

Universidade de Brasília - UnB Faculdade UnB Gama - FGA Curso de Engenharia de Energia

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE CURAUÁ (Ananas euructifolius) E POLIURETANO OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE MAMONA (Ricinus communis)

Autor: Maico Santana Pereira Orientadora: Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes

> Brasília, DF 2015

# MAICO SANTANA PEREIRA

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE CURAUÁ (Ananas euructifolius) E POLIURETANO OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus communis*)

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Dra. Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes

Brasília, DF 2015

# CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Santana Pereira, Maico.

Preparação e caracterização de compósitos de fibras de curauá (*Ananas euructifolius*) e poliuretano obtido a partir do óleo de mamona (*Ricinus communis*) /Maico Santana Pereira.

Brasília: UnB, 2015. 57p.: il; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília Faculdade do Gama, Brasília, 2015. Orientação: Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes 1. Compósitos. 2. Poliuretano. 3. Fibra de curauá. I.

Vasconcelos Vieira Lopes, Roseany. II. Doutora.

CDU Classificação



## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE CURAUÁ (Ananas euructifolius) E POLIURETANO OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus communis*)

## Maico Santana Pereira

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (03/12/15) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

eany V.V. Lopes Prof. Dra: Roseany V. Vieira Lopes, UnB/ FGA Orientadora Prof. Dra: Sandra Maria da Luz, UnB/ FGA UnB/FGA legina Sonal Braga Prof. Dra: Patrícia Regina Sobral Braga, UnB/ FGA **UnB/FGA** 

Brasília, DF 2015

A minha Mãe Marivandis Santana, por seu amor e apoio incondicional acreditando sempre no meu sucesso e sendo meu abrigo em todas as tempestades.

#### AGRADECIMENTOS

Nada mais pleno e sincero do que sentimento de gratidão, a todas as pessoas que contribuem para o meu crescimento tanto profissional quanto pessoal, desta forma gostaria de expressar este sentimento em sua plenitude.

Primeiramente a Deus, e aos meus pais pelo dom da vida e por mesmo em tempos de dificuldades, acreditarem no meu potencial e saberem esperar em minha educação, a eles o meu muito obrigado.

À professora Dra. Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, pela orientação, paciência em responder inúmeras dúvidas que surgiram, pelos ensinamentos e momentos de discussão, por ser essa pessoa amigável, espontânea, alegre e sempre disposta a ajudar, o meu muito obrigado.

À professora Dra. Sandra Maria da Luz, pelo fornecimento das fibras do curauá, por contribuir no enriquecimento do trabalho com seu vasto conhecimento e propriedade na área, por sua paciência em responder inúmeras dúvidas que surgiram, pelos ensinamentos e momentos de discussão.

À professora Dra. Maria José Araújo Sales, pela parceria e acolhimento no Laboratório de Polímeros do Instituto de Química da Universidade de Brasília, e por permitir a realização da Análise Dinâmico Mecânica (DMA).

Aos mestrandos e doutorandos do Laboratório de Polímeros do Instituto de Química da Universidade de Brasília, pela paciência e grandes ensinamentos.

À Ana Cristina Mendes, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da EMBRAPA, pela aquisição das micrografias por MEV, pela boa vontade e infindável paciência.

Sinceramente, agradeço a todos que de alguma maneira, colaboraram para a realização desse trabalho. Muito obrigado!

Education is not the learning of facts, but the training of the mind to think. Albert Einstein

#### RESUMO

A procura por novos materiais sustentáveis de engenharia tem se tornado objeto de estudo tanto em âmbito científico quanto industrial. Desta forma, materiais compósitos têm se tornado de especial interesse para indústrias. A automotiva, por exemplo, vem usando compósitos reforçados com fibras naturais, para revestimentos, acabamento e confecção de peças internas dos automóveis. O presente trabalho, portanto, estuda o desenvolvimento de compósitos sustentáveis, preparados em molde aberto pela combinação de fibras de curauá in natura e poliuretano (PU) produzido a partir do óleo de mamona (OM) a razão [NCO]/[OH] = 1,2 nas proporções de 10%, 20% e 30% em massa de poliol. Caracterizou-se o OM por RMN<sup>1</sup>H para um melhor entendimento da estrutura do óleo e para analisar os materiais sintetizados foram utilizadas análises térmicas (TG/DTG), dinâmico mecânica (DMA), microscopia (MEV) e FTIR. O RMN <sup>1</sup>H do OM apresentou dentre outros sinais, a presença de hidrogênios metílicos na região entre 3,55 a 3,69 ppm, confirmando assim a existência dos grupos hidroxila. Os resultados obtidos por TG/DTG dos compósitos mostraram uma estabilidade térmica intermediaria entre a fibra e a matriz polimérica, sendo que o CMP 10 % obteve uma temperatura de degradação superior à do PU, evidenciando assim sua alta estabilidade térmica. As curvas de DMA apresentaram um aumento entre o módulo do armazenamento e a T<sub>g</sub> (temperatura de transição vítrea) dos compósitos em relação ao PU, sendo a fibra a principal responsável por esse resultado. A análise da microestrutura por MEV das amostras permitiu avaliar a adesão matriz/fibra e ainda confirmou a existência de pequenos poros no material, o que era esperado devido ao uso do molde aberto. Finalmente, o FTIR permitiu avaliar a reação de formação do PU e adesão aos compósitos, sendo a reação de formação do uretano confirmada e para os compósitos o aparecimento de bandas características de celulose.

Palavras-chave: Compósito, poliuretano, fibra de curauá.

#### ABSTRACT

Searching for new sustainable engineering materials has become the subject of study for academia and industry. In this way, composite materials play an important role in this scenario, in special for automobile industry, which has using composite materials made from natural fiber in their products such as internal revetments, finalizations and confection of internal pieces. Therefore, this paper study the development of a sustainable composite material fabricated in open mold, the composite was made with curaua fiber in nature and polyurethane (PU) synthesized from castor oil (OM) with ratio [NCO]/[OH] = 1,2 in the proportions of 10%, 20% e 30% in mass of poliol. The OM was analyzed with <sup>1</sup>H MNR to a better understand of the oil structure, the produced materials were characterized by thermals analyses (TGA/DTG), dynamics mechanicals (DMA), spectroscopy (SEM) and FTIR. The <sup>1</sup>H MNR of the OM showed the presence of hydrogens in the regions between 3,55 a 3,69 ppm, confirming the presence of hydroxyl groups. The TGA/DTG results of the composites exposed a thermal stability temperature between the polymer and the fiber, nevertheless the CMP 10% had a degradation temperature higher than the PU, this fact indicates a high thermal stability of the CMP 10%. The DMA graphs exposed a gain between Tg (glass transition) of the composites if compare with the PU, the fiber was the main reason for that result. The SEM confirmed the adhesion between fiber and matrix, in addition to that, the SEM also showed the presence of voids, which were expected because of the fabrication method. Finally, the FTIR elucidated the PU formation and adhesion in the composites and the bands characteristics of cellulose content.

Key-words: Composites, polyurethane, curaua fiber.

# LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- ASTM American Society for Testing and Materials
- cP centipoise
- DMA análise dinâmico mecânica
- DMM distribuição de massa molar
- DTG termogravimetria derivada
- E deformação
- E' módulo de armazenamento
- E" modulo de perda
- FTIR Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
- HDI 1,6-hexametilenodiisocianato
- IOH Índice de Hidroxila
- MM massa molar média
- MDI 4,4-difenilmetanodiisocianato
- MEV microscopia eletrônica de varredura
- MTR modelagem por transferência de resina
- MPa mega pascal (unidade de pressão)
- N Newton
- NaOH hidróxido de sódio
- NCO grupo Isocianato
- OH grupo Hidroxila
- PU's poliuretanos
- ppm partes por milhão
- Tan.  $\delta$  Fator de dissipação ou tangente de perda
- TDI 2,4-toluenodiisocianato
- TG análise termogravimétrica
- $\sigma$  tensão
- RMN ressonância magnética nuclear

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação geral dos materiais de engenharia1
Figura 2. Estrutura química do óleo de rícino ( <i>Ricinus Communis</i> )
Figura 3. Representação genérica da formação do poliuretano
Figura 4. Representação geral de um compósito com fibras não continuas
Figura 5. Esquema reacional entre o OM, o difenilmetano diisocianato e a celulose
mostrando: (a) interação OM+MDI e (b) interação fibra-matriz13
Figura 6. Apresentação esquemática do RMN14
Figura 7. Apresentação esquemática do FTIR15
Figura 8. Apresentação esquemática da análise termogravimétrica (PTME, 2006)17
Figura 9. Apresentação esquemática da análise dinâmico mecânica (MÁS et al.
2002)18
Figura 10. Interpretação gráfica do comportamento visco-elástico19
Figura 11. Apresentação esquemática da microscopia eletrônica de varredura21
Figura 12. Fluxograma esquemático geral por etapas realizadas22
Figura 13. Curvas TG/DTG da fibra de curauá26
Figura 14. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do OM em estudo27
Figura 15. Curvas TG/DTG do OM28
Figura 16. PU, compósito com 10%, 20% e 30% em massa de poliol29
Figura 17. Espectros de FTIR do PU, CMP 10%, CMP 20% e CMP 30%29
Figura 18. Curvas TG (A) e DTG (B) do PU e os CMP 10%, CMP 20%, CMP 30%. 30
Figura 19. Variação do módulo de armazenamento (Log E') em função da temperatura
para: (a) PU e compósitos e (b) compósitos32
Figura 20. Variação da tan. $\delta$ em função da temperatura para o PU e os compósitos
Figura 21. MEV da Fibra do curauá
Figura 22. MEV do PU ampliadas em 35(a), 50(b) e 48(c) vezes
Figura 23. MEV do CMP 10% ampliadas em 50(a) e 100(b) vezes
Figura 24. MEV do CMP 20% ampliadas em 100(a), 200(b) e 20(c) vezes
Figura 25. MEV do CMP 30% ampliadas em 100(a), 50(b), 300(c) e 100(d) vezes37

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas propriedades físico-químicas do óleo de mamona         5.
Tabela 2. Propriedades físico-químicas da fibra do curauá in natura6
Tabela 3. Propriedades mecânicas dos compósitos do poliuretano provenientes do
óleo de mamona e fibras de curauá12
Tabela 4. Atribuições das principais vibrações no FTIR dos PU's e seus compósitos.
16
Tabela 5. Composição em massa dos materiais23
Tabela 6. Teor de Umidade das Fibras26
Tabela 7. Temperatura dos eventos térmicos obtidos por TG/DTG31
Tabela 8. Temperatura de transição vítrea (Tg) do PU, CMP 10%, 20% e 30% 33

AGR		.vi
RES	UMO	/iii
ABS		.ix
LISI	A DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS	X
	A DE FIGURAS	.XI
		XII 
20IN		111
1.		ו ר
		. 2
	1.2 UDJETIVUS	.ა ი
	1.2.1 Objetivo geral	.ა ი
2		.3
Ζ.		4
		.4
		.5
		. /
	2.3.1 Poliuretanos sintetizados a partir de oleos vegetais	.8
	2.4 COMPOSITOS	.9
	2.4.1 Processamento de compósitos	10
	2.4.2 Compósitos de políuretano como matriz polimérica	11
	2.4.3. Interação fibra matriz	13
	2.5. CARACTERIZAÇÃO DO OLEO DE MAMONA, FIBRA, PU E COMPOSITO - ANÁLISES PRINCIPAIS	)S 13
	2.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup> H)	14
	2.5.2 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	15
	2.5.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)	17
	2.5.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)	18
	2.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	20
3.	EXPERIMENTAL	22
	3.1. PREPARAÇÃO DA FIBRA	22
	3.2. PREPARAÇÃO DO PU E COMPÓSITOS (CMP 10%, CMP 20% E CMP 30%	%)
	34 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	23 23
	3.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup> H)	20
	3 4 2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Equrier (FTIR)	24
	3 4 3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)	24 24
	344 Análise dinâmico mecânica (DMA)	24 24
	3.4.5 Microsconia eletrônica de varredura (MEV)	27 25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25 25
т.	4 1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE CURALIÁ	25
	4 1 1 Teor de umidade da fibra	25
	1 1 2 Análise termogravimétrica (TG/DTG) da fibra de curavá	20
	4.2. CARACTERIZAÇÃO DO OM	27
	4 2 1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup> H)	_1 27
	A > 2 Análise termodravimétrica (TG/DTG)	-1 28
	$\pi$ .2.2 Διαίδε τεπιογιανιπετιώα (ΤΟ/DTO)	20 20
	4.3.1 Espectroscopia no infravormelho com transformada do Equitor (ETIP)	20 20
	4.3.1 Especiroscopia no initavennemo com italisiornaua de Fourier (FTIR)	29 20
		30

# SUMÁRIO

4.3.3 Análise dinâmico mecânica (DMA)	
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	
5. CONCLUSÃO	
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

# 1. INTRODUÇÃO

O grande desafio para o mundo globalizado é o seu desenvolvimento de forma sustentável, uma vez que o uso desenfreado de matérias primas, em especial o petróleo, ao longo da história humana pós-revolução industrial, desencadeou o exacerbado uso deste recurso natural, bem como o acúmulo residual de seus produtos pela falta de gerenciamento, levando assim a uma busca por novos materiais e processos sustentáveis (MEDINA *et al.*, 2006).

O processo de fabricação de materiais poliméricos tem como principal matéria prima o petróleo, seu uso expressivo e mal gerenciado vem sendo amplamente questionado por razões ambientais, tais como poluição e acúmulo na natureza, uma vez que produtos oriundos do petróleo passam por longos períodos de tempo para serem decompostos (DIAMOND, 2005). Desta forma, a utilização dos óleos vegetais, como matéria-prima renovável, pode representar, portanto, uma das possíveis soluções para este problema, pois justifica a busca por novos processos e produtos alternativos ao uso do petróleo.

Devido às suas propriedades, os óleos vegetais podem substituir o petróleo como matéria prima principal em grande parte dos processos poliméricos, estes óleos apresentam grande variedade, larga disponibilidade, baixo custo, facilidade de processamento, baixa toxicidade, além de serem recursos naturais renováveis. Sendo assim torna-se atrativa o uso de tais materiais para a síntese de polímeros que servem de base para a produção de novos materiais (O'BRIEN, 2004).

Materiais sustentáveis de engenharia fazem-se necessários, portanto, no presente cenário energético mundial, tais materiais podem surgir das mais diversas fontes e possuir diversas classificações. No entanto, estes podem ser classificados de uma forma geral como metálicos, poliméricos e cerâmicos (SMITH *et al.*, 2013), conforme apresentado na Figura 1.



Figura 1. Classificação geral dos materiais de engenharia.

Compósitos são de especial interesse, pois consistem de uma junção de dois ou mais materiais permitindo assim uma escolha preferencial de propriedades especificas, propriedades as quais estes materiais separadamente não apresentam ou apresentam em baixo valor (ZAH *et al.*, 2007). Portanto, esta escolha faz com que o compósito desempenhe um importante papel na indústria e se torne objeto de estudo para o presente trabalho.

#### 1.1 JUSTIFICATIVA

Atualmente há uma crescente busca por novos materiais e processos sustentáveis, desta forma a obtenção de poliuretanos a partir de óleos vegetais de culturas como soja, palma, batata, mamona, linhaça e pequi tornam-se bastante atrativas, bem como o desenvolvimento de técnicas para o aumento do potencial energético destas matérias primas que são provenientes da fauna e flora brasileira e ainda tendo como resultado o desenvolvimento local e regional do país (CAMPANELLA *et al.*, 2009, TANAKA *et al.*, 2008, DAVID *et al.*, 2009, MOSIEWICKI *et al.*, 2009, LOPES, 2010).

A síntese de poliuretano a partir de óleos vegetais é uma técnica bem estabelecida e bastante promissora, pois há uma tendência desses materiais assemelharem-se àqueles provenientes de processos petroquímicos (LOPES, 2010).

No contexto nacional, muitos centros de pesquisa utilizam fibras provenientes de culturas abundantes da flora brasileira bem como seus resíduos, a exemplo das fibras de coco, curauá e bagaço de cana de açúcar, como uma forma de reutilizar e associar estes materiais às matrizes poliméricas, no desenvolvimento de compósitos sustentáveis de engenharia, na tentativa de substituí-los aos materiais derivados de fontes não renováveis (LUZ, 2004).

O presente trabalho, portanto, aborda o desenvolvimento de compósitos utilizando o poliuretano (PU), obtido a partir do óleo de mamona, combinado com a fibra do curauá. Essa temática mostra-se bastante promissora, pois compõe dois tipos de matérias primas sustentáveis (óleo de mamona e fibra do curauá) em um novo material, para agregar valor econômico, socioambiental e, possivelmente industrial.

## **1.2 OBJETIVOS**

## 1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo a preparação e caracterização de compósitos tendo como matriz polimérica o poliuretano proveniente do óleo de mamona comercial (*RIcinus communis*) e como material de reforço a fibra do curauá (*Ananas eructifolius*).

## 1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterização do óleo de mamona por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e ressonância magnética nuclear (<sup>1</sup>H RMN).
- Caracterização da fibra do curauá por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Preparação e caracterização do poliuretano por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise dinâmico mecânica (DMA), MEV e FTIR.
- Preparação dos compósitos com 10%, 20% e 30% em massa de poliol e caracterização por TG/DTG, DMA, MEV e FTIR.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 2.1 ÓLEO DE MAMONA

O óleo de mamona ou óleo de rícino é um óleo vegetal obtido a partir da semente da mamoneira (*Ricinus Communis*) que é uma cultura muito rica nas regiões nordeste e norte do Brasil, isto devido sua melhor adaptabilidade a regiões tropicais e subtropicais. Sua aplicação industrial é notória, usado principalmente na síntese de cosméticos, tintas, lubrificantes e polímeros, podendo até substituir o petróleo na síntese de diversos produtos de matrizes poliméricas tendo, porém a vantagem de ser um óleo não tóxico e biodegradável (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2001).

A Figura 2 apresenta a estrutura química do óleo de mamona. E, como a maioria dos triglicerídeos é composto por três moléculas de ácidos graxos unidos a uma molécula de glicerol. Dentre os ácidos graxos que o compõem, destaca-se o ácido ricinoléico, que está presente em grande proporção, pois apresenta em sua estrutura, grupos hidroxila no décimo segundo carbono, que em função das diferentes proporções costuma-se chamar "poliol", conferindo ao óleo características peculiares de especial interesse em aplicações poliméricas (LIU, 1997).

O óleo de mamona possui coloração amarelo claro e é solúvel na maior parte dos solventes orgânicos com exceção de hidrocarbonetos alifáticos. Também possui boa estabilidade e compatibilidade com muitas resinas e borrachas, por isso é muito utilizado na produção de tintas de impressão, adesivos, lubrificantes dentre outros (ITOH, 2015).



Figura 2. Estrutura química do óleo de rícino (Ricinus Communis).

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas do óleo de mamona usados em aplicações industriais pela indústria ITOH OIL CHEMICALS CO. Essa, por sua vez, vem desenvolvendo aplicações do óleo de mamona em combustível de aviação devido seu elevado ponto de ebulição. As propriedades físico-químicas deste óleo também o fazem de grande interesse para a indústria automobilística (ITOH, 2015).

Outra importante propriedade apresentada na Tabela 1 é o índice de hidroxila que varia entre 150 – 170 (mg KOH /g). Esta faixa é intrínseca de cada óleo variando de acordo com solo, colheita e seu processamento, por esta razão é comum o fabricante fornecer uma faixa de valores possíveis para o índice de hidroxila.

MOSIEWCKI *et al.*, (2009) determinou o índice de hidroxila do óleo de mamona comercial da empresa PARAFARM Argentina, sendo este valor igual a 169,3 (mg KOH /g). Este índice representa a quantidade de grupos OH (poliol) que estão presentes no óleo por grama.

Tabela 1. Algumas	propriedades	físico-químicas de	o óleo de mamona	(ITOH, 2015).
-------------------	--------------	--------------------	------------------	---------------

Propriedades Físico-químicas	Óleo de Mamona Industrial
Índice de iodo (g l2/100g)	83 – 89
Acidez (mg KOH /g)	Máx. 4.0
Viscosidade (cP) a 25 °C	680
Índice de Hidroxila (mg KOH /g)	150 -170

## 2.2 FIBRAS DO CURAUÁ

Curauá (*Ananas eructifolius*) da família das bromélias é uma planta ordinária da Amazônia. Sua fibra vem sendo utilizada desde o período pré-colombiano pelos indígenas por suas propriedades de resistência e maleabilidade. Esta fibra pertence à subclasse das monocotiledôneas cuja fibra provém das folhas (LEÃO, 2012).

Recentemente, vem sendo utilizada na indústria automobilística em substituição às fibras sintéticas para produção de bancos e revestimentos internos, não sendo muito utilizadas em revestimentos externos, uma vez que estas aplicações são mais complexas, tendo em vista que seus componentes devem resistir a extremas

condições de trabalho, como chuva e sol, além de impactos mecânicos (tecnicamente chamado de '*clipping*') (ZAH *et al.*, 2007 e ORNAGHI *et al.*, 2012).

A fibra do curauá apresenta melhor resistência à tração do que as fibras de sisal e juta e essa quando comparada com a fibra de vidro apresenta melhor flexibilidade, dureza e resistência a impacto, além de seu uso promover baixa abrasividade e consumo de energia no processamento (BELTRAMI *et al.*, 2014).

Devido suas propriedades de resistência mecânica, rigidez e densidade, a fibra do curauá pode ser utilizada como reforço de materiais plásticos. A composição da fibra também está diretamente relacionada com a qualidade do compósito (KUMAR *et al.*, 2011).

A fibra do curauá, assim como toda fibra natural é composta por hemicelulose, celulose e lignina e também apresenta pequenas quantidades de pectina, sais orgânicos e elementos nitrogenados. Por meio dessas propriedades físico-químicas pode-se entender o comportamento das fibras e determinar suas apropriadas aplicações (LEÃO, 2012).

A Tabela 2 apresenta a composição química da fibra do curauá *in natura*, que é importante na produção de compósitos. De acordo com VASCO (2014), as fibras com alta porcentagem de celulose resultam em compósitos com propriedades mecânicas melhores, em função das ligações formadas entre a celulose e a matriz polimérica.

Fibra do curauá <i>in</i> <i>natura</i>	(CASTRO <i>et al.,</i> 2015)	(CORRÊA et al., 2010)	(SILVA <i>et</i> <i>al</i> ., 2008)	(BELTRAMI <i>et al</i> ., 2014)
Hemicelulose (%)	28-32	17,5-19,1	9,9	10
Celulose (%)	58-68	69,5-70,9	70,7-73,6	73
Lignina (%)	4-6	9,1-9,5	7,5-11,11	9

 Tabela 2. Propriedades físico-químicas da fibra do curauá in natura.

Desta forma, ao se estudar fibras naturais, em um contexto de aplicações em compósitos, procura-se otimizar a quantidade de celulose presente na fibra. Alguns tratamentos podem ser empregados para aumentar essa otimização, como a lavagem da fibra com água destilada, lavagem da fibra com água quente e banho em hidróxido de sódio (NaOH), por exemplo. Estes tratamentos têm como resultado um aumento

da superfície de contato entre fibra matriz, retirando impurezas da fibra e reduzindo a quantidade de lignina (LEÃO, 2012).

Entre as vantagens de utilizar estes reforços celulósicos encontra-se a biodegradabilidade, alta resistência à tração, baixa densidade, baixa abrasividade e o baixo custo (WOOL & SUN, 2005).

#### 2.3 POLIURETANO

Descoberto inicialmente por WURTZ, em 1849, o uretano é obtido através da reação química exotérmica entre um grupo isocianato (NCO) e um grupo hidroxila (OH) como exemplificado na Figura 3 (SAUNDERS *et al.*, 1962).



Figura 3. Representação genérica da formação do poliuretano (FERNANDES, 2008).

Os grupos uretanos vêm, desde então, sendo estudados e técnicas para sua obtenção aprimoradas, tendo culminado na década de 70 com seu expressivo uso na indústria automobilística, resultando na descoberta do poliuretano (PU) que por sua vez é obtido através da reação de poliadição entre o grupo isocianato e um álcool polifuncional (poliol) (EAVES, 2004).

Os PU's podem ser divididos em dois grandes grupos as espumas flexíveis usadas amplamente em revestimentos e estofados e as espumas rígidas mais utilizadas como isolante térmico para refrigeradores e em setores da construção civil (JANIK, 2014).

Os isocianatos usados na síntese do poliuretano podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos sendo que a maior parte dos isocianatos usados na indústria são derivados dos isômeros do tolueno diisocianato (TDI) e isômeros do difenilmetano diisocianato (MDI). Isto devido seu baixo custo e maior reatividade quando comparados com isocianatos alifáticos (VILAR, 1998).

Os poliois são álcoois polifuncionais que contém grupos hidroxilas nas mais diferentes proporções, massas moleculares, funcionalidade e natureza química. Desta forma, existe uma grande variedade de poliois que são utilizados na síntese do poliuretano, sendo os mais comuns encontrados em poliésteres hidroxilados. No entanto, é possível a obtenção do poliol a partir de óleos vegetais com grupos hidroxilas (LOPES, 2010).

Existem diversos trabalhos na literatura que sintetizaram poliuretanos utilizando como base óleos vegetais, a exemplo do óleo de soja (CAMPANELLA *et al.*, 2009), óleo de palma (TANAKA *et al.*, 2008), óleo de batata (DAVID *et al.*, 2009) e óleo de mamona (MOSIEWICKI *et al.*, 2009).

#### 2.3.1 Poliuretanos sintetizados a partir de óleos vegetais

Um parâmetro importante a ser determinado na preparação de poliuretanos e a razão isocianato e poliol. Há inúmeros trabalhos na literatura que tratam da obtenção de poliuretanos, relacionando as proporções desses dois reagentes para encontrar a que apresente melhor resultado (CAMPANELLA *et al.*, 2009, TANAKA *et al.*, 2008, DAVID *et al.*, 2009).

MEDINA *et al.*, (2006) sintetizaram poliuretano a partir do óleo de mamona. Este foi epoxidado com ácido peracético e ácido sulfúrico (98%) como catalisador. A hidroxilação do epóxido foi feita com água e ácido sulfúrico. A obtenção do poliuretano se deu por meio da reação dos poliois com MDI e TDI. A formulação do PU consistiu ainda da adição de 0,5 g do catalisador dilaurato de dibutil estanho, 2 g de surfactante e 30 g de reticulado para as razões em peso de [NCO]/[OH] de 1,0 e 1,2.

Os resultados da caracterização dos poliois se deram com baixo índice de conversão devido à baixa concentração de ácidos graxos insaturados e poliinsaturados. Porém este apresentou excelentes propriedades em termos de estrutura. Foi observado ainda que a densidade do poliuretano foi maior, quando foram utilizadas razões de [NCO]/[OH] de 1,2. Esse efeito está diretamente relacionado à estrutura e formação do polímero, pois havendo um maior espaçamento entre as moléculas, ocorrerão variações de densidade, que terá um impacto direto na qualidade do PU obtido (MEDINA *et al.,* 2006).

SEPTEVANI *et al.*, (2015) sintetizaram poliuretanos a partir do óleo modificado de palma, com um índice de hidroxila 301 mg KOH/g e comparou estes com

poliuretanos sintetizados a partir do poliol comercial de base petroquímica com índice de hidroxila 456 mg KOH/g. A obtenção do poliuretano se deu por meio da preparação de blendas de poliois em proporções de 0% a 70% em porcentagem de poliol, reagindo com MDI em razões [NCO]/[OH] de 1,2, catalizador de dimetilciclohexilamina (DMCHA) e água como agente de agitação. A reação ocorreu em meio pré-aquecido a 50°C utilizando moldes de alumínio e um período de cura de 24 h. Ambos os materiais foram então avaliados usando FTIR, MEV, TG/DTG e teste de compressão.

Os resultados apresentaram um melhor desempenho em termos das propriedades mecânicas bem como da estabilidade térmica e dimensional de compósitos preparados com 30% de óleo modificado de palma do que os preparados com 100% de poliol comercial de base petroquímica (SEPTEVANI *et al.*, 2015)

#### 2.4 COMPÓSITOS

Compósitos são formados por duas ou mais fases; uma fase continua denominada matriz e outra fase mais rígida e resistente denominada material de reforço que pode ser continuo ou descontinuo. Um exemplo esquemático para elucidação do modelo descontínuo de dispersão de fibras está apresentado na Figura 4.



**Figura 4**. Representação geral de um compósito com fibras não continuas (JESUS, 2014).

Desta forma, um material compósito tende a melhorar, principalmente, o seu desempenho mecânico quando comparado à sua matriz polimérica permitindo assim seu uso em aplicações em que somente a matriz falharia. Portanto, as propriedades

dos compósitos formados dependem das propriedades da matriz e do material de reforço (MOURA, 2014).

Os compósitos podem apresentar matrizes metálicas, cerâmicas ou poliméricas, sendo matrizes poliméricas bastante interessantes devido a sua alta rigidez e baixa densidade, além de grande disponibilidade na natureza, pois polímeros podem ser sintetizados a partir de recursos renováveis, como os óleos vegetais ou ainda pode-se utilizar resíduos poliméricos industriais que muitas vezes são descartados ou não utilizados. A principal desvantagem, porém, é que muitos destes polímeros sofrem degradação na presença de luz (CASTRO *et al.*, 2015).

Os materiais de reforço podem ser sintéticos como exemplo, a fibra de vidro e carbono ou naturais, como a fibra de coco, curauá e juta, apresentando as vantagens de serem biodegradáveis, com baixo custo, baixa abrasividade, baixo consumo de energia na preparação e além de estarem disponível em grandes quantidades na natureza. As desvantagens das fibras naturais são que estas apresentam elevada absorção de umidade e baixa temperatura de decomposição (LEÃO, 2012).

#### 2.4.1 Processamento de compósitos

O processo de fabricação é um dos estágios mais importantes em materiais compósitos. Muitos métodos de fabricação estão disponíveis, levando-se em conta sua aplicação especifica o que impactará consequentemente no método escolhido. Os mais comuns são fabricação por extrusão, enrolamento filamentar, modelagem por transferência de resina (MTR) e molde aberto (DANIEL & ISHAI, 1994).

Alguns compósitos estruturados podem passar ainda por uma etapa intermediaria após sua fabricação chamada de cura, esta etapa está presente em praticamente todos os compósitos fabricados por MTR (DANIEL & ISHAI, 1994).

Entre as desvantagens do processo de fabricação por molde aberto encontrase o trabalho manual, o que limita a automação e a padronização do processo, gerando por consequência, a necessidade de um rigoroso controle de qualidade. No entanto é o processo mais utilizado devido seu baixo custo ferramental e de investimento (WOOL & SUN, 2005).

Molde aberto consiste em mecanismo de agregação da matriz às fibras que geralmente ocorre mecanicamente e, logo após isso, o compósito é colocado em seus respectivos moldes para que possam passar pelo estágio final de cura. Não se aplica

assim nenhuma carga de compressão no material, o que por consequência tem um impacto direto no desempenho mecânico do material, isto devido ao alto índice de vazio ou bolhas que pode surgir entre o compósito formado e o molde (MASON, 2008).

O método de MTR, em contraste, é um processo de fabricação que apresenta um melhor desempenho mecânico do compósito se comparado com a modelagem manual, visto que este garante uma diminuição da formação de bolhas em regiões internas do compósito tendo apenas como desvantagem a geometria, já que o tamanho da peça se limita ao tamanho da prensa ao qual o material é fabricado (PARDINI *et al.,* 2009).

#### 2.4.2 Compósitos de poliuretano como matriz polimérica

MOTHÉ & ARAUJO (2004) desenvolveram compósitos com fribra de curauá e poliuretano proveniente do óleo de mamona. Estes autores utilizaram poliéster (Elastollan 1185A10) e óleo de mamona Abaisa, MDI Huntsman para sintese do poliuretano e fribras do curauá proveniente da Faculdade de Ciencias Naturais da UNESP – SP.

O poliuretano foi obtido por mistura do óleo de mamona com 4,4 diisocianato de difenilmetano (MDI) na razão de 1,2. As fibras do curauá foram secas em estufa a 60 °C por 24 h e então moidas em moinho SEIBT com faixa de comprimento 6 a 20 mm. O compósito foi então obtido utilizando mistura por fusão em um Haake tipo Rheomix 600 a velocidade de 60 rpm por 15 minutos a 100 ° C (MOTHÉ & ARAUJO, 2004).

Os ensaios de tração foram realizados em dinamômetro INSTRON com velocidades de separação de garras de 100 mm/min e separação entre garras de 22,9 mm (MOTHÉ & ARAUJO, 2004).

Os principais resultados estão apresentados na Tabela 3, que compara as diferentes composições em massa de poliuretano obtendo maior resistência a tração. Observou-se uma melhor performance para o compósito com 5% de fibra que apresentou a maior resistência a tração (14,7 MPa) (MOTHÉ & ARAUJO, 2004).

Compósito	PU (100%)	CMP (5%)	CMP (10%)	CMP (20%)
Deformação na Ruptura (%)	588	362	153,1	28,1
Resistência a tração (MPa)	24,2	14,7	9,1	12,1

**Tabela 3**. Propriedades mecânicas dos compósitos do poliuretano provenientes do óleo de mamona e fibras de curauá (MOTHÉ & ARAUJO, 2004).

MOSEIWICKI *et al.*, (2009) obtiveram compósitos com pinheiro argentino moido e poliuretano proveniente do óleo modificado da mamona. Os compósitos foram obtidos pela mistura simultanea da fibra, óleo modificado da mamona e 4,4 diisocianato de difenilmetano (MDI) na razão de 1,15. O material de reforço foi previamente seco a vacuo por 2 h a 70 °C e posteriomente moido. O compósito foi então obtido por agitação mecânica a temperatura ambiente por 3 minutos. Tambem obtiveram-se compositos utilizando poliois comercais.

A condutividade térmica do compósito obtido do óleo modificado da mamona apresentou uma menor condutividade térmica (0,2 mW / m °C) quando comparado com o compósito obtido do poliol comercial. A condutividade térmica também aumenta quando se aumenta a fibra presente na estrutura, observa-se uma variação de 1,2 mW /m °C entre amostras sem fibra e o compósito com 15% de fibra em massa (MOSIEWICKI *et al.*, 2009).

Uma comparação entre TG do compósito obtido pelo poliol comercial e o do óleo de mamona modificado mostrou que a taxa de degradação térmica é mais lenta para o compósito natural devido a estrutura química heterogênea do poliol. A degradação térmica do óleo de mamona ocorreu em três estágios e observou-se uma quantidade de resíduos em ambos os compósitos de aproximadamente 39 % em relação à massa inicial (MOSIEWICKI *et al.*, 2009).

Em uma temperatura acima de 350 °C em ambos os sistemas compósitos de 15 % apresentaram uma quantidade de massa residual maior do que aqueles que não apresentavam fibras, isto devido a presença de liginina na reação, facilitando a formação de ligações covalentes entre o MDI e os grupos hidroxila da fibra o que segundo os autores explica uma maior estabilidade térmica para compósitos com 15% de fibra (MOSIEWICKI *et al.,* 2009).

#### 2.4.3. Interação fibra matriz

PINTO *et al.,* (2007); MOSIEWICKI *et al.,* (2009); WOOL & SUN (2005), discutiram em seus trabalhos as possíveis interações entre o óleo de rícino (OM), difenilmetano diisocianato (MDI) e a fibra, ou seja, em meio reacional ocorrem as reações entre MDI e grupos OH do OM, bem como, reações entre o MDI e os grupos OH da fibra. Tais propostas de ligações estão apresentadas na Figura 5, como esquema reacional entre o OM, MDI e a fibra.



Figura 5. Esquema reacional entre o OM, o difenilmetano diisocianato e a celulose, mostrando: (a) interação OM+MDI e (b) interação fibra-matriz

2.5. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA, FIBRA, PU E COMPÓSITOS -ANÁLISES PRINCIPAIS

As principais análises utilizadas na caracterização de compósitos foram apresentadas a seguir com objetivo principal da determinação da sua estabilidade

térmica e predição de seu comportamento em sua região de trabalho. Estas análises podem ser feitas em escala micromecânica, macro mecânica e estrutural (WOOL & SUN, 2005).

Materiais orgânicos, incluindo as fibras naturais e polímeros apresentam degradação de suas propriedades físicas e mecânicas a elevadas temperaturas e ao sofrerem compressibilidade. Desta forma análises térmicas e mecânicas são bastante utilizadas para determinação da estabilidade térmica do material. Técnicas que investigam maior esforço do compósito são utilizadas para o conhecimento do comportamento do mesmo em sua região de trabalho (AZEVEDO, 2009).

#### 2.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H)

A ressonância magnética nuclear é uma técnica bastante utilizada para determinação da estrutura de moléculas orgânicas. A Figura 6 apresenta o diagrama esquemático onde se tem por princípio a análise do núcleo dos átomos e seu comportamento na presença de campos magnéticos, uma vez que na ausência do campo magnético os *spins* nucleares são orientados randomicamente. Essa técnica foi primeiramente desenvolvida para núcleos de hidrogênios (prótons), porém pode ser utilizado núcleos de carbono, nitrogênio dentre outros (SCHNEIDER *et al.,* 2003).



Figura 6. Apresentação esquemática do RMN.

Utiliza-se uma substancia de referência inerte adicionado a amostra para essa análise, geralmente tetrametilsilano (TMS), o espectro de RMN será condicionado a posição de referência do TMS sendo que seus prótons metílicos apresentam uma densidade eletrônica maior do que a maiorias das moléculas orgânicas, consequentemente o sinal dos prótons metílicos do TMS apresenta-se em frequência mais baixa do que a maioria dos outros sinais sendo fácil sua visualização (SCHNEIDER *et al.,* 2003).

## 2.5.2 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que tem por princípio analisar o comprimento de onda de cada energia de ligação dos grupos, uma vez que cada grupo funcional apresenta uma energia característica, sendo assim determina quais grupos estão presentes em uma amostra (PICCOLI, 2006).

Esta é uma técnica fácil e rápida, apresentada esquematicamente na Figura 7 onde pode-se observar que um feixe de infravermelho atravessa a amostra e sua defecção é então observada através de espelhos fixos e móveis. Essa técnica permite determinar de forma qualitativa e quantitativa as características de ligações em moléculas orgânicas e inorgânicas podendo ser utilizada nos três estados da matéria (LEÃO, 2012).



Figura 7. Apresentação esquemática do FTIR.

PINTO *et al.,* (2007) utilizaram FTIR na caracterização de compósitos de poliuretano com celulose bacteriana, com porcentagem de transmitância de 32 varreduras e resoluçao de 4 cm<sup>-1</sup> em uma faixa de absorção de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>.

Os resultados apresentados mostraram uma ausência da banda característica do isocianato em 2274 cm<sup>-1</sup> no compósito, resultado da reação deste com polióis, liginina e celulose. Houve ainda uma banda de deformação em 1535 cm<sup>-1</sup> característica da ligação de uretana, que foi possivelmente formada pela reação dos isocianatos livres com as fibras do celulose bacteriana (PINTO *et al.,* 2007).

LOPES (2010) em seu trabalho, analisa detalhadamente as ligacões presentes no PU sintetizados com óleo de maracujá antes e depois do seu periodo cura de 24 h. Os resultados apresentados mostraram uma diminuição e um alargamento desdobrado da banda em 2277 cm<sup>-1</sup> (característica de NCO) para PU, após o período de cura, evidenciando a conversão dos grupos NCO em grupos uretana. Houve ainda a permanência da banda alargada e intensa em 3380 cm<sup>-1</sup> (estiramento dos grupos OH) sugerindo que a reação de cura não tenha ocorrido completamente (LOPES, 2010).

Para PU's com tempo de cura de 24 h houve também a ocorrência de estiramento na região de 1084 e 1064 cm<sup>-1</sup>, característico do grupo N – CO – O da uretana e entre 900 e 675 cm<sup>-1</sup> referentes às vibrações de deformação axial, características da deformação angular fora do plano, da ligação C – H de anel aromático (LOPES, 2010).

A Tabela 4 sintetiza as principais bandas de absorção no FTIR dos PU's e compósitos tendo o poliuretano como matriz (LOPES, 2010, PINTO *et al.*, 2007, MOSIEWICKI *et al.*, 2009).

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Característica	Amostra
3500 – 3300	OH	CMP
3330	N–H (Amina)	PU
3000 – 2950	C–H e CH <sub>2</sub> (COOH; CH <sub>2</sub> OH)	PU, CMP
2270	N=C=O (Isocianato)	PU
1745	C=O (Estriamento assimétrico)	PU
1530	N–H (uretana)	PU
1200 – 1100	C-O (Estriamento)	CMP
1060	C-O-C (Éter)	PÜ
900 – 700	C-H (Deformação angular)	CMP

Tabela 4. Atribuições das principais vibrações no FTIR dos PU's e seus compósitos.

#### 2.5.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica na qual a perda ou ganho de massa da amostra é determinada em função da temperatura, sendo essa variação de temperatura controlada. A Figura 8 apresenta esquematicamente o aparato experimental do TG, onde a amostra é submetida a um aquecimento controlado da temperatura em um fluxo continuo de gás, sua variação de massa no tempo é então analisada em um computador. Esta técnica é utilizada para caracterização da estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma variação de temperatura (CORRÊA *et al.*, 2010).

A derivada da análise termogravimétrica (DTG) fornece importante informação sobre a natureza da degradação do material. Desta forma uma comparação entre estabilidades térmicas da matriz e fibra é usada para correlacionar a qualidade do compósito, uma vez que este deve apresentar uma estabilidade característica intermediária (LUZ, 2008).





MOTHÉ & ARAUJO (2004) támbem caracterizaram por TG/DTG compósitos de 5, 10 e 20% de fibra de curauá (CMP 5%, CMP 10%, CMP 20%) e poliuretano (PU) sintetizado a partir do óleo de mamona e fibra, em uma atmosfera de gás nitogênio e faixa de temperatura de 30 °C a 800 °C. Os compósitos e a PU apresentaram estágios de degradação semelhantes, sendo que CMP 10% e CMP 20% apresentaram um pico discreto em torno de 60 °C, referente à presença de água na fibra. Tanto o PU quanto CMP 5% apresentaram um evento endotérmico em 230 °C referente a presença de aditivos do PU, sendo que este evento não foi observado no demais compósitos devido a maior concentração de fibra (MOTHÉ & ARAUJO, 2004).

A fibra apresentou dois estágios de degradação, um a 60 ° C atribuída à presença de água na fibra e o segundo evento a 280 °C, referente à decomposição principal. O PU apresentou três estágios de degradações distintos, primeiramente a 230 °C referente à decomposisão de segmentos rigidos do PU e o terceiro evento a 380 °C com 57% de perda de massa, atribuído à degradação de segmentos flexíveis (MOTHÉ & ARAUJO, 2004).

#### 2.5.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise dinâmica mecânica (DMA) é uma técnica que permite estudar a resposta elástica e viscosa de polímeros em certa faixa de temperatura cuja geometria de deformação seja conhecida. A Figura 9 apresenta esquematicamente o aparato geral experimental do DMA, onde a amostra é submetida uma variação de temperatura e tração por meio de diferentes motores, onde a suspenção capta esse movimento e o transformador diferencial ajuda a interpretar o sinal recebido, sendo dessa forma analisadas as alterações de rigidez do material (LOPES, 2010).

Esta técnica também permite estudar relações moleculares associadas a deformações microscópicas, além de ser importante na determinação de fenômenos de vibrações e relaxamentos em polímeros o que é de fundamental importância no estudo de compósitos, permitindo assim determinar a temperatura de transição vítrea do material (SILVA *et al.,* 2014).



**Figura 9.** Apresentação esquemática da análise dinâmico mecânica (MÁS *et al.,* 2002).

Os principais resultados desta análise são módulo elástico (parte real E'), modulo de dissipação viscosa (parte imaginária E") e o amortecimento mecânico ou fator de perda representado pela tangente de " $\delta$ " (E"/ E') que fisicamente representa a resposta em relação à solicitação mecânica aplicada no diagrama no espaço complexo, onde  $\delta$  é o ângulo de fase e seu interpretação gráfica é representado na Figura 10 (SANTOS, 2012).



**Figura 10.** Interpretação gráfica do comportamento visco-elástico (AZEVEDO, 2009).

Através das variáveis apresentadas na Figura 10 pode-se determinar tenacidade e resistência do material. No caso de compósitos a literatura sugere que materiais com alta porcentagem de fibra apresentam maior temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) devido essa cooperação molecular requerem maior energia do sistema (AZEVEDO, 2009, ORNAGHI *et al.,* 2012 e SILVA *et al.,* 2014).

SILVA *et al.*, (2014) utilizaram a técnica DMA para determinar a correlação entre a fragilidade e as propriedades mecânicas de compósitos de 11%, 22%, 32% e 38 % de fibras de curauá, com matriz de poliéster, em comprimentos entre 10 - 50 mm de fibra lavada com água destilada. Os compósitos foram manualmente obtidos por compressão e curados em estufa por 50 min a 105 °C. Os resultados apresentaram uma diminuição do módulo de armazenamento (E') com o aumento da temperatura, sendo essa diminuição maior para os compósitos de 32% e 38%, isto devido à alta rigidez da fibra. Observou-se uma queda acentuada no módulo de armazenamento, acima da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) para o poliéster, devido um aumento molecular das cadeias do polímero, o que não foi observado nos compósitos, indicando que o reforço proveniente do curauá foi considerável (SILVA *et al.,* 2014).

A incorporação do curauá causou uma ampliação do módulo de perda (E") dos compósitos, uma consequência da inibição do processo de relaxamento da matriz. Este aumento também ficou evidente perto da região de transição vítrea, uma vez que se aumentou a área de contato, havendo maior volume de fibras por unidade de área (SILVA *et al.*, 2014).

A temperatura de transição vítrea foi obtida a partir do máximo valor da tan.  $\delta$ . Ao contrário do que é encontrado na literatura, os autores obtiveram pouca variação na T<sub>g</sub>, sendo essa 110,9 °C para a resina pura e 112,1 °C para o compósito de 38%. Nesse caso, inferiu-se que ocorreu pouca adesão entre fibra e matriz com baixa interação molecular entre os compósitos devido ao uso da fibra *in natura* (SILVA *et al.,* 2014).

#### 2.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para estudar a microestrutura e morfologia dos materiais sólidos. Como apresentado esquematicamente na Figura 11, um feixe de elétrons é produzido por um canhão. Esses elétrons são então condensados em lentes especiais e varrem toda a amostra e, após passar por ela os elétrons são então capturados por um detector, sendo o sinal amplificado e a imagem formada na tela. Dessa forma, antes da realização da análise é necessário que as amostras sejam cobertas por uma fina camada de filme condutor, geralmente ouro (DEDAVID *et al.,* 2007; LOPES, 2010).

Esta técnica também é utilizada para determinar aspectos da fibra como comprimento, distribuição, caracterização morfológica bem como adesão entre fibras e matriz no caso de compósitos (LUZ, 2004).



Figura 11. Apresentação esquemática da microscopia eletrônica de varredura (AMMRF, 2015)

SILVA *et al.*, (2013) utilizaram MEV para caracterização morfológica de compósitos com curauá e poliéster comparando as fibras lavadas e *in natura*. Os resultados obtidos apresentaram um aumento de vazios à medida que as fibras sofreram tratamentos, devido a remoção de material lignocelulósico. Também como resultado, foi observado que o comprimento da fibra não influenciou nos espaços vazios formados, isso pelo fato de que somente pequenas mudanças ocorreram na área interfacial dos compósitos. A melhor otimização entre melhor adesão e poucos espaços vazios foi obtida em compósitos que tiveram suas fibras lavadas e secas, quando comparadas com as fibras *in natura*.

BORSOI *et al.*, (2012) caraterizaram por MEV compósitos de polietileno e fibras de curauá, lavadas com água destilada e secas por 12 h a 70 °C, sendo que estes compósitos foram caracterizados antes e após a injeção. Em geral, a fibra de curauá obteve boa dispersão entre a matriz. Contudo, antes de serem injetados no molde, os compósitos apresentaram grande quantidade de vazios, que é justificado devido o processo de expansão natural. Após a injeção, as células sofreram uma deformação devido a carga aplicada, resultando em uma estrutura mais compacta. Ao final o material apresentou uma estrutura frágil e sem espaços vázios.

## 3. EXPERIMENTAL

O óleo de mamona (OM) foi obtido da empresa Mundo dos Óleos Ltda, 4,4difenilmetano diisocianato (MDI) foi fornecido pela empresa Dow Chemical e a fibra de curauá gentilmente cedida pela Professora Sandra Maria da Luz, da Faculdade do Gama (FGA/UnB).

A Figura 12 descreve as etapas desenvolvidas na preparação e caracterização dos materiais. Observa-se que tanto os compósitos quanto o PU foram analisados por TG/DTG, MEV, FTIR e DMA, porém a fibra não foi factível de ser analisada por FTIR e DMA, devido a limitações referentes à sua estrutura e preparação da amostra, o que impactaria em uma imprecisão nos resultados obtidos.



Figura 12. Fluxograma esquemático geral por etapas realizadas.

## 3.1. PREPARAÇÃO DA FIBRA

Como a proposta do presente trabalho visou investigar o comportamento da fibra *in natura,* nenhum tratamento físico ou químico foi realizado na fibra. Dessa forma, a fibra foi cortada com um estilete metálico, em comprimentos uniformes de 2 cm e deixada por 24 horas em estufa a 100 °C.

Após o período de secagem em estufa, as fibras então foram pesadas e o teor de umidade (U) calculado utilizando a relação da Equação (1):

$$U(\%) = \frac{P(\text{ambiente}) - P(\text{seco})}{P(\text{seco})} \times 100$$
(1)

Onde P (ambiente) representa o peso em gramas da fibra à temperatura ambiente e P (seco) o peso em gramas da fibra após o período de 24 horas.

#### 3.2. PREPARAÇÃO DO PU E COMPÓSITOS (CMP 10%, CMP 20% E CMP 30%)

Antes da obtenção dos materiais o índice de isocianato do MDI foi determinado por LOPES (2009), de acordo com o método ASTM D5155-96 e o valor obtido foi de 30,83%. Este índice é similar aos valores encontrados na literatura (NARINE *et al.,* 2007; RICH *et al.,* 2015). Conforme apresentado anteriormente, o índice de hidroxila para o OM não modificado quimicamente, encontra-se na faixa de 150-170 mg KOH/g. No presente trabalho utilizou-se o IOH de 170 mg KOH/g, como forma de extrapolação para uma certificação de que grupos hidroxila do poliol e fibra reagissem com o MDI.

O PU foi obtido por meio da reação entre o OM (poliol) e o difenilmetano diisocianato (MDI), com a razão molar de [NCO]/[OH] = 1,2, agitação mecânica de 2 minutos e 130 rpm. O PU foi obtido de acordo com a metodologia abordada por LOPES (2010), onde os reagentes foram agitados por 2 minutos, em seguida, vertidos em moldes de Teflon® e curados em estufa a 100 °C por 24 horas.

Os compósitos de 10%, 20% e 30% foram obtidos da mesma forma que o PU (Tabela 5), porém, com adição de 10%, 20% e 30% em massa de fibra de curauá (gramas), em relação à massa do poliol. A Tabela 5 apresenta a composição em massa dos materiais obtidos.

	PU	CMP 10%	CMP 20%	CMP 30%
MDI (gramas)	5	5	5	5
Óleo (gramas)	10	10	10	10
Fibra (gramas)	0	1	2	3

Tabela 5. Composição em massa dos materiais (PU e compósitos).

## 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As técnicas utilizadas no presente trabalho foram apresentadas a seguir de forma objetiva, sendo que todas estas foram previamente relacionadas com aplicações em trabalhos científicos. As análises térmicas e mecânicas escolhidas para

a caracterização apresentam a vantagem de não ser requerida uma grande quantidade de amostra e também possibilita a comparação de resultados em um único gráfico (ÁRAUJO *et al.*, 2003).

### 3.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H)

O espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) foi feito em um espectrômetro Varian, modelo Mercury Plus 7,05 T, referenciado ao clorofórmio deuterado. O espectrômetro foi equipado com uma sonda ATB 5 mm de diâmetro. Os espectros foram obtidos com intervalo de pulso de 1,0 s e com 16 transientes.

### 3.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram submetidas à análise em um espectrofotômetro Bruker, modelo VERTEX 70, equipado com detector de DTGS com acessório de refletância difusa (DRIFT) na região de 4500 a 450 cm<sup>-1</sup> com intervalos de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 *scans*.

#### 3.4.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas TG/DTG foram adquiridas em um analisador termogravimétrico (TGA) Shimadzu, Modelo DTG-60H, utilizando aproximadamente 10 mg de cada amostra, em cela de platina. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (30 mL.min<sup>-1</sup>) a 10 °C. min<sup>-1</sup> de 25 °C a 650 °C. As temperaturas de decomposição térmica onde a velocidade é máxima (T<sub>d</sub>) foram obtidas das curvas termogravimétricas derivadas (DTG).

#### 3.4.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)

As curvas DMA foram adquiridas no equipamento DMA Q800 - TA Instruments. Os experimentos DMA Multi-Frequency-Strain foram realizados em amostras do PU e dos compósitos com geometria retangular de aproximadamente (12,80 mm x 7,0 mm x 1,8 mm, comprimento x largura x espessura, respectivamente). A frequência de 1 Hz e a tensão de 14,8% foram usadas em uma faixa de temperatura de -20 °C a 80 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>. A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) foi determinada pelo pico das curvas tan.  $\delta$  versus T.

#### 3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica da superfície da fibra foi realizada pela Mestranda do curso de Integridade de Materiais da FGA, Janaíne Mônica de Oliveira, que atualmente utiliza a fibra de curauá em seu trabalho. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura JOEL, modelo JSM 7001F, pertencente ao Departamento de Biologia - Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UnB.

A fibra foi cortada com o auxílio de um estilete e fixada nos suportes (*stubbs*), utilizando fita de carbono e, então recoberta com ouro em um metalizador da Belzers, modelo SCD 050 e verificadas na condição de 8 KV.

A análise morfológica da superfície do PU e dos compósitos foi feita utilizando um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo DSM 962, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro Nacional de Pesquisa de Recursos Genéticos e Biotecnologia (CENARGEN) da Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA).

A preparação das amostras consistiu na fratura criogênica em N<sub>2</sub> líquido dos materiais e sua posterior fixação nos suportes (*stubbs*), utilizando fita de carbono. As amostras foram recobertas com ouro em um metalizador da Emitech, modelo K550 e verificadas na condição de 8 KV.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1. CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE CURAUÁ

#### 4.1.1 Teor de umidade da fibra

A Tabela 6 apresenta o teor de umidade da fibra calculado a partir da Equação 1. Observou-se que o teor de umidade está de acordo com a faixa descrita por JESEPH *et al.,* (1999) entre 8 a 13% (m/m) evidenciando assim o caráter hidrofilico da fibra.

Aplicar tratamentos a fibra poderá impactar em seu teor de umidade, LEAO (2012) encontrou em seu trabalho com fibras de coco um valor de 11,1 % (m/m). Este auto valor se deve ao fato de as fibras utilizadas pelo autor terem passado por um processso de lavagem com hidróxido de sódio (NaOH) e outros tratamentos o que

impactou diretamente no teor de umidade. No presente trabalho, no entanto, utilizouse a fibra *in natura* o que justifica o baixo teor de umidade encontrado.

 Tabela 6. Teor de Umidade das Fibras

	PU	CMP 10%	CMP 20%	CMP 30%
Teor de umidade (%)	-	8,1 ± 0,2	$7,9 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$

#### 4.1.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG) da fibra de curauá

A Figura 13 mostra as curvas TG/DTG da fibra de curauá. Pela curva TG observou-se que a fibra apresenta duas etapas de decomposição térmica, evidenciadas pela curva DTG. A primeira etapa ocorrida entre 37 e 84 °C, com T<sub>d</sub> em 57 °C e 14% de perda de massa, sendo atribuída à presença de água na fibra. A segunda e principal etapa, onde a velocidade de decomposição foi máxima, ocorreu entre 306 e 354 °C, T<sub>d</sub> em 335 °C e 60% de perda de massa. Essa etapa refere-se à despolimerização da hemicelulose e clivagem das ligações glicosídicas da celulose. Observa-se também a ausência da etapa de degradação por volta de 200 ° C, referente à presença da lignina, comprovando assim o caráter celulósico da fibra. Estes valores estão em concordância aos resultados encontrados por MOTHÉ & ARAUJO (2004) e BELTRAMI *et al.*, (2014).

De acordo com os resultados obtidos, pode-se inferir que a curva TG/DTG da fibra de curauá, apresentou comportamento e etapas de decomposição semelhantes às curvas encontradas na literatura (MOTHÉ & ARAUJO, 2004 e BELTRAMI *et al.*, 2014).



Figura 13. Curvas TG/DTG da fibra de curauá.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA (OM)

#### 4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H)

Para preparação de materiais que sejam à base de óleos vegetais, é imprescindível a realização de análises que elucidem a composição química dos mesmos. Uma das técnicas que evidenciam a estrutura molecular dos óleos vegetais é o RMN. A Figura 14 apresenta o espectro RMN <sup>1</sup>H do OM.



Figura 14. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do OM em estudo.

No espectro da Figura 14 foram identificados um conjunto de hidrogênios metilênicos da cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos, na região entre 1 e 2,4 ppm. Nesse caso, a região entre 1,95 e 2,40 ppm refere-se aos hidrogênios R2, R8 e R11. Na região de 1,22 e 1,68 ppm, os hidrogênios R3 e R13 e entre 1,4 e 1,0 ppm, os hidrogênios R4 a R7, além dos R14 e R17 (SCHNEIDER *et al.,* 2003).

Foram identificados também hidrogênios vinílicos (R9-R10) que apresentam um multipleto na região entre 5,25 a 5,63 ppm; três hidrogênios metínicos (R12), que apresentam sinal como um multipleto na região entre 3,55 a 3,69 ppm e nove hidrogênios metílicos, como um tripleto na região de 0,89 ppm. Com relação aos deslocamentos químicos dos hidrogênios metilênicos do glicerol (Ga e Gb), foi identificado um duplo dubleto em 4,14 e em 4,30 ppm (SCHNEIDER *et al.,* 2003).

#### 4.2.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 15 apresenta as curvas TG/DTG do OM. A análise evidenciou que a decomposição do OM ocorreu em duas etapas. A primeira entre 358 a 394 °C, com T<sub>d</sub> de 388 °C e perda de massa de 57%, relacionada, provavelmente, à decomposição das cadeias carbônicas do óleo. Na segunda etapa, ocorrida com T<sub>onset</sub> de 416, T<sub>d</sub> 429 °C e T<sub>endset</sub> de 455 °C (46 % de perda de massa) observou-se uma menor velocidade de decomposição e esta pode ser atribuída à policondensação e carbonização dos compostos formados (MOTHÉ & ARAUJO, 2004)



Figura 15. Curvas TG/DTG do OM.

## 4.3. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A Figura 16 apresenta os compósitos preparados com OM e MDI na metodologia descrita na parte experimental. Observou-se uma elevação do volume superficial do compósito, isso devido à produção de gás carbônico que ocorreu durante o período de cura de compósito em estufa, bem como uma extrapolação evidente de fibra para compósitos com 30% em massa de poliol (CMP 30%).

LOPES (2010) faz alusão à produção de CO<sub>2</sub> por PU's em seu período de cura. Essa é uma característica intrínseca da reação que acarreta uma expansão do material pela expulsão desse gás. Este fato, associado ao processo de fabricação do compósito por molde aberto resultou na formação de produto relativamente poroso.



Figura 16. PU, compósito com 10%, 20% e 30% em massa de poliol.

## 4.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A interação entre fibra e matriz bem como a qualidade da reação do MDI com o óleo e a fibra foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho. A Figura 17 apresenta os espectros do PU e os compósitos entre a faixa de variação 450 a 4500 cm<sup>-1</sup>.



Figura 17. Espectros de FTIR do PU, CMP 10%, CMP 20% e CMP 30%.

Assim como encontrado por MOSEIWIKI *et al.*, (2009) uma banda característica de grupos hidroxila foi observada entre a região 3250-3550 cm<sup>-1</sup>, sendo observada uma diminuição de sua intensidade para os compósitos, o que sugere que grupos hidroxilas antes presentes no PU formaram diferentes interações nos compósitos.

O pico característico do MDI em 2270 cm<sup>-1</sup> não foi observado, isto comprova que todo isocianato presente participou da reação. Além disso, picos relativos a N–H do uretano também se confirmaram em 1530 cm<sup>-1</sup> em todas as amostras, evidenciando sucesso na formação do poliuretano (PINTO *et al.,* 2007).

#### 4.3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 18 apresenta as curvas TG/DTG sobrepostas para o PU e os compósitos. Observa-se que o PU e o CMP 30 % obtiveram três eventos térmicos, com temperaturas de decomposição e perdas de massa semelhantes.



Figura 18. Curvas TG (A) e DTG (B) do PU e os CMP 10%, CMP 20%, CMP 30%.

Todas as curvas dos materiais apresentaram, aparentemente, três estágios de decomposição térmica. Entretanto, o primeiro estágio de decomposição para o PU e o CMP 30%, ocorreu em, aproximadamente,  $314 \pm 2 \, ^{\circ}$ C, sendo bastante discreto e considerado como uma reação de decomposição secundária que ocorre próxima à reação principal (segundo estágio). Além disso, a perda de massa referente a esse primeiro estágio é muito pequena (aproximadamente,  $16 \pm 1\%$ ,), em relação às outras duas etapas de decomposição térmica. Esse primeiro estágio será, portanto, incorporado ao segundo e a análise dessas curvas TG/DTG será feita considerando duas etapas de decomposição térmica.

Sendo assim, foi observado que a primeira etapa pode ser atribuída à reação de decomposição térmica das ligações uretanas (sendo mais pronunciada no segundo evento e, para todos os materiais) do PU e compósitos. Para esses últimos ocorreu, no mesmo evento, a degradação da celulose presente na fibra. Apesar do processo de decomposição térmica dos segmentos dos PUs ser complexo e depender de diversos fatores, notou-se, pelas curvas DTG, uma similaridade nos estágios de decomposição dos compósitos.

O segundo evento iniciou a uma temperatura em torno de 371  $\pm$  2 °C (PU e CMP 10%) e 467 $\pm$  3 °C (CMP 20 e 30%), sendo associado à decomposição dos segmentos flexíveis dos materiais.

Constatou-se ainda que, de todos os compósitos, o CMP 10% foi o que apresentou melhor estabilidade térmica ( $T_d = 472 \text{ °C}$ ), ultrapassando até mesmo a estabilidade da matriz ( $T_d = 466 \text{ °C}$ ). Dessa forma, pode-se inferir que CMP 10% apresentou excelente estabilidade térmica.

A Tabela 7 apresenta as temperaturas referentes aos eventos térmicos das amostras analisadas. A não homogeneidade na dispersão entre fibra e PU pode ter impactado na proximidade entre eventos térmicos observados, entre PU e CMP 30 %, uma vez que pode ter predominado apenas PU na amostra do compósito analisado, justificando assim a similaridade.

Amostras	Evento	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>d</sub> ( ⁰C)	T <sub>endset</sub> ( °C)	Perda de massa (%)
OM	1°	357,50	374,01	394,84	57,105
Olvi	2 <sup>0</sup>	425,98	431,82	455,48	45,716
Fibra	1°	37,19	56,17	84,23	16,641
TIDIA	2 <sup>0</sup>	84,23	326, ,24	354,05	59,849
	1 <sup>0</sup>	301,33	316,12	335,17	17,295
PU	2°	358,37	369,72	388,53	19,162
	3°	447,45	465,86	497,74	37,391
CMP 10%	1 <sup>0</sup>	456,38	472,20	497,32	25,227
CMP 20%	1 <sup>0</sup>	451, 65	465,85	493,03	33,096
	1 <sup>0</sup>	305,36	312,36	333,59	15,035
CMP 30%	2°	354,58	372,90	400,74	47,881
	3°	462,89	470,83	493,70	22,926

Tabela 7. Temperatura dos eventos térmicos obtidos por TG/DTG das amostras.

#### 4.3.3 Análise dinâmico mecânica (DMA)

O PU e os compósitos obtidos foram caracterizados por DMA e as curvas do E<sup>'</sup> em função da temperatura estão apresentadas na Figura 19.



Figura 19. Variação do módulo de armazenamento (Log E') em função da temperatura para: (a) PU e compósitos e (b) compósitos.

Para avaliar as características visco elásticas do PU e dos compósitos foi usado DMA. Pela Figura 19 observou-se uma considerável diferença entre a variação do módulo de armazenamento em função da temperatura do PU e dos compósitos. Este fato está associado à restrição de movimento que a fibra impõe ao sistema.

Para o CMP 10% ocorreu uma diminuição gradual de E' até, aproximadamente, 10 °C, em seguida o módulo diminuiu rapidamente até próximo de 50 °C. O CMP 20% apresentou uma diminuição gradual de E' até, aproximadamente, 20 °C, em seguida o módulo diminuiu rapidamente até próximo de 70 °C. Observou-se uma semelhança entre as curvas de variação do módulo de armazenamento do CMP 30% e PU, sendo um indicativo da predominância do PU na amostra analisada, confirmando a não homogeneidade do material e também o que foi evidenciado por TG/DTG.

As T<sub>g</sub> dos materiais em estudo foram determinadas pelas curvas tan.  $\delta$  *versus* temperatura apresentadas na Figura 20.



**Figura 20.** Variação da tan.  $\delta$  em função da temperatura para o PU e os compósitos.

Pela Figura 20 observou-se um aumento da altura do pico para o CMP 10% e CMP 30%. Na literatura associa-se a altura de pico ao grau de interação entre matriz e fibra, sendo que uma melhor interação resulta em uma diminuição dessa altura, uma vez que essa interação resulta em uma menor dissipação de energia. Com base nisso, pode-se constatar que o CMP 20% apresentou melhor resistência à tração e capacidade de escoamento a partir da técnica analisada (JESUS, 2014).

A importância prática de determinação da T<sub>g</sub> é inquestionável, pois essa é uma das medidas experimentais mais utilizadas para verificar em qual temperatura determinado polímero pode ser usado (WUNDERLICH, 2005, PIELICHWSKI & NJUGUNA, 2005).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi obtida como descrito por SILVA *et al.*, (2014), a partir do máximo valor da tan.  $\delta$ . Estes valores estão apresentados na Tabela 8. Acima dessa temperatura a cadeia do polímero apresenta movimentos restritos. No caso de compósitos, após essa temperatura podem ocorrer grandes mudanças na estrutura do material, o que é altamente indesejado. Sendo assim, o CMP 20% obteve maior  $T_g$  dentre todos os compósitos resultando em uma maior temperatura de trabalho.

Amostra	Т <sub>g</sub> (ºС)
PU	34,98
CMP 10%	46,37
CMP 20%	48,15
CMP 30%	36,61

**Tabela 8.** Temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do PU, CMP 10%, 20% e 30%.

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 21 apresenta a morfologia da superfície da fibra que foi obtida por MEV, com imagens ampliadas em 400 vezes da superfície das amostras. Observouse uma grande quantidade de fibrilas e um alto empacotamento, características da fibra de curauá *in natura* (SILVA *et al.,* 2014).



Figura 21. Micrografias por MEV da Fibra do curauá.

A morfologia da superfície do PU e dos compósitos também foi estuda por MEV, onde se obteve imagens ampliadas da superfície das amostras. Para o PU, essa ampliação variou de 35 a 50 vezes e estão apresentadas na Figura 22.

As micrografias confirmaram a existência de poros e a não homogeneidade do PU (BORSOI *et al.,* 2012, LOPES, 2010). Apesar disso, observou-se textura relativamente regular e pouca formação de vazios nas micrografias do PU ampliados em (a) 35, (b) 50 e (c) 48 vezes evidenciando assim uma qualidade na formação do poliuretano. As micrografias evidenciaram ainda a existência de poros de diâmetros diferentes, mas que após a quebra criogênica, os mesmos tornaram-se dispersos de forma irregular.





Figura 22. Micrografias por MEV do PU ampliadas em (a) 35, (b) 50 e (c) 48 vezes.

As micrografias do CMP 10% foram ampliadas de (a) 50 e (b) 100 vezes, como mostra a Figura 23. Observa-se no CMP 10% (a) um material altamente poroso, característica intrínseca do PU (LOPES, 2010), como também apresenta grande quantidade de vazios irregulares ao longo da micrografia. Nota-se ainda uma dispersão pouco uniforme da fibra na matriz que aparece ao longo de todo o CMP 10% (b).



Figura 23. Micrografias por MEV do CMP 10% ampliadas em (a) 50 e (b) 100 vezes.

As micrografias do CMP 20% sofreram ampliação de (a) 100, (b) 200 e (c) 20 vezes, como apresentado na Figura 24. Nota-se uma semelhança entre CMP 20% e CMP 10%, onde ambos apresentaram alta porosidade e formação de espaços vazios, contudo, no CMP 20% essas irregularidades tenderam a ser mais expressivas.





Figura 24. Micrografias por MEV do CMP 20% ampliadas em (a) 100, (b) 200 e (c) 20 vezes.

As micrografias do CMP 30% foram ampliadas em (a) 100, (b) 50, (c)300 e (d)100 vezes, como apresentado na Figura 25. Nota-se uma heterogeneidade entre a dispersão da fibra na matriz para compósitos a 30%, visto na ampliação 100(d), porém observa-se em 50(b) uma diminuição de espaços vazios formados.



Figura 25. Micrografias por MEV do CMP 30% ampliadas em (a) 100, (b) 50, (c) 300 e (d) 100 vezes.

## 5. CONCLUSÃO

Pelos experimentos realizados, resultados apresentados, discutidos e correlacionados foi possível se ultimar do presente trabalho que:

- O RMN <sup>1</sup>H do OM apresentou dentre outros sinais, a presença de hidrogênios metínicos na região entre 3,55 a 3,69 ppm, confirmando assim a existência dos grupos hidroxila e, por isso, o OM tornou-se factível para utilização na obtenção dos materiais.
- A obtenção dos materiais propostos pelo presente trabalho se deu de forma bastante eficaz, utilizando em sua composição matérias primas biodegradáveis; o óleo de mamona e fibra *in natura* do curauá como matérias primas promissoras.
- Obteve-se sucesso na produção dos compósitos propostos, com o uso do molde aberto em placas de teflon. Notou-se uma correlação entre o método de fabricação e a estrutura do material obtido, associado com a expansão natural da matriz durante seu tempo de cura, que impactaram na estrutura do material formado, sendo este visualmente poroso.
- Por análise térmica (TG/DTG), pode-se estudar a estabilidade térmica dos materiais onde os compósitos, como esperado, apresentaram estabilidade térmica intermediaria entre a fibra e a matriz polimérica, sendo que o CMP 10 % obteve uma temperatura de degradação superior à do PU, evidenciando assim sua alta estabilidade térmica.
- Por DMA pode-se analisar a mais importante variável no estudo de materiais poliméricos que é a temperatura de transição vítrea do material (T<sub>g</sub>), onde o CMP 20% foi de 48,15 ° C, a maior dentre as amostras analisadas, demostrando assim a presença da fibra nos materiais aumentando as propriedades mecânicas compósitos.
- As microscopias por MEV confirmaram a presença de poros em todos os materiais, fato que visualmente foi observado, também foi possível confirmar a interação entre a fibra e a matriz por micrografia.
- O FTIR permitiu avaliar a reação de formação do PU e bem como sua adesão aos compósitos, sendo a reação de formação do uretano confirmado, pela ausência das bandas características de isocianato e para os compósitos o

aparecimento de bandas características de celulose evidenciaram a presença da fibra.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de aprimorar o trabalho, algumas sugestões para continuidade do mesmo são apresentadas:

- Aconselha-se uniformizar a distribuição da fibra na matriz, podendo se utilizar uma orientação preferencial. Isto teria um impacto positivo na melhora das qualidades mecânicas dos compósitos, fazendo com que este possivelmente suporte maiores cargas no sentido escolhido
- Pode-se também utilizar para o processamento do compósito o método de transferência de resina que minimizaria a produção de vazios na estrutura dos materiais, melhorando também a adesão fibra/matriz.
- Como critério de comparação sugere-se tratar a fibra quimicamente e/ou termicamente obtendo compósitos nas mesmas proporções. Isto elucidara as características da fibra em diferentes composições químicas.
- Tendo como objetivo a melhora da acurácia, aconselha-se a realização do TG/DTG, visto que este foi realizado em duplicata. Dessa forma uma triplicata da análise, isto explanará as variações térmicas no material de forma mais precisa.
- Por fim, uma repetição do DMA seria interessante para uma melhor elucidação da temperatura de transição vítrea em função da variação da uniformidade da fibra, que poderá ser comprovada por MEV.

# 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**AMMRF. 2015.** [Online] AUSTRALIAN MICROSCOPY E MICROANALYSIS RESEARCH FACILITY. [Citado em: 15 de Novembro de 2015.] http://li155-94.members.linode.com/myscope/sem/practice/principles/layout.php

**ÁRAUJO, R. C., MONTHÉ, C. G. 2003.** Programa computacional aliado a tecnicas de análises termicas para determinação de parametros cineticos de compositos de pu/fibra de curauá. *Revista Analitica.* 2003, Vol. 04.

**AZEVEDO, E. C. D. 2009.** Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretano derivado do óleo de mamona. Programa de Pós graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná. Salvador : s.n., 2009. p. 134.

**BELTRAMI, L.V.R., BANDEIRA, J.A.V., SCIENZA, L.C., ZATTERA, A.J. 2014.** *Biodegradable composites: morphological, chemical, thermal and mechanical properties of composites of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) with curauá fibers after exposure to similated soil.* Applied Polymer Science, 2014, Vol. 131.

**BORSOI, C., SCIENZA, L.C., ZATTERA, A. J. 2012.** Characterization of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curauá fibers. Australia, 2014, Applied polymer science, Vol. 128.

CAMPANELLA, A., BONNAILLIE, L.M., WOOL, R.P. 2009. Polyethylene foam soyoilbased polyols. Applied Polymer. 2009.

**CASTRO, D. O., FROLLINI, E. e RUVOLO-FILHO, A. 2015.** "Green Polyethylene" and curauá Cellulose Nanocrystal Based. Nanocomposites: Effect of Vegetable Oils as Coupling Agent and Processing Technique. *Polymer Phusics.* 2015.

**CORRÊA, A. C. e TEIXEIRA, E. D. M. 2010.** Cellulose nanofibers from curauá fibers. *Springer Sicence + Business Media.* 17, 22 de September de 2010, Vol. 10, pp. 1183-1192.

**DEDAVID, B. A., GOMES, C. I. e MACHADO, G. 2007.** Microscopia eletrônica por varedura. Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre : edi PUCRS, 2007, p. 60.

**DIAMOND, J. 2005.** *Collapse: How Societies Choose to Fail Or Succeed, Part 537.* Michigan : Viking, 2005. p. 575. ISBN 0670033375.

**EAVES, D. 2004.** *Handbook of Polymers Foams.* United Kingdom : Rapra Technology, 2004.

**FERNANDES, I.P.M. 2008.** *Dispersões Aquosas de poliuretano-ureia. Concepção do produto e metodologias de caracterização.* Dissertação para obtenção do titulo de mestre em Engenharia Quimica, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança. Bragança : s.n., 2008

**ITOH. 2015.** [Online] *ITOH OIL CHEMICALS CO*, 2015. [Citado em: 13 de May de 2015.] http://www.itoh-oilchem.co.jp/english/pdct01.html.

JANIK, H., SIENKIEWICIZ, M., KUCINSKA-LIPKA, J., 2014. *Polyurethane foams.* Handbook of Thermoset Plastics, USA, 2014.

**JESUS, L. C. C. 2014.** Obtenção e caracterização de compósitos de poliestireno pósconsumo reforçado com celulose de bagaço de cana-de-açucar. Faculdade UnB Gama/ Faculdade de Tecnologia, Dissertação (Mestrado em Intregridade de Materiais de Engenharia) - Universidade de Brasilia. Brasilia : s.n., 2014. p. 101.

**KUMAR, R., OBRAI, S. e SHARMA, A. 2011.** Chemical modifications of natural fiber for composite material. *Pelagia Research Library : Der Chemica Sinica.* 4, 2011, Vol. 2, pp. 219-228.

LEÃO, A., ROWELL, R e TAVARES, N. 1998. Applications of natural fibers in automotive industry in Brazil. New York : Plenum Press, 1998.

**LEÃO, R. M. 2012.** *Tratamento Superficial de Fibra de Coco e Aplicações em Materiais Compósitos como Reforço do Polipropileno.* Engenharia Mecânica Faculdade de Tecnologia, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de Brasilia. Brasilia : Universidade de Brasilia, 2012. p. 89.

RICH, M., LEE, M.K., MARSHALL, N., CLAY, N., CHEN, J., MAHMASSAMI, Z., BOPPART, M., KONG, H.J. 2015. Water-Hydrogel Binding Affinity Modulates Freeze-Drying Induced Micropore Architecture and Skeletal Myotube Formation: Bio macromolecules 16:2255-2264, 2015.

**LIU, K. 1997.** Soybeans: chemistry, technology and utilization, Chapman and Hall, New York. 1997.

**LOPES, R. D. V. V. 2010.** *POLIURETANOS OBTIDAS A PARTIR DOS ÓLEOS DE LINHAÇA (Linum usitatissimun L.) E MARACUJÁ (Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Degener) – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.* Tede de Doutorado : Instituto de Quimica, Univeridade de Brasilia. 1, 2010.

**LUZ, S. M. 2008.** Cellulose and cellulignin from sugarne bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites Part A.* 2008, Vol. 39, pp. 1362-1369.

**LUZ, S. M. 2004.** Celulose de Bagaço e palha de cana de açucar: modificação quimica e aplicação em compositos como reforço de polipropileno. Dissertação de Mestrado. Departamento de Biotecnologia Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de Sao Paulo. 2004.

**MASON, K. F. 2008.** *Autoclave quality outside the autoclave.* s.l. : High Performance Composites, 2008.

MÁS, J., VIDAURRE, A. MESEGUER, J. M., ROMERO, F., Pradas, M. M., RIBELLES, J.L.G., MASPOCH, M. L. L, SANTANA, O. O.U. 2002. Dynamic mechanical properties of polycarbonate and acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer blends, Journal of Applied Polymer Science, 2002. Vol 87.

**MEDINA, S, SIERRA, C e ORJUELA, A. 2006.** XXII Interamerican Confederation of Chemical Engineering (CIIQ),. Buenos Aires : s.n., 2006.

**MINISTERIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. 2001.** *O agronegócio da mamona no Brasil.* Brasilia : Embrapa, 2001. p. 350.

**MOTHÉ, C. G. e ARAUJO, C. R. 2004.** Caracterização Térmica e Mecânica de compositos de Poliuretano com Fibras de Curauá. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* 2004, Vol. 14, 4, pp. 274-278.

**MOURA, A. D. S. 2014.** Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas e Térmicas entre os Compósitos de PHB (Polihidroxibutirato) Reforçados com Casca de Arroz ou Fibras de Coco. Faculdade UnB Gama/ Faculdade de Tecnologia, Dissertação (Mestrado em Intregridade de Materiais de Engenharia) - Universidade de Brasilia. 210 : s.n., 2014.

MOSIEWICKI, M.A., DELL'ARCIPRETE, G.A., ARANGUREN, M.I., MARCOVICH, N.E. 2009. Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour. Argentina, 2009, Composite Materias, Vol. 43

**O'BRIEN, R. D. 2004.** *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications.* s.l. : CRC Press, 2004. Vol. 2.

**ORNAGHI, H. L. e SILVA, H. S. P. 2012.** Dynamic Mechanical Properties of Curauá Composities. *Applied Polymer Science.* 2012, Vol. 125, pp. E110-E116.

**PARDINI, L. C., GONÇALVES, A. 2009.** *Processamento de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono.* s.l. : Journal of Aerospace Technology and Management, 2009.

**PICCOLI, R. 2006.** Caracteristicas das principais técnicas analiticas aplicadas á caracterização de materias. s.l. : 17 Congresso brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materias, 2006.

**PIELICHWSKI, K., NJUGUNA, J. 2005.** *Thermal Degradation of Polymeric Materials,* First edition, Rapra Technology: United Kingdom, 2005

PINTO, E.R., GAMEIRO, A. F., SANTOS, A.F., TRINDADADE, W. G., POLITO, W. L. 2007. Preparação de caracterização de compósitos poliuretano-celulose bacteriana. Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista (UNESP/IQ). Departamento de Inorgânica, São Paulo, SP, Brasil. 2007

**SANTOS, R.P.O. 2012.** *Compositos baseados em PET reciclado, fibra de sisal e plasticizantes oriundos de fontes renovaveis.* Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Escola de Engenharia de Sao Carlos. s.l. : Instituto de Fisica de São Carlos, 2012.

**SAUNDERS, J. H., FRISH, K. C. 1962.** *Polyurethanes: chemistry and technology.* New York : John Wiley, 1962. p. 368.

SCHNEIDER, R. C.S., BALDISSARELLI, V. Z., MARTINELLI, M. 2003. Determination products of limonene used for catalytic hydrogenation of castor oil. Journal of chromatography. 2003

**SEPTEVANI, A. A., EVANS, D.A.C., CHALEAT, C., MARTIN, D.J., ANNAMALAI, P.K. 2014.** *A systematic study substituing polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam.* Australia : Elsevier, 2014, Industrial Crops and Products, Vol. 66.

SILVA, H. S. P., JÚNIOR, H. L. O., JÚNIOR, J. H. S. A., ZATTARA, A.J., AMICO, S.C. 2013. Mechanical behaviour and correlation between dynamic fragility and dynamic mechanical properties of curauá fiber composities, 2013, Polymer composites.

SILVA, R. V., AQUINO, E. M. F. 2008. curauá Fiber : A new alternative to polymeric composites. *Reinforced Plastics and Composites*. 2008, Vol. 27, 1.

**SMITH, W.F e HASHEMI, J. 2013.** *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais.* s.l. : McGraw Hill, 2013. ISBN 9788580551150.

**TANAKA, R., HIROSE, S., HATAKEYAMA, H. 2008.** *Preparations and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol.* Boiresour, 2008.

VILAR, W. D. 1998. Quimica e tecnologia dos poliuretanos. s.l.: Vilar Consultoria, 1998. p. 203.

WOOL, R. e SUN, X.S. 2005. *Bio-Based Polymers and Composites*. V.1: ELSEVIER, 2005.

**WUNDERLICH, B.2005.** *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer: New York, 2005.

ZAH, R., HISCHIER, R., LEÃO, A.L., BRAUN, I. 2007. *curauá fibers in the automobile industry - a sustainability assessment*. Cleaner Production, Vol 15, 2007.

**ZANGIACOMI, M. H. 2002.** Desenvolvimento e análise de compósitos reforçados com fibras panox e fibras de aramida utilizadoo em fricção em freios automotivos. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engeharia Quimica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.