		2° Evento		3° Evento		4° Evento		Resíduo (%)
	T (°C)	PM (%)							
PU1	56	10	291	30,5	347	17,5	25,5	12	
PU2	59	8,5	296	30	351	17	26	18	
PU3	56	12	285	30,5	328	18	25	14	

T: Temperatura do pico; PM: Perda de Massa

No intervalo de temperatura entre 180 °C a 330 °C, temperaturas de *onset* e *offset*, respectivamente, ocorre o segundo evento térmico para os compósitos e entre 330 °C e 415 °C, temperaturas de *onset* e *offset*, respectivamente, temos o terceiro evento térmico. Nestes picos estão presentes diversos eventos térmicos sobrepostos, decorrente da composição do material, fibra lignocelulósica e a matriz poliuretânica ^{15,30,87}. A justificativa destes eventos pode ser melhor vista nos gráficos, no Apêndice A, de DSC com as curvas de 2DerDSC e DTG. Nestes é possível observar claramente os eventos térmicos decorrentes dos componentes majoritários dos compósitos. No terceiro evento térmico, há uma variação térmica em torno de 5 a 15 °C (TABELA 14) referente ao deslocamento dos picos nesta região, variando de acordo com a propriedade da matriz.

Os eventos térmicos observados acima de 420 °C correspondem à degradação residual do polioli e seus segmentos flexíveis, bem como a degradação parcial da lignina decorrente das fibras ^{15,30,78,87}. Acima de 600 °C ocorrem as degradações térmicas de compostos aromáticos da lignina e aminas da matriz poliuretânica ⁸⁷. Para todos os compósitos houve aproximadamente 20 a 25 % de massa residual, a qual pode ser relacionada à estrutura da matriz polimérica e a carbonização das fibras ^{30,56,78}.

FIGURA 26 - Curvas térmicas de DSC (a) e destaque da região de 200 a 420 °C dos compósitos (a) CP1, (b) CP2 e (c) CP3, em atmosfera de nitrogênio (30 mL.min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.



O evento endotérmico em torno de 70 °C é obtida para todos compósitos, como pode ser observado nas curvas da FIGURA 26(a) (b). Este evento é atribuído à retirada de moléculas de água intermolecular das amostras (umidade superficial da amostra), também indicado nas curvas TGA/DTG^{15,87}. Em seguida, apresentam um evento exotérmico entre 300 e 450 °C, correspondentes à diversos eventos sobrepostos, tais como a degradação dos componentes da celulose e lignina, ligações uretânica e a degradação da fração restante do polioliol da matriz polimérica^{62,78}. As curvas DSC confirmam o observado nas curvas TGA/DTG, onde as variações de pré-polímero modificaram as etapas de degradação dos compósitos.

5.3.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho

A FIGURA 27 apresenta os espectros de infravermelhos dos compósitos CP1 (a), CP2 (b) e CP3 (c), assim como na Tabela 15 são apresentadas as principais atribuições de bandas identificadas nos compósitos. Nos espectros FTIR dos compósitos, assim como observado nas análises térmicas, os componentes da fibra lignocelulósica se sobressaem nos resultados devido à presença das fibras em grande quantidade (85 wt. %), porém algumas diferenças nas bandas são observadas decorrente da diferença das matrizes.

FIGURA 27 - Espectros de infravermelho das amostras CP1 (a), CP2 (b) e CP3(b).

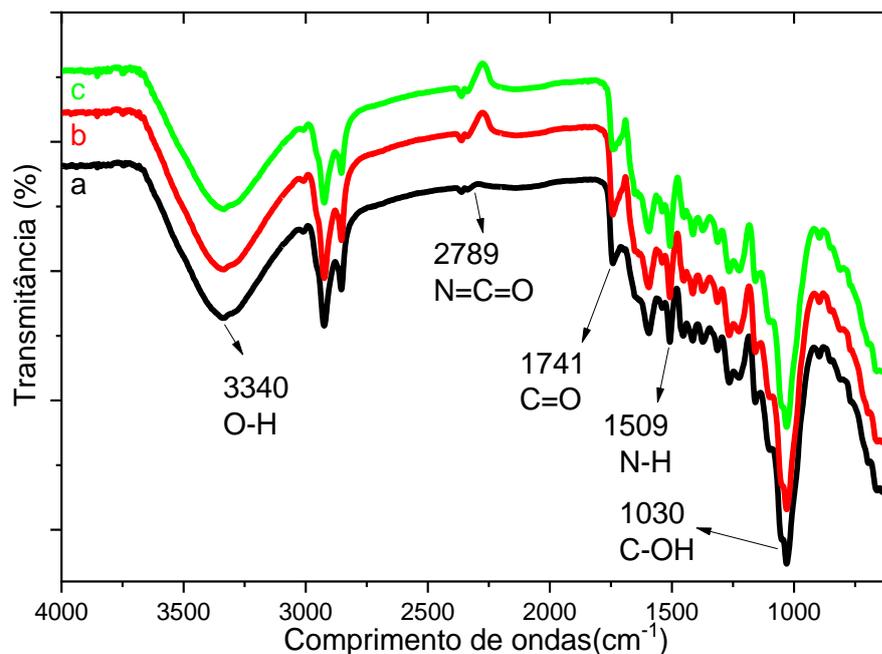


TABELA 15 - Atribuições das principais bandas dos compósitos obtidas por FTIR.

Comprimento de onda (cm⁻¹)	Atribuições
3340	Vibração de estiramento da ligação O-H
2923-2850	Vibração de estiramento C-H e H-C-H em grupos metila e metileno
2789	Vibração de estiramento da ligação N=C=O
1741	Vibração de estiramento do C=O da uretana
1601	Vibração do C=C no grupo aromático
1509	Vibração do N-H da uretana
1030	Vibração de estiramento C-O, C=C e C-C-O da celulose, lignina e hemicelulose

Observa-se estiramento vibracional com pico em 3334 cm⁻¹ referente ao grupo hidroxila encontrado nas fibras lignocelulósicas, como visto na FIGURA 21.

Os picos da região 2923 e 2852 cm⁻¹ relacionam ao estiramento da ligação C-H com a carbonila ^{15,30,59}, observados tanto nos espectros das resinas quanto das fibras, com intensidade similar ao PU.

A banda de absorção na região 2274 cm⁻¹ e 2275 cm⁻¹ para CP2 e CP3, respectivamente, e 2284 cm⁻¹ para CP1 são referentes aos grupos isocianatos presentes no PU ^{15,30,56,87}. Os picos das amostras estão na mesma região e intensidade similares, com pequeno deslocamento para amostra CP1 e redução da intensidade. Nos espectros das amostras CP2 e CP3 indicam a permanência de isocianato residual, mesmo após o processo de cura dos compósitos. Na análise das resinas (FIGURA 14) verifica-se consumo completo do isocianato na proporção do CP2, podendo associar ao processo de mistura da resina com as fibras.

Nas regiões de 1742 cm⁻¹ e 1540 cm⁻¹ encontram-se as bandas referentes aos grupos C=O e N-H formadores do grupo uretana. O grupo C=O também pode surgir do estiramento grupo carbonílicos presente na lignina. A identificação dos picos comprova a formação da poliuretana no compósito.

Nos espectros da FIGURA 27, também são identificados picos referentes os grupos principais das fibras naturais, tais como o estiramento de C-O do grupo acetil da lignina e hemicelulose na região de 1264 cm⁻¹ e estiramento da ligação C-O-C da lignina, hemicelulose e celulose na região de 1029 cm⁻¹.

5.3.2 Análise físico e mecânica dos compósitos

A Tabela 16, lista os resultados das análises físico e mecânicas dos compósitos. Os valores de referências para os ensaios foram adotados de acordo com a norma ABNT NBR 14810 – 2 (Requisitos para painéis não estruturais para uso interno em condições seca).

TABELA 16 - Resultados dos ensaios físico-mecânico dos compósitos

Caracterizações	Amostras			Especificação (mínima)
	CP1	CP2	CP3	
Densidade (Kg/m ³)	772 ± 33	745 ± 52	811 ± 38	-
Absorção de água (%)	92 ± 27	92 ± 61	66 ± 11	-
Inchamento* (%)	34 ± 9 (a)	19 ± 6 (b)	19,425 ± 3 (b)	18
Umidade (%)	13,0 ± 1,4	13,0±1,3	13,7 ± 1,2	4 - 13 %
MOR* (MPa)	7,9 ± 1,1 (a)	14,5 ± 4,0 (b)	13,5 ± 1,5 (b)	11
Espessura (mm)	> 6,0 a 13	> 6,0 a 13	> 6,0 a 13	

(*) **Nota:** Médias seguidas da mesma letra não apresentam variação estatística significativa para o teste de Tukey ($p > 0,05$)

Os valores de densidade média entre os compósitos foram de 770 Kg/m³, para este teste a norma não especifica valores para os compósitos. Estatisticamente, realizando o teste de ANOVA (Análise de Variância) de um fator, levando em consideração a variação de pré-polímero, nota-se que não houve diferença significativa entre os valores de densidade (valor de $p=0,2053 < 0,05/F=1,68$). Bueno¹⁰³ trabalhando com 12 % de resina derivado do óleo de mamona e 88 % da mistura de fibras da casca de coco e bagaço de cana-de-açúcar obteve valores entre 500 a 700 kg/m³. Cryczak¹⁰⁴ trabalhando com 20% de resina bicomponente derivado do óleo de mamona e 80 % de resíduo da casca de arroz obteve o valor médio de 502 kg/m³. Rebelo⁷ trabalhando com os fatores tratamento e resina com fibras de piaçava e poliuretana de mamona também não obteve nível de significância em teste de ANOVA.

O ensaio de absorção por água pelo período de 24 h foi realizado correlacionando ao inchamento de espessura. Nos ensaios realizados houve absorção significativa para todos os compósitos. Este resultado é reflexo da baixa adesão fibra/matriz na região de interface, como será apresentado nas imagens de MEV (Figura 28). Esta característica favorece o alojamento e

acomodação de água nos vazios da matriz, poros e trincas na interface fibra/matriz, bem com absorção de água pelas fibras pouco revestidas pela matriz polimérica.

A amostra CP3 apresentou um valor bem menor que os demais compósitos, cerca de 35 % a menos, indicando que as fibras foram melhor recobertas pela resina e presença de micro vazios em menor quantidade que os demais compósitos. As falhas apresentadas pelo compósito facilitam a acomodação de moléculas de água nos interstícios, elevando a porcentagem de água absorvida durante o ensaio, como visto na Tabela 16 ¹⁰³. O resultado deste teste reflete nos resultados de MOR, o qual depende diretamente da boa adesão das fibras pela matriz.

Quanto aos testes de ANOVA, compósitos não apresentaram diferenças significativas (valor de $p = 0,2417 < 0,05 / F = 1,498$), mostrando que não houve interferência da variação de pré-polímero nesta característica. Outros autores encontram significância no estudo absorção de água. Zau et al ⁵ em avaliação das propriedades física de painéis de resíduo de Cumaru (*Dipteryx Odorata*) e poliuretana de mamona obteve valor de significância em 95 % e graus de correlação de $R^2 = 0,99$, indicando maior absorção de água de amostras com maior quantidade de resíduo. Barbosa ⁶ produzindo compósitos com resíduo de caroço de açai (*Euterpe oleracea*) e resina de poliuretana de mamona nas proporções de 15, 10, 12, 5 % obteve para o período de 24 h o valor de significância de 96 %.

Avaliando os resultados apresentados na TABELA 16 para os ensaios de inchamento de água em 24 h, as amostras CP2 e CP3 apresentaram valores dentro do limite estabelecido pela norma. Analisando estatisticamente os dados nota-se que houve diferença significativa entre as variações de pré-polímero (valor de $p = 3,45 \cdot 10^{-5} < 0,05 / F = 15,4$). Demonstrando assim relação entre a porcentagem de pré-polímero e o teor de inchamento. O teste de Tukey com nível de 95 % de confiança foi aplicado com intuito de verificar quais amostras são distintas, indicando para amostra CP1 diferença entre as outras amostras. O ensaio de absorção é parâmetro para avaliação de parâmetros de prensagem e possíveis alterações de dimensionamento durante o uso do material ³⁰. Rebelo ⁷ em ensaio de inchamento das fibras de piaçava da Amazônia com PU de mamona não obteve valor de significância nas condições estudadas, fibras tratadas 5 e 10 % de NaOH, mas observou inchamento de 8,43 % no compósito com fibra tratada 10% de NaOH e uma resina com razão 1:1 de pré-polímero e polioli em massa.

Segundo a NBR 15316-2 (2015), a faixa desejada para os painéis no ensaio de umidade é de 4 – 13 %, sendo assim os três tipos de variações atenderam as especificações da norma brasileira. Analisando estatisticamente os dados não houve mudança significativa entre as variações de porcentagem de pré-polímero. Sendo o resultado satisfatório para realização dos

ensaios mecânicos, pois o teor de umidade é um dos parâmetros para resistência mecânica dos painéis.

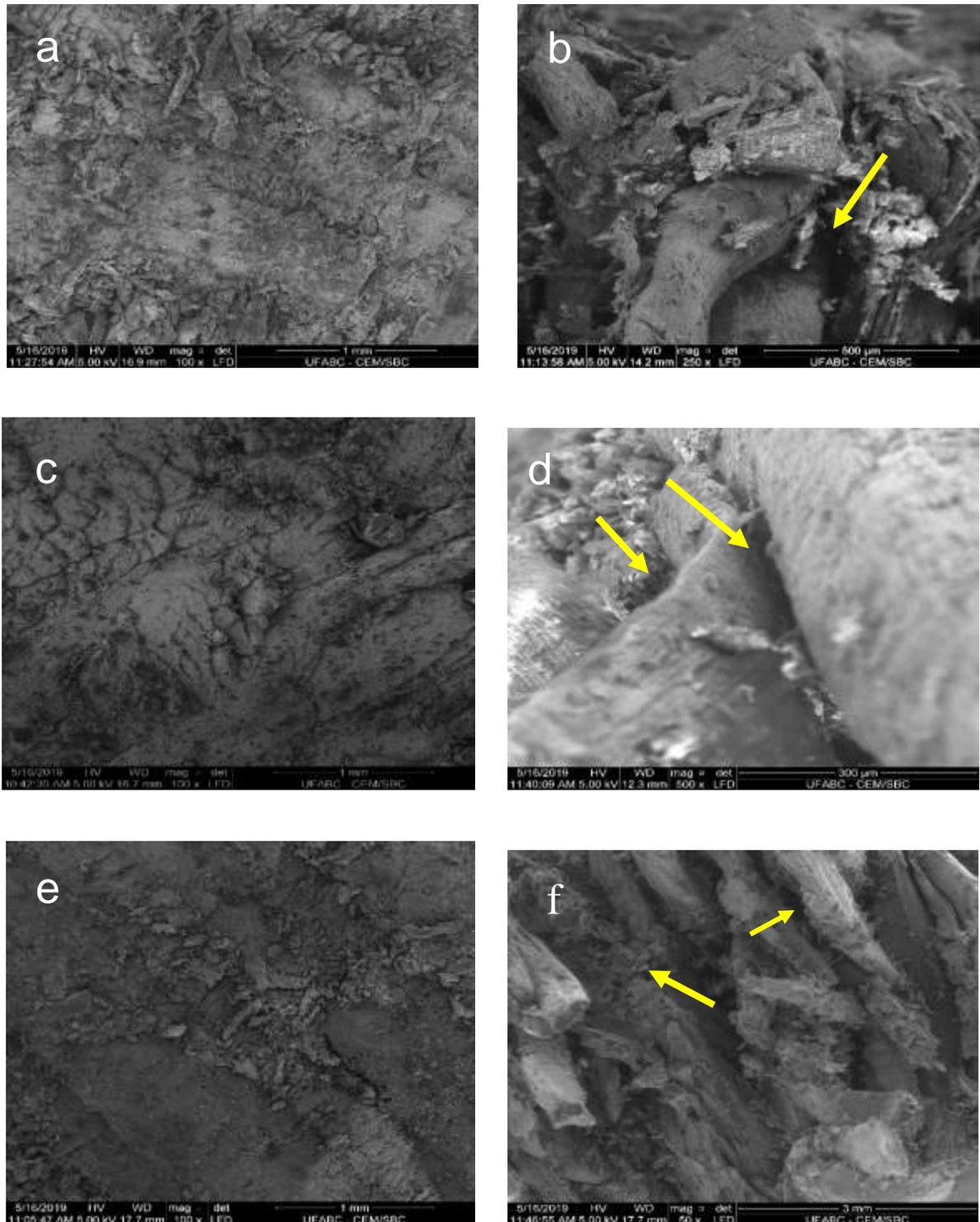
Na pesquisa realizada por Nascimento et al ¹⁰⁵ com partículas de bambu e frações de 10,15 e 20% de resina poliuretana derivado de óleo de mamona os resultados médios encontrados não tiveram diferenças significativas no ensaio de teor de umidade, obtendo os valores de 9,9 %, 9,2 % e 8,8 % para frações 10, 15 e 20 % de resina. Quando comparada com a atual pesquisa, observa-se que ambos se mantem na faixa determinada pela norma, porém na pesquisa citada a tendência de queda do teor de umidade ao aumentar as variações de resina.

Para os resultados de módulo de ruptura (MOR) dos compósitos nota-se que todos os compósitos ficaram dentro do valor especificado pela norma. Analisando estatisticamente os valores apresentam diferenças significativas nas três variações de pré-polímero (valor $p = 5,18 \cdot 10^{-5} < 0,05 / F = 15,31$). O teste de Tukey com nível de 95% de confiança foi aplicado com intuito de verificar quais amostras são distintas, apresentando que as amostras CP2 e CP3 são equivalentes estatisticamente e amostra CP1 apresentar diferença entre as outras amostras. Logo, segundo a norma brasileira os valores obtidos para módulos de resistência no ensaio de flexão estão satisfatórios e confirmando influência do pré-polímero utilizado nas propriedades em geral dos compósitos.

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Compósitos (MEV)

Os compósitos com variações na proporção de pré-polímero foram analisados pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com finalidade de revelar o comportamento físico-mecânico dos compósitos após ensaio de flexão. Os compósitos podem ser afetados por diferentes variáveis, como a interação fibra/matriz, presenças de vazios, espalhamentos de trincas, entre outros e também pode identificar falhas ocasionadas pelo processo de preparo do compósito ^{15,30,56,87}. A FIGURA 28 apresenta as imagens da superfície dos compósitos e da região de fratura pelo ensaio de flexão estática. As imagens da superfície (FIGURA 28a, c, e) mostram que os compósitos apresentam boa acomodação das fibras decorrente do processo de prensagem dos painéis.

FIGURA 28 - Imagens de MEV da superfície da CP1(a), CP2(c) e CP3(e) e região de fratura das amostras de compósitos CP1(b), CP2 (d) e CP3 (f).



Na FIGURA 28 (a) (c) (d) referente a superfície dos compósitos é possível verificar aglomeração das fibras, consequentemente, compactação dos painéis e maior aderência das

fibras lignocelulósicas, sendo este um importante fator para desempenho mecânico e físico do compósito¹⁰⁶. Na região de fratura para o compósito na FIGURA 28(b) sugere regiões de pouca adesão das fibras e matriz, possivelmente decorrente do elevado teor de fibras em relação à quantidade de resina aplicada¹⁰⁷. Verifica-se a presença de vazios (assinalados pelas setas) que podem ser atribuídos a liberação de CO₂ no processo de cura da resina¹⁰⁷ ou umidade presente nas fibras¹⁰⁸. Na FIGURA 28(e), correspondente a superfície do compósito CP3, revela a compactação das fibras na matriz, um indicativo de boa interação entre as fibras e a resina poliuretânica. Diferente disso, as imagens nas Figuras 28b e Figura 28d (regiões de fratura), mostram regiões de descolamento das fibras e conseqüentemente um vazio entre fibra e matriz. É possível visualizar [FIGURA 28 (b) (d)] propagação na região de fratura seguindo a interface fibra/matriz, uma evidencia de descolamento interfacial (assinalados pelas setas)¹⁰⁹.

A propriedade de adesão das fibras na matriz polimérica é decorrente da disponibilidade de grupos funcionais livres presentes tanto nas fibras como na matriz. A baixa adesão ou interação na interface fibra/matriz pode ser um indicativo da pouca disponibilidade de grupos polares disponíveis na matriz, fibras ou ambos os componentes. Neste caso, a grande quantidade de fibras (85 wt. %) em relação a porcentagem de resina polimérica pode ter sido desfavorável ao recobrimento eficiente das fibras pela resina no momento do preparo dos compósitos. Para alcançar um resultado satisfatório, o excesso inicial de resina para o pré-preparo, seguido pela etapa de moldagem favorece tanto no processo de impregnação das fibras quanto na penetração de resinas para o interior destas (molhabilidade das fibras)¹¹⁰. Também durante o processo de cura e pós-cura, o recobrimento eficiente das fibras pela resina melhora as propriedades mecânicas e impermeabilizam estas, evitando o acúmulo de umidade no compósito como todo. As moléculas de água podem se acumular em regiões de vazios ou poros, agindo como um plastificante e prejudicando as propriedades mecânicas do compósito¹¹¹⁻¹¹³.

6. CONCLUSÕES

O estudo da variação da proporção de pré-polímero (PP) no preparo de compósitos com alto teor de fibras estudados neste trabalho, resulta em modificações na estrutura dos compósitos, influenciando principalmente em relação ao módulo de flexão e degradação térmica dos compósitos.

Com relação a caracterização dos materiais precursores (fibras de piaçava, pré-polímero, polioliol e poliuretanas), foi possível observar que nas fibras tratadas houve uma redução nos componentes majoritários, com destaque para a hemicelulose (16,68 % para 11,41 % para valores em massa (g)). Houve aumento do teor de umidade das fibras após o tratamento, possivelmente devido ao aumento da área superficial das fibras e exposição dos grupos polares. As análises térmicas identificaram modificações na estrutura das fibras de piaçava após o tratamento de mercerização, com a intensificação do pico de degradação da lignina.

O pré-polímero e polioliol foram analisados e identificados os grupos funcionais principais e a temperatura de degradação térmica. Sobre o polímero, a variação nas proporções de pré-polímeros, pelas análises de TGA e DSC, mostram o deslocamento dos picos, de acordo que o isocianato está em excesso. As análises de FTIR complementaram a caracterização qualitativa com a banda de ligações uretânicas no polímero. No compósito os espectros de FTIR mostraram características de grupos funcionais presente nas fibras e nas poliuretanas, confirmando a formação do compósito. Nas amostras CP2 e CP3 houve resquício de isocianato. Esperado na amostra CP3 e na amostra CP2 pode ser decorrente do processo de mistura do compósito.

Os resultados de análise térmica dos compósitos mostram que a adição de resina as fibras de piaçava, alteram os picos de decomposição da matriz PU para valores mais baixos dos valores obtidos para as poliuretanas, cerca de 40 a 50 °C, dependendo do evento térmico observado. As imagens de MEV da superfície mostraram que há descolamento de fibras e regiões que possibilitaram a entrada de moléculas de água. As regiões de rompimento decorrente do ensaio de flexão, mostraram que houve boa aglomeração das fibras, propriedade que possivelmente auxiliaram nas propriedades mecânicas de flexão dos compósitos. Algumas imagens de MEV da região de rompimento mostraram a presença de espaços vazios e fibras pouco recobertas, características de fratura frágil no compósito. Os compósitos apresentaram resultados condizentes com as normas as quais possibilita sua aplicação em ambientes secos. Os resultados obtidos permitem uma melhor compreensão sobre a influência do pré-polímero

nas propriedades dos compósitos, indicando a possibilidade de aplicação destes materiais, e podendo ser a base para o desenvolvimento de futuras explorações nesse parâmetro.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar as propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos de PU com fibras de piaçava da Amazônia.
- Avaliar o grau de cura, variação das propriedades mecânicas e viscoelásticas do poliuretano em função do pré-polímero.
- Determinar o grau de reticulação do PU e dos compósitos através das técnicas de DSC.
- Obter compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona com fibras de vidro ou compósito híbrido de PU/fibras de vidro/fibras de piaçava e comparar com as propriedades dos compósitos preparados neste trabalho.
- Testar novos tipos de molde para preparo do compósito.
- Verificar cálculo de densidade com intuito de ajustar adição de poliuretano no compósito.
- Testar novas metodologias de mistura do compósito.

REFERÊNCIAS

1. Megiatto Junior, J. D. FIBRAS DE SISAL: ESTUDO DE PROPRIEDADES E MODIFICAÇÕES QUÍMICAS VISANDO APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ FENÓLICA. (Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006).
2. Cerchiari, A. M. F. Aprimoramento do poliuretano a base de óleo de mamona na manufatura de Madeira Laminada Colada (MLC) de *Cupressus lusitanica* , *Corymbia maculata* e *Hevea brasiliensis* Piracicaba *Corymbia maculata* e *Hevea brasiliensis*. (Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013).
3. Alves, W. F. POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA E POLI (O - METOXIANILINA) E SUA AVALIAÇÃO COMO. (Dissertação (Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista " Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2005).
4. Cardoso, O. R. Preparação de resinas de poliuretana à base de óleo de mamona e dietanolamina. (Dissertação (Mestrado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007).
5. Zau;, M. D. L., Vasconcelos;, R. P. de & Giacon, V. M. Avaliação das Propriedades Química , Física e Mecânica de Painéis Aglomerados Produzidos com Resíduo de Madeira da Amazônia - Cumaru (*Dipteryx Odorata*) e Resina Poliuretana à Base de Óleo de Mamona. **24**, 726–732 (2014).
6. Barbosa, A. de M. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM RESÍDUO DE AÇAÍ PARA MITIGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS COMO ESTRATÉGIAS ECO-ALTERNATIVAS EM HABITAÇÕES NA AMAZÔNIA. (Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2016).
7. Rebelo, V. S. M. EFEITOS DA MERCERIZAÇÃO EM FIBRAS DE PIAÇAVA AMAZÔNICA (*Leopoldinia piassaba*) PARA PRODUÇÃO DE PAINÉIS DE PARTÍCULAS DE MÉDIA DENSIDADE. (Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2016).
8. CHIERICE, G. O. C. N. *O agronegócio da mamona no Brasil*. (2007).
9. Pereira, P. H. L. Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica. (Dissertação (Mestrado em Química

- Análítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010).
10. Trovati, G., Sanches, E. A., Neto, S. C., Mascarenhas, Y. P. & Chierice, G. O. Characterization of Polyurethane Resins by FTIR , TGA , and XRD. 1–6 (2009). doi:10.1002/app
 11. Agarwal, B. D., Broutman, L. J. & Chandrashekhara, K. *Analysis and Performance of Fiber Composites Third Edition. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ* (2006).
 12. Marinucci, G. *Materiais Compósitos poliméricos-Fundamentos e Tecnologia*. (2011).
 13. Pardini, F. L. N. C. *Compósitos Estruturais - Ciência e Tecnologia*. (2006).
 14. Bonelli, C. M. C., Elzubair, A., Suarez, J. C. M. & Mano, E. B. Comportamento Térmico , Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava. **15**, 256–260 (2005).
 15. Merlini, C. ANÁLISE EXPERIMENTAL DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA E FIBRAS DE BANANEIRA. (Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011).
 16. Silva, R. V. Fracture toughness of natural fibers / castor oil polyurethane composites. **66**, 1328–1335 (2006).
 17. PIRES, E. N. EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE EM FIBRAS DE JUTA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI. (Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009).
 18. Rodrigues., J. M. E. Preparação de poliuretana à base de óleo de mamona. (Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005).
 19. Rabello, M. *Aditivação de Polímeros*. (2000).
 20. Ionescu, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. (2005).
 21. Szycher, M. *Szycher'S handbook of PolyurethaneS*. (2013).
 22. DODGE, J. in *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. 258 (2003).
 23. Coelho, B. pinto. Estudo da influência da razão molar [NCO]/[OH] nas propriedades de poliuretanas originadas do óleo de maracujá (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Degener*). (Dissertação(Mestrado em Química) - Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2011).

24. Delfino, C., Monteavaro, L. L., Freitas, L. D. L. & Petzhold, C. L. POLIURETANAS DE ÓLEO DE SOJA OBTIDAS COM DIFERENTES RAZÕES [OH]/[NCO]. in 8º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS 930–931 (2005).
25. Rodrigues, J. D. O. Síntese e caracterização de polímeros obtidos a partir do óleo de mamona (*Ricinus communis* L .). (2016Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2016).
26. Rathika, K. & David, S. B. EFFECT OF INCREASING NCO / OH MOLAR RATIO ON THE CHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ISOCYANATE TERMINATED POLYURETHANE PREPOLYMER DERIVED FROM BIO-MASS. *Green Chem. Technol. Lett.* **2**, 78–82 (2016).
27. Das, S., Pandey, P., Mohanty, S. & Nayak, S. K. Influence of NCO/OH and transesterified castor oil on the structure and properties of polyurethane: Synthesis and characterization. *Mater. Express* **5**, 377–389 (2015).
28. Santos, A. M., Neto, S. C. & Chierice, G. O. Influência da relação NCO / OH no estudo do comportamento térmico do poliuretano derivado de óleo vegetal. *Brazilian J. Therm. Anal.* **3**, 1–4 (2014).
29. RAZERA, I. A. T. Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. (Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006).
30. Protzek, G. R. Obtenção e caracterização de compósito verde de casca de pinhão e poliuretana derivada do óleo de mamona. (Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017).
31. Satyanarayana, K. G., Guimara, J. L. & Wypych, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil . Part I : Source , production , morphology , properties and applications. **38**, 1694–1709 (2007).
32. Bledzki, A. K. & Gassan, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci.* **24**, 221–274 (1999).
33. AQUINO, R. C. M. P. DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE PIAÇAVA DA ESPÉCIE ATTALEA FUNIFERA MART E MATRIZ DE RESINA POLIÉSTER. ((Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2003).
34. Macedo, B. S. D. E. & Protzek, G. R. ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA POR FT-IR DO POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA UTILIZADO

- ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA POR FT-IR DO. (TCC (Engenharia de Materiais), Universidade Tecnológica Federal do Parana, Curitiba, 2013).
35. Santos, F. A. *et al.* Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Quim. Nova* **35**, 1004–1010 (2012).
 36. KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. *Química da Madeira*. (2005).
 37. Fernando de Oliveira. LIGNOPOLIURETANOS: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE SISAL. (Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014).
 38. Alarcon, R. T., Holanda, B. B. C., Oliveira, A. R. De, Magdalena, G. & Bannach, G. Produção e Caracterização de um Novo Polímero Termoplástico a partir do Óleo de Linhaça e Glicerol Seguindo os Princípios da Química Verde. *Rev. Virtual Química* **9**, 163–175 (2016).
 39. Pereira Ramos, L. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Quim. Nova* **26**, 863–871 (2003).
 40. (IBGE)., I. B. D. G. E. E. Produção da extração vegetal e silvicultura. **31**, 54 (2016).
 41. GUIMARÃES, C.A.L.; SILVA, L. A. . *Piaçava da Bahia*. (2012).
 42. Josa, I. O. Piaçabeiros e piaçaba no médio rio Negro (Amazonas – Brasil), socioeconomia da atividade extrativista e ecologia da Leopoldinia piassaba Wallace. (Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) - INPA/UFAM, Manaus, 2008).
 43. MENEZES, P. L. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO POLIMÉRICO REFORÇADO COM RESÍDUOS TÊXTEIS DE TECIDO DE JUTA E MALHA DE POLIÉSTER. (Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018).
 44. Miranda, C. S., Fiuzab, R. P., Carvalhoc, R. F. & José, N. M. EFEITO DOS TRATAMENTOS SUPERFICIAIS NAS PROPRIEDADES DO BAGAÇO DA FIBRA DE PIAÇAVA *Attalea funifera* Martius. *Quím. Nov.* **38**, 161–165 (2015).
 45. Dutra, J. R. JEZRAEL ROSSETTI DUTRA AVALIAÇÃO NUMÉRICA E EXPERIMENTAL DE. (Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2014).
 46. NATASHA ILSE ROTHBUCHER THOMAS. INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS EM FIBRAS DE LICURI NA ADERÊNCIA INTERFACIAL DO COMPÓSITO COM MATRIZ POLIÉSTER. (Dissertação (Engenharia Ambiental

- Urbana)-Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011).
47. D’Almeida, A. L. F. S. Influência de Tratamentos Superficiais no Comportamento Mecânico de Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Lignocelulósicas. (Tese de Doutorado (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007).
 48. Oliveira, H. N. de. Desenvolvimento de compósitos poliméricos para aplicação em deck. (Dissertação de mestrado (Mestrado Profissional em Materiais). Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2013).
 49. Cangemi, J. M. Biodegradação de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona. (Tese (doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006).
 50. Materials, merican S. for T. and. *ASTM D2572 - 97(2010) Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers.* (2010).
 51. American Society for Testing and Materials. *ASTM D4274 - 16 Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of polyols.* (2010).
 52. Marconcini, J. P. saraiva M. M. de F. R. M. *Procedimentos para Análise Lignocelulósica.* (2010).
 53. ABNT, A. B. de N. *ABNT 14810-2: Painéis de partículas de média densidade (parte 2 - requisitos e métodos de ensaio).* 81 (2013).
 54. ABNT - Associação brasileira de normas. *NBR14810-3 - Chapas de madeira aglomerada - Parte 3: Métodos de ensaio.* 81 (2006).
 55. Neivock, M. P. *PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANA DE MAMONA E PARTICULADOS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAIS.* (Tese (Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul,Campo Grande, 2017).
 56. SILVA, Z. F. S. DA. *Processamento e caracterização de compósito de sisal e poliuretano derivado de óleo vegetal.* (Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018).
 57. Delucis, R. de A. *EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE BASE FLORESTAL EM PROPRIEDADES DE BIOESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO.* (Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018).

58. Beltrami, L. V. R., Scienza, L. C. & Zattera, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **24**, 388–394 (2014).
59. Silverstein RM, Webster FX, K. D. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.* (2017).
60. Maicon Santana Pereira. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE CURAUÁ (*Ananas euructifolius*) E POLIURETANO OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus communis*). (TCC (Curso de Engenharia de Energia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015).
61. Palma, J. W. C. Caracterização físico química e otimização de formulações de poliuretano para a indústria elétrica Caracterização físico química e otimização de formulações de poliuretano para a indústria elétrica. (Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017).
62. Carvalho, J. E. de. Caracterização do poliuretano derivado de óleo vegetal para confecção de dispositivo de assistência ventricular . (Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014).
63. Celso, F. OBTENÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE IPNS COMPOSTAS DE POLIURETANO E POLIESTIRENO. (. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola de Engenharia, Universidade Federal Rio Grande Sul, Porto Alegre, 2003).
64. Almeida, E. L. De, Alessandre, G., Goulart, S. & Neto, S. C. Preparação e caracterização de poliuretanos contendo diferentes quantidades de óleo de baru Preparation and characterization of polyurethane with different quantities of baru oil. *Polímeros* **26**, 176–184 (2016).
65. Chattopadhyay, D. K. & Webster, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **34**, 1068–1133 (2009).
66. Li, Y. *et al.* Thermal analysis and crystallization kinetics of polyurethane. *J. Therm. Anal. Calorim.* **135**, 2843–2848 (2019).
67. Ristić, I. S. *et al.* Thermal stability of polyurethane materials based on castor oil as polyol component. *J. Therm. Anal. Calorim.* **111**, 1083–1091 (2013).
68. Malik, M. & Kaur, R. Mechanical and Thermal Properties of Castor Oil–Based Polyurethane Adhesive: Effect of TiO₂ Filler. *Adv. Polym. Technol.* **37**, 24–30 (2018).
69. Canevarolo, S. *Técnicas de caracterização de polímeros.* (2004).

70. Nasrollah, J. & Hossein, G. Intumescent flame retardant polyurethane / reduced graphene oxide composites with improved mechanical , thermal , and barrier properties. *J Mater Sci* **49**, 243–254 (2014).
71. Candelorio, P. D. AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANA DE MAMONA E VIDROS BIOATIVOS DOPADOS, COM E SEM PRATA, COMO MATERIAL PROTÉTICO. (Tese (Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2011).
72. NETA, J. D. J. D. S. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE *Mabea fistulifera* Mart. E SUA UTILIZAÇÃO PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS. (Tese (Doutorado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011).
73. Pereira, M. S. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE CURAUÁ (*Ananas eurctifolius*) E POLIURETANO OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus communis*). (2015).
74. Monteavaro, L. L. Poliuretanas a partir de Polióis de Óleo de Soja. (Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005).
75. Silva, B. B. R. da. Desenvolvimento de Adesivos de Poliuretano a Base de Óleo de Mamona. (Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do sul, Porto Alegre, 2006).
76. Ionashiro, M. *Giolito - Fundamentos de TGA DTA DSC*. (2015).
77. ELIZABETH LUIZA DE ALMEIDA. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE ÓLEO DE BARU (*Dipteryx alata* Vog.). (Dissertação (Ciências de Materiais) - Universidade Federal do Mato Grosso, Barra do Garças, 2015).
78. Mothé, C. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. *Polímeros* **14**, 274–278 (2004).
79. SOARES, M. S. Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel. (2012).
80. Savas, L. A., Deniz, T. K., Tayfun, U. & Dogan, M. Effect of microcapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral. *Polym. Degrad. Stab.* (2017). doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.001

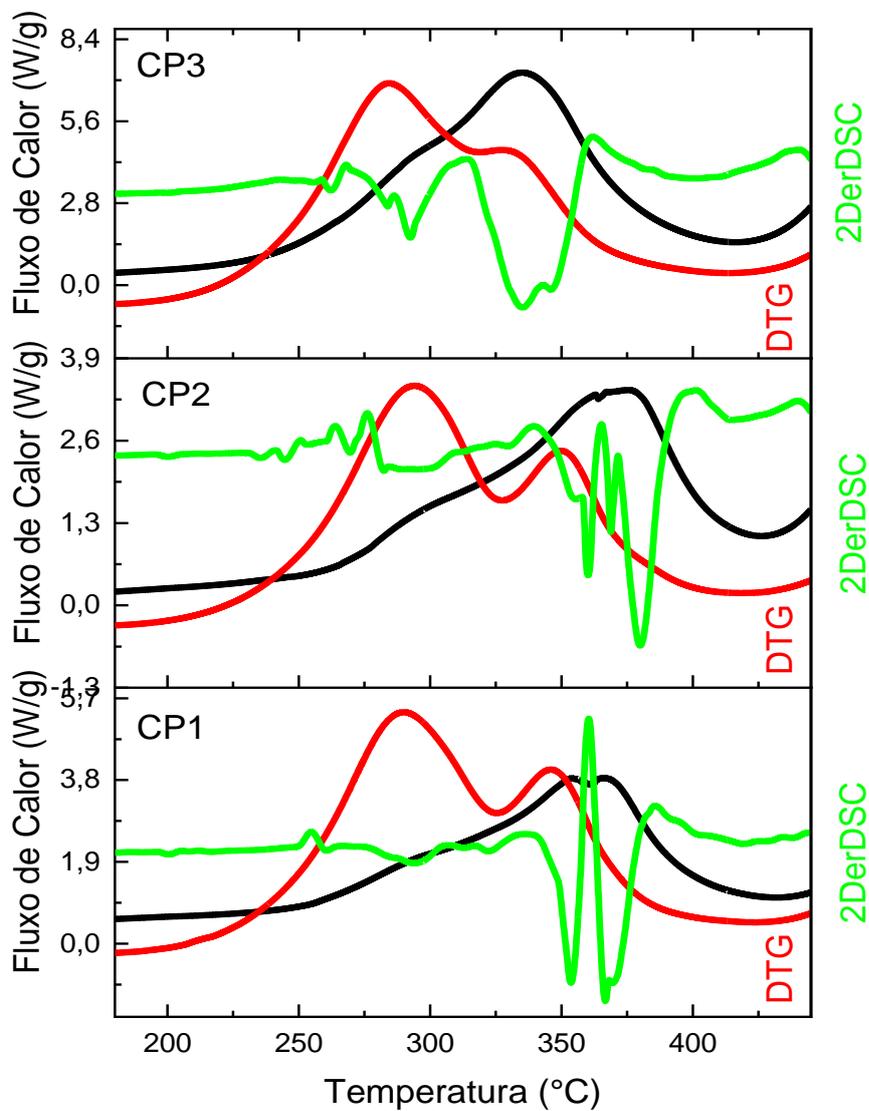
81. Miranda, C. S. *et al.* TRATAMENTO QUÍMICO DO RESÍDUO DE PIAÇAVA PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS. in *19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais* 2984–2991 (2010).
82. Conceição, K. V. da, Jesus, M. S. de, Costa, A. da S. S. & Araujo, A. C. C. de. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA PIAÇAVA DA BAHIA PARA O APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS. in *14º Congresso Nacional de Meio Ambiente* (2017).
83. Symington, M. C., Banks, W. M., West, O. D. & Pethrick, R. A. Tensile testing of cellulose based natural fibers for structural composite applications. *J. Compos. Mater.* **43**, 1083–1108 (2009).
84. TITA, S. P. S. Efeito dos tratamentos de superfície das fibras de bagaço de cana e sisal nas propriedades de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. (Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002).
85. Teli, M. D. & Terega, J. M. Effects of alkalization on the properties of *Ensete ventricosum* plant fibre. *J. Text. Inst.* **5000**, 1–12 (2018).
86. Taylor, P., Kici, A. & Bogacz, E. Review of Natural Fibers . Part I — Vegetable Fibers Review of Natural Fibers . Part I — Vegetable. *J. Nat. Fibers* 37–41 (2012). doi:10.1080/15440478.2012.703370
87. Sanjay, M. R. *et al.* Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *J. Clean. Prod.* **172**, 566–581 (2018).
88. FERRRERO, J. A. . *Curso Básico de Análise Térmica*. (2014).
89. Rebelo, V., Silva, Y. da, Ferreira, S., Toledo Filho, R. & Giacon, V. Effects of mercerization in the chemical and morphological properties of amazon piassava. *Polímeros* **29**, (2019).
90. Ferreira, W. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E ELÉTRICA DE MISTURAS DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA E POLI (O-METOXIANILINA) PARA AVALIAÇÃO NA APLICAÇÃO COMO SENSORES PARA LÍNGUA ELETRÔNICA. (Tese (Doutorado em Ciências - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010).
91. Sacco, A. P. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE LIGNINAS EXTRAÍDAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS. (Tese (Doutorado em Química) - Universidade

- Estadual Paulista, Araraquara, 2008).
92. Quinelato, C. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DA LIGNINA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR DA REGIÃO NOROESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO. (Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista “ Júlio de Mesquita Filho” , São José do Rio Preto”, 2016).
 93. Suarez, M. & Elzubair, A. A Mechanical behavior of recycled polyethylene / piassava fiber composites. *Mater. Sci. Eng.* **557**, 29–35 (2012).
 94. Sathishkumar, T. P., Navaneethkrishnan, P., Shankar, S., Rajasekar, R. & Rajini, N. Characterization of natural fiber and composites - A review. *J. Reinf. Plast. Compos.* **32**, 1457–1476 (2013).
 95. Kabir, M. M. Effects of Chemical Treatments on Hemp Fibre Reinforced Polyester Composites. (PhD (Doctor of Philosophy) - Univesity of Southern Queensland, Queensland, 2012).
 96. Ferre, J. A. C. *Curso Basico de Analisis Termico - Termogravimetría, cinética de reacciones y análisis térmico diferencial.* (2015).
 97. Oliveira, J. C., Miranda, C. S., Carvalho, R. F., José, N. M. & Boaventura, J. S. TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE LICURI PARA SÍNTESE DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS. in *19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais* 3109–3116 (2010).
 98. Silva, H. S. P. da. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro. (Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul ,Porto Alegre, 2010).
 99. Pereira, B. L. C. *et al.* ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA DE Eucalyptus ATRAVÉS DE TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA. *Árvore* **37**, 567–576 (2013).
 100. Bianchi, O., Castel, C. D., Oliveira, R. V. B. De & Bertuoli, P. T. Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira Nonisothermal Degradation of Wood Using Thermogravimetric Measurements. *Polímeros* **20**, 395–400 (2010).
 101. Ray, D., Sarkar, B. K., Basak, R. K. & Rana, A. K. Study of the thermal behavior of alkali-treated jute fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **85**, 2594–2599 (2002).
 102. Monteiro, S. N., Calado, V., Margem, F. M. & Rodriguez, R. J. S. Thermogravimetric stability behavior of less common lignocellulosic fibers - A review. *J. Mater. Res. Technol.* **1**, 189–199 (2012).

103. Bueno, S. B. Chapas de partículas multicamadas com resíduos lignocelulósicos e resina PU de mamona. (Dissertação (Engenharia e Ciências de Materiais), Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015).
104. Cryczak, M. COMPÓSITO SUSTENTÁVEL CASCA DE ARROZ/RESINA DE ÓLEO DE MAMONA DE BAIXA DENSIDADE. (Dissertação (Ciências Ambientais), Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2016).
105. Nascimento, D. C. de O. Análise das propriedades de compósitos de fibras de piaçava e matriz de resina epoxi. (Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)- Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Coytacazes, 2009).
106. Marton, A. CONFECÇÃO E AVALIAÇÃO DE CHAPAS DE MADEIRA AGLOMERADA COM APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE MARCENARIA INDUSTRIAL . Ilha Solteira – SP. (Dissertação (Engenharia Civil), Universidade Estadual de São Paulo “ Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2014).
107. MILANESE, A. C. CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS REFORÇADAS COM FIBRA DE SISAL E DE VIDRO. (Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008).
108. Nascimento, E. M., Nisgoski, S., Magalhães, W. L. E., Neto, S. C. & Azevedo, E. C. Caracterização Física e Térmica de Compósito de Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona Associado com Partículas de Bambu. *Polímeros* **23**, 201–205 (2013).
109. Margem, J. I. ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE MALVA. (Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)- Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Coytacazes, 2013).
110. Silva, C. G. Bagaço de cana de açúcar como reforço de matrizes termorrígidas baseadas em macromoléculas de ligninas. (Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011).
111. Jr, J. D. M., Silva, C. G., Ramires, E. C. & Frollini, E. Thermoset matrix reinforced with sisal fibers : Effect of the cure cycle on the properties of the biobased composite. *Polym. Test.* **28**, 793–800 (2009).
112. Silva, C. G., Benaducci, D. & Frollini, E. Lyocell and cotton fibers as reinforcements for a thermoset polymer. *Bioresour. Technol.* **7**, 78–98 (2011).
113. Aiko, I. *et al.* Treatments of Jute Fibers Aiming at Improvement of Fiber-phenolic Matrix

Adhesion. *Polímeros* **24**, 417–421 (2014).

Apêndice A – Curvas DTG e 2DerDSC dos compósitos



Anexo A – Instruções e Ficha de Segurança para Pré-polímero e Polioli



Plural Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda

Rua Vicente D'Aquino, 60/70 – Jd. Ricetti
13570-060 – São Carlos – SP
(16)3361-2159 pluralquimica@uol.com.br

Sistema de Poliuretano F 0911/E 0921

DESCRIÇÃO DO SISTEMA

LECOPOL F 0911 – Componente A

Derivado vegetal para obtenção de resina de poliuretano.

LECOPOL E 0921 – Componente B

Isocianato aromático para obtenção de resina de poliuretano.

PREPARO DO SISTEMA

- O sistema possui dois componentes, A (polioli) e B (isocianato), que devem ser misturados no momento da utilização.
- **Misture 2 partes, em massa do componente A para 1 parte do componente B;**
- Efetuar primeiro a homogeneização do componente A separado, antes da mistura com o componente B.
- Em seguida proceder à mistura dos componentes A e B nas quantidades necessárias para a aplicação, durante 3-5 minutos.
- Misture quantidades pequenas dos produtos. Preferencialmente o que vai ser utilizada em 15 minutos no máximo.
- Após a mistura do componente B, a reação de polimerização se inicia imediatamente e não cessa.

ESTOCAGEM DOS PRODUTOS

Armazenar em local coberto seco e longe de fontes de calor, nas embalagens originais e intactas. A validade é de 3 (três) meses, desde que esteja adequadamente estocado.

LIMPEZA DE FERRAMENTAS UTILIZADAS NA APLICAÇÃO

Antes da cura, utilizar xilól, acetato de etila, ou a mistura de ambos. Após a cura, somente com limpeza mecânica.

RECOMENDAÇÕES DE SEGURANÇA

- Diluir só com solventes especiais para poliuretanos
- Não aplicar em superfícies úmidas
- Manter as embalagens fechadas, longe de fonte de calor, e fora do alcance de crianças e animais.
- Manter o ambiente ventilado durante aplicação e secagem.
- Utilizar EPIs adequados para a manipulação e aplicação (óculos de segurança, luvas, máscara protetora).
- Em caso de contato com a pele ou olhos, lavar com água em abundância, em caso de ingestão procurar imediatamente um médico informando sobre o tipo de produto ingerido, descrito na ficha técnica dos produtos.

***ATENÇÃO:** As informações e recomendações do fabricante se referem a um produto específico e seu uso adequado, ou seja, o fabricante só responde por elas, desde que usado para o fim a que se destina. Deve ser observada atentamente a forma correta de manuseio, a finalidade do produto e descarte de eventuais resíduos, sob pena de isenção total de responsabilidade do fabricante por danos ou indenizações de qualquer espécie – ART. 12, § 3º, III da Lei 8.078/90."