UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

THIAGO GIROTTO

# AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO SISAL/POLIURETANO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO TCC 2 – № 2

> CURITIBA 2017

## THIAGO GIROTTO

## AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO SISAL/POLIURETANO

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo M. Nascimento Co-Orientadora: Profa. Dra. Elaine Azevedo

## **TERMO DE ENCAMINHAMENTO**

Venho, por meio deste termo, encaminhar para apresentação da Monografia do Projeto de Pesquisa "Avaliação da influência da radiação ultravioleta nas propriedades mecânicas do compósito sisal/poliuretano", realizada pelo aluno THIAGO GIROTTO, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Mauro Nascimento UTFPR - DAMEC

> Co orientadora: Profa. Dra. Elaine Azevedo UTFR-PPGEM

## TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "Avaliação da influência da radiação ultravioleta nas propriedades mecânicas do compósito sisal/poliuretano", realizado pelo aluno THIAGO GIROTTO, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Eduardo Mauro Nascimento DAMEC, UTFPR Orientador Profa. Dra. Elaine Azevedo PPGEM- UTFPR Co orientadora

Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardeli DAMEC, UTFPR Avaliador

Prof. Dr. Ricardo Adriano dos Santos IFPR – Paranaguá Avaliador

Curitiba, 29 de Junho de 2017.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Ademir e Elci, que me fizeram acreditar que tudo é possível com força e determinação.

#### AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Dr. Eduardo Mauro do Nascimento e Dr<sup>a</sup>. Elaine Azevedo, pela paciência em me explicar os problemas recorrentes, atenção e carinho. Suas observações fizeram com que eu pensasse diferente abrindo minha mente e foi fundamental para a conclusão deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Mecânica, DAMEC, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, por transmitir as suas experiências profissionais, conhecimentos, amizade e pela paciência.

Aos colegas do laboratório, pela paciência, motivação e amizade. Em especial, ao Felipe Hermenegildo de Souza, pela amizade e ajuda técnica nos experimentos para realização deste trabalho.

Ao Grupo de Materiais Tribologia e Superfícies, GRMATS, em especial ao Prof. Dr. Ricardo Fernando dos Reis, pela disponibilização dos equipamentos e todos os recursos necessários à realização deste trabalho.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais, CMCM, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo uso do microscópio eletrônico de varredura.

A Empresa CEQUIL por gentilmente fornecer a PU, utilizada neste trabalho.

A Empresa SisalSul por fornecer as fibras de sisal utilizada neste trabalho.

Aos meus pais, Ademir Francisco Girotto e Elci Terezinha Koppe Girotto, por todos os anos de dedicação, sacrifícios e esforços para minha formação. Não tem como descrever a gratidão que sinto por eles.

A CAPES, CNPQ, FAPESP e Fundação Araucária pelo apoio financeiro aos laboratórios envolvidos.

A todos que de uma forma ou outra auxiliaram na realização deste trabalho.

#### RESUMO

GIROTTO, Thiago. Avaliação das influencias da radiação ultravioleta nas propriedades mecânicas do compósito de Sisal/Poliuretano. 2017. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Polímeros derivados de petróleo tem fonte de matéria prima não renovável, tempo longo de degradação no meio ambiente e utiliza solvente na sua síntese. Polímeros biodegradáveis, de matéria prima de fonte renovável é uma alternativa para estes problemas, pois além de não agredirem o meio ambiente, não trazem riscos à saúde. Compósitos verdes podem ser utilizados em substituição aos compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras de vidro ou de carbono em algumas aplicações. Os efeitos da radiação ultravioleta em polímeros vão depender de três fatores: a dose da radiação por unidade de tempo e de área, temperatura e presença ou não de oxigênio. Dependendo da dose da radiação em um determinado tempo, haverá a formação de radicais livres, em seguida, a cisão de cadeias ou reticulação, o que pode afetar as propriedades mecânicas. Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da radiação ultravioleta nas propriedades mecânicas, por meio de ensaio de flexão em três pontos, de compósito de sisal com matriz polimérica de poliuretano derivado do óleo de mamona. Foram analisadas as superfícies de fratura utilizando o MEV e medido a absorção de agua. Os resultados indicam que a radiação ultravioleta diminui a tensão máxima e o inchamento após 24 horas foi de 8%. Os compósitos de fibra de sisal, dispersa e tecido, podem ser utilizados em locais onde estejam sujeitos a radiação ultravioleta e a umidade, e a solicitação mecânica desde que estejam dentro dos parâmetros neste trabalho.

Palavras-chave: compósito, sisal, poliuretano, radiação ultravioleta.

#### ABSTRACT

Girotto, Thiago. Evaluation of the influence of ultraviolet radiation on the mechanical properties of the composite Sisal / polyurethane. 2017. 57 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Polymers derived from petroleum have source of nonrenewable raw material, long time of degradation in the environment and uses solvent in its synthesis. Biodegradable polymers, raw materials from renewable sources is an alternative to these problems, as they do not harm the environment, they do not pose any health risks. Green composites can be used instead of polymer matrix composites reinforced with glass or carbon fibers in some applications. The effects of ultraviolet radiation on polymers will depend on three factors: the radiation dose per unit time and area, temperature and the presence or absence of oxygen. Depending on the dose of the radiation at a given time, there will be the formation of free radicals, then the chain scission or crosslinking, which may affect the mechanical properties. This work aims to study the effect of ultraviolet radiation on the mechanical properties by means of a three - point flexural test of sisal composite with polyurethane polymer matrix derived from oil castor. The fracture surfaces were analyzed using the SEM and the water absorption was measured. The results indicate that the ultraviolet radiation decreases the rupture tension and the swelling after 24 hours was 8%. Composites of sisal fiber, dispersed and woven, can be used in places where they are subject to ultraviolet radiation and a humidity, and a mechanical request as long as they are within the parameters in this work.

Keywords: composite, sisal, polyurethane, ultraviolet radiation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classificação de materiais compósitos	14
Figura 2 – Classificação de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e	
alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas (c) descontínuas e aleatoriamente	
desalinhadas	15
Figura 3 - Deformação da fibra-matriz devido a carga aplicada	15
Figura 4 - Perfis tensão-posição quando o comprimento da fibra é (a) igual ao	
comprimento crítico, (b) maior que o comprimento crítico e (c) menor que o	
comprimento crítico.	16
Figura 5 - Formação de um grupo uretano	18
Figura 6 - Molécula do triglicerídeo do ácido ricinoléico	20
Figura 7 – Folhas de sisal (a) esboco (b) folhas de sisal	21
Figura 8 – Estrutura molecular da lignina e as possíveis interações com grupos	
isocianatos livres presentes no adesivo durante a preparação do compósito	23
Figura 9 - Espectro da radiação eletromagnética	23
Figura 10 - Ensaio de flexão com corpo de prova bi apoiado e carga central	26
Figura 11 – Fluxograma do processo de obtenção e caracterização dos compósit	os
	28
Figura 12 - Fibras de sisal cortadas.	29
Figura 13 - Fibras de tecidos de sisal	29
Figura 14 – (A) Pré-polímero (B) poliol	30
Figura 15 - Compósito de fibras de sisal/PU (a) durante (b) após a prensagem	31
Figura 16 – Corpos de provas na irradiação UV. (A) Irradiação UVC (B) Irradiaçã	0
UVA	32
Figura 17 – Amostras de compósitos de sisal/PU para o ensaio de flexão. (A) Ser	n
irradiar (B) Irradiadas com UVA (C) Irradiadas com UVC	32
Figura 18 – (a) Balança (b) Micrômetro (c) Paquímetro	33
Figura 19 – Microscópio Eletrônico de Varredura	34
Figura 20 – Micrografia de MEV da fibra de sisal (A) Corte por tesoura (B) Corte p	or
guilhotina	35
Figura 21 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos de	е
fibras dispersas/poliuretano sem irradiar	38

Figura 22 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos d	е
PU/fibras dispersas (A) Com UVA (B) Com UVC	39
Figura 23 - Curvas médias de tensão versus deformação para compósitos de fibr	as
dispersas/PU	40
Figura 24 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos d	е
PU/tecidos sem irradiar	41
Figura 25 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos d	е
PU/tecidos de sisal (A) Com UVA (B) Com UVC	42
Figura 26 - Curvas médias de tensão versus deformação para compósitos de	
tecidos de sisal/PU sem e com radiação	43
Figura 27 – Micrografia da fratura do compósito sem irradiar após ensaio de flexa	io
em três pontos (A) Fibras dispersas (B) Tecidos	44
Figura 28 – Micrografia da fratura do tecido/PU	45
Figura 29 – Micrografia da fratura do compósito irradiado com UVA	46
Figura 30 – Micrografia da fratura do compósito irradiado com UVC	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de polímeros [1]	17
Tabela 2 – Comparação de energias de ligação e comprimentos de onda de	
ligações química [11]	25
Tabela 3 - Caraterização das fibras de sisal	36
Tabela 4 – Caracterização do PU derivado de óleo de mamona sem irradiação, co	om
radiação UVA e radiação UVC [19]	36
Tabela 5 – Valores de densidade e inchamento nos compósitos de fibras	
dispersas/PU, sem radiação e após radiação UVA e UVC	37
Tabela 6 - Valores de densidade e inchamento nos compósitos de Tecidos/PU, s	em
e com radiação.	37
Tabela 7 – Comparação de compósitos de fibras dispersas com e sem radiação.	40
Tabela 8 – Comparação de compósitos de tecidos com e sem radiação.	44
Tabela 9 – Comparação de Compósitos	48

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

- ABS Acrilonitrilo Butadieno Estireno
- ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- **ASTM** American Society for Testing and Materials
- DAMEC Departamento Acadêmico da Mecânica
- GRMATS Grupo de Materiais Triboligia e Superfície
- GQATP Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros
- IARC International Agency for Research on Cancer
- IQSC Instituto de Química de São Carlos
- IFPR Instituto Federal do Paraná
- LAPOC Laboratório de Polímeros e Compósitos
- MEV Microscópio Eletrônico de Varredura
- PR Paraná
- **PU** Poliuretano
- SP São Paulo
- USP Universidade de São Paulo
- UTFPR Universidade Tecnológica Federal do Paraná
- UV Ultravioleta
- UVA Ultravioleta A
- UVC Ultravioleta C

## SUMÁRIO

1	II	NTI	ROE	DUÇÃO	13
2	F	UN	IDA	MENTAÇÃO TEÓRICA	14
	2.1		Cor	npósitos	14
	2	2.1.	1	Compósitos reforçados com fibras	15
	2.2		Polí	meros	16
	2	.2.	1	Poliuretanos	18
	2	.2.2	2	Poliuretano derivado do óleo de mamona	19
	2.3		Fibr	as de sisal	20
	2.4		Cor	npósitos Verdes	21
	2.5		Efei	itos da radiação UV em polímeros	23
	2.6		Ens	aios mecânicos	25
	2	.6.	1	Flexão	25
	2	.6.2	2	Análise de Densidade e Inchamento	26
	2	.6.	3	MEV	27
	3.1		Flux	kograma	28
	3.3		Тес	ido de Sisal	29
	3.4		Poli	uretano	30
	3.5		Fab	ricação do compósito	30
	3.6		Irra	diação UV	31
	3.7		Ens	aio de flexão	32
	3.8		Aná	lises de Densidade e Inchamento	32
	3.9		ME	V	33
4	R	RES	SUL	TADOS	35
	4.1		Fibr	as	35
	4.2		Der	nsidade e inchamento	36
	4.3		Ens	aio de Flexão	38
	4.4		ME	V	44
5	С	10	NCL	USOES	50
6	S	SU0	GES	TÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	51
7	R	REF	ER	ÊNCIAS	52

#### 1 INTRODUÇÃO

Compósito de fibras com polímeros aliam resistência mecânica com baixa densidade, o que pode ser interessante em diversas aplicações, como a aviação e construção civil [1-3].

Polímeros derivados de petróleo possuem alguns inconvenientes, como fonte de matéria prima não renovável, tempo longo de degradação no meio ambiente e o solvente utilizado na sua síntese. O uso de solventes [1] e outros aditivos químicos [4] acarretam diversos problemas de saúde aos usuários, pois eles são cancerígenos e mutagênicos [5-7]. O poliuretano derivado de óleo de mamona é uma alternativa, pois é derivado de matéria prima renovável [8], é biodegradável [9] e não utiliza solvente [10].

As fibras sintéticas apresentam resistência mecânica e custo elevado [4]. As fibras naturais são provenientes de fonte de matéria prima renovável e biodegradáveis, porém tem incompatibilidade de interface com polímeros derivado de petróleo, ocasionando a necessidade de tratamentos químicos [3] ou a utilização de agentes de acoplamentos [11].

Compósitos de fibras naturais e poliuretano derivada de óleo de mamona (PU) é uma solução, pois ocorre reação química entre a lignina da fibra e o diisocianato do poliuretano, dispensando os tratamentos químicos [3].

A irradiação UV nos compósitos de fibras naturais/PU pode provocar o entrecruzamento ou a quebra de cadeias, que são observados através das alterações de cor, perda de brilho e fissuração superficial [7], e também pode ocorrer alteração das suas propriedades mecânicas [11].

O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento mecânico do compósito de sisal e poliuretano derivado do óleo de mamona, sob a influência da radiação ultravioleta. Foram utilizados ensaios de flexão em três pontos, analise da fratura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de densidade, inchamento e absorção de água para analisar os compósitos antes e após a irradiação com radiação ultravioleta.

No capítulo 2 é discutido o conceito sobre compósitos, polímeros e fibras, além do efeito da radiação ultravioleta e ensaios mecânicos. No capítulo 3, os métodos de preparação das amostras do compósito de fibra de sisal e PU, e os equipamentos utilizados para a caracterização do material. No capítulo 4 resultados e discussão e no capitulo 5, conclusões.

### 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, são apresentados os conceitos básicos envolvendo compósitos, polímeros, fibras de sisal, compósitos verdes e ensaios mecânicos.

### 2.1 Compósitos

Segundo Mano, a combinação de dois ou mais materiais, formam um compósito, com objetivo de obter propriedades que não são possíveis de encontrar nesses materiais isoladamente [1].

Compósitos são constituídos por duas fases, uma delas é a matriz e a outra é a fase dispersa [12]. Cada fase constituinte pode ser de materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos, contudo, essas combinações ficam limitadas à compatibilidade entre os componentes e as condições de processamento [3].

As propriedades dos compósitos são ligadas com as fases constituintes, sendo assim podem variar conforme a proporção e a geometria dessas fases. Uma forma de classifica-las está representada na Figura 1 [12].



Figura 1 - Classificação de materiais compósitos Fonte - adaptado [12]

#### 2.1.1 Compósitos reforçados com fibras

Compósitos reforçados com fibras apresentam uma melhor resistência e/ou rigidez com relação ao peso. O grau de melhoria dessas propriedades é influenciado pelo comprimento e orientação da fibra [12]. A classificação dos compósitos conforme orientação das fibras pode ser observada na Figura 2.



Figura 2 – Classificação de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas (c) descontínuas e aleatoriamente desalinhadas Fonte - [12]

A melhora nas propriedades está relacionada também a diversos outros fatores, como comprimento, a transmissão da carga aplicada da matriz para o reforço, a relação interfacial entre ambos [3].

Quando uma tensão é aplicada no compósito a ligação fibra-matriz cessa na extremidade da fibra, gerando um padrão de deformação da matriz como ilustrado na Figura 3. Ou seja, não há transmissão de carga a partir da matriz em qualquer uma das extremidades da fibra [12].



Figura 3 - Deformação da fibra-matriz devido a carga aplicada Fonte - [12]

O comprimento da fibra irá definir o aumento na resistência e rigidez do compósito, e para que esse aumento nas propriedades seja efetivo é calculado um comprimento crítico de fibra (*lc*) dependente do seu limite de resistência à tração ( $\sigma^*_f$ ), o diâmetro da fibra (*d*), e a resistência fibra-matriz ( $\tau_c$ ), conforme Equação 1 [13].

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c} \tag{1}$$

O perfil tensão-posição varia conforme o comprimento da fibra quando a tensão aplicada é igual ao limite de resistência à tração do material, esse fenômeno pode ser observado na Figura 4 [13].



Figura 4 - Perfis tensão-posição quando o comprimento da fibra é (a) igual ao comprimento crítico, (b) maior que o comprimento crítico e (c) menor que o comprimento crítico. Fonte - [13]

As relações e interações entre fibra-matriz são as principais responsáveis pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço e suas propriedades vão variar de acordo com cada composição dos compósitos [13].

As matrizes têm como funções principais unir as fibras e distribuir tensões, bem como barrar a propagação de trincas do material. As matrizes poliméricas são utilizadas por seu baixo custo e grande facilidade de processamento [12].

#### 2.2 Polímeros

Polímeros vem do grego poli (muito) e mero (repetição) [1]. Basicamente são formados por compostos orgânicos (carbono, hidrogênio) e outros elementos não metálicos unidas por ligações covalentes, na cadeia principal [12]. Na Tabela 1 é mostrada a classificação de polímeros.

Critério	Classe do polímero
Origem do polímero	• Natural • Sintético
Número de monômeros	<ul><li>Homopolímero</li><li>Copolímero</li></ul>
Método de preparação do polímero	<ul> <li>Polímero de adição</li> <li>Polímero de condensação</li> <li>Modificação de outro polímero</li> </ul>
Estrutura química da cadeia polimérica	<ul> <li>Poli-hidrocarboneto</li> <li>Poliamida</li> <li>Poliéster etc</li> </ul>
Encadeamento da cadeia polimérica	<ul> <li>Seqüência cabeça-cauda</li> <li>Seqüência cabeça–cabeça, cauda–cauda</li> </ul>
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	• Seqüência <i>cis</i> • Seqüência <i>trans</i>
Taticidade da cadeia polimérica	<ul> <li>Isotático</li> <li>Sindiotático</li> <li>Atático</li> </ul>
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	<ul><li>Termoplástico</li><li>Termorrígido</li></ul>
Comportamento mecânico do polímero	• Borracha ou elastômero • Plástico • Fibra

Tabela 1 – Classificação de polímeros [1]

Os polímeros podem ser divididos em três grandes grupos de acordo com o comportamento mecânico: borrachas, plásticos e fibras. Pois, depende da mobilidade molecular, ou seja, da sua estrutura química e número de meros na cadeia principal [1].

Apesar da versatilidade que os polímeros apresentam eles podem ser nocivos à saúde e ao meio ambiente, pois a maior parte deles faz uso de solventes, e esses, podem trazer riscos mesmo em quantidades pequenas, devido às suas propriedades cancerígenas e mutagênicas [5, 6].

A International Agency for Research on Cancer (IARC), cita componentes químicos como Butadieno, usados para sintetização da resina de acrilonitrilo

butadieno estireno (ABS), e a Acrilamida, a qual forma o polímero Poliacrilamida [7] como potencias agentes cancerígenos.

As indústrias vêm buscando alternativas para minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de polímeros derivados de petróleo. Dentre as alternativas estão o reaproveitamento e a reciclagem, práticas que vêm aumentando com o tempo. A conscientização de um descarte e destino adequados também é de fundamental importância. Recentemente a produção e utilização de polímeros biodegradáveis ou polímeros verdes surge como mais uma alternativa, a qual, devido sua viabilidade técnica e econômica, apresenta grande potencial de expansão.

#### 2.2.1 Poliuretanos

Poliuretanos polímeros que tem a função uretano na cadeia principal, são formados a partir de uma ligação entre um poliol e um isocianato, este podendo ser di ou polifuncional [14]. A reação entre um isocianato e um composto que contenha o grupo –OH (hidroxila), forma o grupo uretano [15], Figura 5.



Um dos meios de obtenção de poliuretanos é o sistema que utiliza prépolímeros, onde é feita uma pré-polimerização com um poliol, aumentando sua massa molecular, deixando uma quantidade de isocianato livre para reação com o poliol final [11], conforme a Figura 6.



## Figura 6 - Reação de polimerização das poliuretanas através do sistema de pré-polímeros Fonte – [17]

Durante o processo de polimerização das poliuretanas podem ocorrer reações entre os radicais isocianatos livres do pré-polímero e outros grupos além das hidroxilas do poliol [11].

Os polióis podem ser poliésteres, poliéteres, ou ter estrutura hidrocarbônica; enquanto os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos ou policíclicos. Essa ampla variedade de reagentes permite uma grande diversidade de compostos com diferentes propriedades, fazendo com que os poliuretanos tenham muitas formas e aplicações [13].

As poliuretanas podem ter polióis derivados tanto de petróleo quanto de óleos vegetais como soja, canola, milho, palma e mamona [18]. A poliuretana derivada do óleo de mamona apresenta diversas vantagens em relação a outros tipos de polímeros, como não exalar produtos orgânicos voláteis [16], ser biodegradável e não ser utilizada como alimento.

#### 2.2.2 Poliuretano derivado do óleo de mamona

O Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) do Instituto de Quimica de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC – USP) desenvolvem pesquisas de poliuretanos derivados do óleo de mamona desde 1980 [19]. O óleo de mamona é formado pelo triglicerídeo do ácido ricinoléico, que é um ácido graxo que possui três grupos funcionais ativos, como pode ser observado na Figura 6 [20].



Figura 6 - Molécula do triglicerídeo do ácido ricinoléico Fonte - [20].

Este triglicerídeo é um dos poucos ácidos graxos com três grupos reativos em sua composição: o grupo carbonila no primeiro carbono, a dupla ligação no 9º carbono e a hidroxila no 12º carbono [18].

Outras formulações de poliuretano desenvolvidas são comercializadas pelas empresas Cequil e Poliquil, de Araraquara, SP, com aplicações na engenharia, como fibras sintéticas, esmaltes, lubrificantes, resinas, aglomerantes e plásticos [18].

A poliuretana comercializada como adesivo Polibond foi utilizada na síntese de compósito feito à base de borracha de pneus triturada [21], substituto do aglomerante de uréia-formaldeído, comum em indústrias moveleiras na fabricação de painéis de madeira [22], e no processamento de compósito utilizando fibras naturais, de sisal e coco [23].

O Laboratório de Polímeros e Compósitos da UTFPR estuda desde 2010 compósitos de poliuretano derivados de óleo de mamona, fornecido pela Cequil, e fibras naturais como o sisal [13], juta [24], curauá [25], resíduo de MDF [26] e bananeira [27].

#### 2.3 Fibras de sisal

A fibra de sisal é uma das fibras naturais mais utilizadas e é muito facilmente cultivada. Esta tem tempos de renovação curtos e cresce nas sebes de

campos e faixas ferroviárias [28]. A Tanzânia e o Brasil são os dois principais países produtores [28]. A fibra de sisal é uma erva dura extraída das folhas da planta de sisal (Agave sisalana). Um esboço de uma planta de sisal é mostrado na Figura 7.



Na indústria de construção civil, as fibras de sisal são utilizadas como reforço de concreto, conforme a pesquisa por Soto *et al.*[29], avaliando o comportamento pós-fissuração de blocos, prismas e pequenas paredes através de ensaios de compressão. Mostraram que a adição de sisal nos compostos ocorreu um aumento de deformação e rompimento dúctil em relação às amostras sem adição da fibra.

As fibras de sisal podem ser industrializadas e convertidas em fios, barbantes, cordas, tapetes, sacos, bolsas, chapéus e artesanato. Além disso, na fabricação de pasta celulósica, empregada na confecção do papel Kraft e de outros tipos de papéis finos [30].

#### 2.4 Compósitos Verdes

Compósitos verdes podem ter uma vasta utilização na indústria automotiva e aeronáutica, na fabricação de painéis, consoles entre outros, substituindo compósitos de matriz polimérica reforçada com vibras de vidro [31], sendo que compósitos verdes tem a vantagem de serem biodegradáveis. Contudo, um dos problemas associados aos compósitos de fibras naturais é sua interface com a matriz, responsável pela transferência de esforços, que por sua vez, muitas vezes, não possui uma adesão adequada, e com isso, pode comprometer o desempenho do compósito [2, 32].

As fibras naturais são normalmente hidrofílicas, e com isso se tornam incompatíveis com estruturas hidrofóbicas, que é o caso da maior parte dos polímeros, que são utilizados como matriz de compósito [33]. Bismarck *et al.* [34] relatou que a mercerizarão e inserção de metacrilato de metila aumenta a temperatura máxima de decomposição em 10°C comparada com fibras não tratadas.

Jacob *et al.* [35] analisou o efeito de tratamentos na resistência à tração no tecido sisal para reforço de compósitos de borracha natural. Os resultados obtidos possuem uma boa relação custo/benefício tornando promissora sua utilização.

Baiardo *et al.* [36] estudaram estireificação e eterificação. No geral, a lignina é retira da fibra para que ocorra compatibilidade entre os materiais [13], e com isso, é possível melhorar as propriedades mecânicas. Os resultados mostraram uma boa adesão entre as fibras de sisal e polimeros, aumentando a resistência mecânica do compósito.

No composito de PU com fibra natural, o isocianato livre do poliuretano pode ligar-se com os hidrogêneos ativos na lignina do sisal. Essa interação química pode fazer com que durante um esforço mecânico ocorra uma melhor distribuição de carregamento na estrutura do compósito, e assim, melhorar seu desempenho, sem que ocorram tratamentos químicos nas fibras do sisal [13]. A Figura 8 é mostrada uma possível estrutura molecular da lignina e as possíveis interações químicas com o isocianato livre.



Figura 8 – Estrutura molecular da lignina e as possíveis interações com grupos isocianatos livres presentes no adesivo durante a preparação do compósito Fonte - [13]

Silva apresentou trabalhos sobre o uso sobre compósitos verdes utilizando poliuretana derivada de óleo de mamona e fibras naturais [23]. Estes mostraram bons resultados de resistência à mecânica devido a boa adesão. Colocar os resultados

#### 2.5 Efeitos da radiação UV em polímeros

Radiações eletromagnéticas são produzidas pela oscilação de campo elétrico e magnético que se propagam com velocidade da luz. Podem ser geradas por fontes naturais ou por dispositivos construídos pelo homem [37]. A Figura 9 é mostrada o espectro da radiação eletromagnética.



Figura 9 - Espectro da radiação eletromagnética

Fonte - [37]

A radiação UV é definida como toda a radiação com comprimento de onda entre 200nm e 400nm. Sua principal fonte é o Sol [38]. Algumas regiões recebem denominação especial: UVA para 320 - 400nm, UVB para 280 - 320nm e UVC para 200 - 280nm.

Pode-se considerar 315nm um ponto de divisão mais apropriado entre UVA e UVB [38]. Sua maior parte é absorvida ou espalhada pela atmosfera, principalmente pelo ozônio. O ozônio absorve os menores comprimentos da radiação UV, reação responsável pelo aumento da temperatura na estratosfera (15 – 50 km), onde está localizada sua máxima concentração, chamada camada de ozônio (25 – 35 km) [38]. Ela atua em estruturas atômicas, dissociando moléculas, assim afetando muito os seres vivos e alguns materiais (plásticos e polímeros), e o ozônio é o seu principal filtro [38].

Os efeitos da radiação em polímeros vão depender de três fatores: a dose da radiação por unidade de tempo e de área, temperatura e presença ou não de oxigênio. Dependendo da dose da radiação em um determinado tempo, haverá a formação de radicais livres, em seguida, a cisão de cadeias ou reticulação. A associação da radiação e do aumento de temperatura modificará a mobilidade dos radicais livres e diminuirá as recombinações. Se tiver a presença de oxigênio haverá processos oxidação [11].

Sempre que a energia incidente da radiação for maior que a energia de ligação química existente no polímero, ocorrera uma reação química. Esta reação pode ser observada por pequenas alterações de cor, perda de brilho, fissuras na superfície [11]. Na Tabela 2 é mostrada a energia de ligação de algumas ligações químicas e o comprimento de onda equivalente, sem considerar as ligações vizinhas.

Tabela 2 – Comparação de energias de ligação e comprimentos de onda de ligações química[11]

Ligação química	Energia de ligação (kcal/mol)	Comprimento de onda (nm) equivalente
0-Н	111	259
C-C	36	345
C=C	610-630	195-189
C=O	100	286
C-H <sup>a</sup>	99	290
N-H	93	306
C-0	84	340
C-N	70	410

O Laboratório de Polímeros e Compósitos da UTFPR estuda desde 2010 os efeitos da radiação nos compósitos verdes, por exemplo, fibras naturais como o sisal [13], juta [24], curauá [25], resíduo de MDF [26] e bananeira [27].

## 2.6 Ensaios mecânicos

A avaliação da resistência e estudo da fratura dos compósitos são fatores decisivos na seleção de materiais. Neste capitulo serão apresentados os ensaios de flexão, MEV e densidade.

## 2.6.1 Flexão

As propriedades à flexão são determinadas para o controle de qualidade e para a especificação de materiais [39]. A partir de um corpo de prova é retirado material a ensaiar, geralmente uma barra retangular moldada diretamente ou cortada de chapas ou perfis [39]. A Figura 10 mostra o ensaio de flexão:

No ensaio de flexão, as propriedades de interesse são a resistência e o módulo de elasticidade em flexão. As configurações de aplicação de carga podem ser três ou quatro pontos, dependendo do material a ser analisado. A resistência à

flexão representa a tensão máxima suportada pelas fibras externas de um corpo de prova sujeito a dobramento, no momento da quebra. O módulo de elasticidade em flexão representa a razão, no regime elástico, entre tensão e deformação. descrito pela norma ASTM D790-03 [40].



Figura 10 - Ensaio de flexão com corpo de prova bi apoiado e carga central Fonte - [39]

O comportamento de qualquer barra deformável sujeita a um momento fletor provoca o alongamento do material na parte inferior da barra e a compressão do material na porção superior da barra [41]. Por consequência, entre essas duas regiões deve existir uma superfície, denominada *superfície neutra*, na qual não ocorrerão mudanças nos comprimentos das fibras longitudinais do material.

#### 2.6.2 Análise de Densidade e Inchamento

A massa específica ou densidade refere-se à relação existente entre a massa de determinado material e o volume do mesmo. Sendo massa em grama (g) e volume em centímetro cúbico (cm<sup>3</sup>), de acordo com a equação 2 [42]:

$$\rho = \frac{m}{v} \tag{2}$$

A realização deste ensaio consiste na medição com paquímetro da largura e comprimento, da espessura com um micrômetro e da massa com o uso de balança de precisão.

Na análise de inchamento, o ensaio deve ser realizado com submersão de 5 amostras de cada compósito, em água destilada por 2 e 24 horas. A análise deve ser realizada na medição da base e da espessura inicial dos corpos e a observação do aumento dessa dimensão em 2 e 24 horas de submersão [43].

## 2.6.3 MEV

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise micro estrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação [44]. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise micro estrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. A observação e análise de fratura teve um grande avanço com o uso do microscópio eletrônico de varredura [44].

O material a ser estudado por MEV deve ser condutor. Materiais não condutores, como a maioria dos polímeros, devem ser metalizados com revestimentos condutivos [44].

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo são descritos os métodos de preparação e a caracterização das amostras do compósito de fibra de sisal e PU, antes e após a exposição à radiação ultravioleta e os equipamentos utilizados para a análise das amostras.

## 3.1 Fluxograma

O fluxograma da Figura 11 apresenta as etapas deste trabalho.



Figura 11 – Fluxograma do processo de obtenção e caracterização dos compósitos

## 3.2 Fibras de Sisal

As fibras foram adquiridas na empresa SisalSul, São Paulo-SP, cortadas com aproximadamente 5 mm de comprimento. O único processamento prévio foi secagem em estufa a 70° C por 24 horas antes da preparação dos compósitos. Na Figura 12 é mostrada as fibras dispersas de sisal.



Figura 12 - Fibras de sisal cortadas.

## 3.3 Tecido de Sisal

Os tecidos de sisal bidirecional com aproximadamente 2 mm de espessura, composto por fios de sisal com aproximadamente 1 mm de espessura, foram adquiridos na Casa Nova Comércio de Embalagens, Curitiba - PR.

O único processamento prévio das fibras foi secagem em estufa a 70º C por 24 horas antes da preparação dos compósitos. Na Figura 13 é mostrada os tecidos de sisal.



Figura 13 - Fibras de tecidos de sisal

#### 3.4 Poliuretano

A preparação do polímero foi realizada conforme instruções do fabricante, mantendo a proporção em massa de poliol e pré-polímero em 1,0:1,0 em peso. O poliuretano tem sido fornecido pela empresa Cequil, de Araraquara-SP. Na Figura 14 é mostrada os recipientes contendo poliol e pré-polímero para formar o PU.



(A) (B) Figura 14 – (A) Pré-polímero (B) poliol

### 3.5 Fabricação do compósito

Os compósitos de fibras dispersas foram obtidos através da mistura manual das fibras com a PU, utilizando a proporção em massa de 50% de fibras e 50% de PU. Foram então prensadas em prensa hidráulica com pressão de 3,75 MPa. Os compósitos de tecido de sisal e PU, foram obtidos com a colocação de PU sobre camadas de tecido de sisal, cortadas em pedaços quadrados de aproximadamente 15 cm de lado, sendo colocadas em prensa hidráulica com pressão de 4MPa.

Os processos foram executados a temperatura ambiente, a desmoldagem dos dois materiais foi realizada após um período de 24h para permitir a cura do polímero. Na Figura 15 é mostrada o compósito de fibras de sisal/PU durante e após a prensagem.



Figura 15 - Compósito de fibras de sisal/PU (a) durante (b) após a prensagem

## 3.6 Irradiação UV

Os corpos de provas foram expostos por 1000 horas. A irradiação com luz ultravioleta UVA foi feita utilizando uma lâmpada de UVA da marca Sylvania 15W – 350 BL, com comprimento de onda de radiação a 350 nm.

A irradiação com luz ultravioleta UVC, 1.000 horas, foi realizada utilizando uma lâmpada de UVC da marca Philips 15W –TUV, com comprimento de onda de radiação a 253 nm.

Na Figura 16 é mostrada os corpos de provas na irradiação UVA e UVC.



Figura 16 – Corpos de provas na irradiação UV. (A) Irradiação UVC (B) Irradiação UVA

## 3.7 Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão foram realizados conforme a norma ASTM D790-03, na máquina universal de ensaios EMIC DL10000 do Laboratório de Materiais da UTFPR, com célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaio de 1mm/min.

Na Figura 17 é mostrada as amostras para o ensaio de flexão.



Figura 17 – Amostras de compósitos de sisal/PU para o ensaio de flexão. (A) Sem irradiar (B) Irradiadas com UVA (C) Irradiadas com UVC

## 3.8 Análises de Densidade e Inchamento

A densidade foi determinada pelo método do deslocamento de água, conforme determina a norma EN 323:2002. Para determinação do inchamento em água a 23 °C, de acordo com a norma EN 317:2002 foram medidos, em 5 amostras, 3 pontos

(meio e extremidades) com paquímetro, antes e depois da saturação, sendo extraído o índice médio do inchamento do material.

Na Figura 18 é mostrada os equipamentos utilizados na aferição das amostras.



Figura 18 – (a) Balança (b) Micrômetro (c) Paquímetro

## 3.9 MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM/UTFPR, utilizando o equipamento ZEISS EVO MA15. Na Figura 19 é mostrada o microscópio eletrônico de varredura.



Figura 19 – Microscópio Eletrônico de Varredura

### 4 RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos compósitos de fibras dispersas e tecido de sisal e PU, antes e após a irradiação com radiação UV, através dos ensaios inchamento, mecânicos de flexão e micrografia de MEV.

#### 4.1 Fibras

Na Figura 20 é mostrada a micrografia de MEV de fibra de sisal após secagem a 60°C por 24 horas. Segundo Martin, as fibras de sisal tem estabilidade térmica e o processo de degradação inicia-se aproximadamente a 250°C. Acima desta temperatura, ocorrerá rápida degradação continua como aumento da temperatura, apresentando perda de massa de 72% até cerca de 420°C.

Na Figura 20A, mostra o corte por tesoura e na Figura 18B mostra o corte por guilhotina. Na Figura 18A, o corte não causou esmagamento na fibra e apresentará resultados melhores do que a Figura 20B, pois distribuirá uniformemente os esforços mecânicos e evitando concentradores de tensão.

Segundo Silva, imagens observadas no MEV são as marcas na fibra em formato retangular, decorrentes das células de parênquima, que estão presentes em grande quantidade nas folhas e envolvem completamente as fibras de sisal, porém há resíduos e imperfeições como observado nas fibras dispersas.



Figura 20 – Micrografia de MEV da fibra de sisal (A) Corte por tesoura (B) Corte por guilhotina

Na Tabela 3 é mostrada a caracterização das fibras de sisal estudada por outros autores.

	Resistência a Tração [MPa]	Módulo Elástico [GPa]	Diâmetro [µm]	Lignina [%]
	674 [45]	25 [45]	430 [45]	11,4 [45]
Fibras de Sisal	635 [23]	23 [23]	300 [23]	11 [23]
	630 [46]	22 [46]	320 [46]	9,9 [46]

Tabela 3 - Caraterização das fibras de sisal

Azevedo [19] caracterizou o PU derivado de óleo de mamona sem irradiação, com radiação UVA e UVC, Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização do poliuretano derivado de óleo de mamona sem irradiação, com radiação UVA e radiação UVC [19]

Propriedade	Sem Irradiar	UVA	UVC
Тg	60	66	53
Dureza Shore D	70	74,2	70,4
Dureza Oliver e Pharr (400mN)	0,1	0,12	0,07
Viscosidade (10 <sup>12</sup> Pa.s)	9,4	19	1,8
Ângulo de molhamento (°)	88	66	12
DR-X	Pico em 20°	Pico em 20º mais baixo e mais estreito	Pico 20º posição desloca para valores menores e mais estreito
Compressão	Elastomérico	Fratura dúctil	Fratura dúctil
Tração	Fratura dúctil	Fratura frágil	Fratura dúctil
Cor	Amarelo	Amarelo escuro	Amarelo claro

## 4.2 Densidade e inchamento

Na Tabela 5 são apresentados os valores de densidade e inchamento para o compósito de fibras dispersas/PU, sem radiação e após radiação UVA e UVC.

	Fibras Dispersas PU sem irradiar	Fibras Dispersas PU com UVA	Fibras Dispersas PU com UVC
Absorção de Água 2 Horas [%]	$4,3 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,4$	$4,9 \pm 0,3$
Absorção de Água 24 Horas [%]	13,5 ± 0,8	$12,2 \pm 0,8$	$12,8 \pm 0,6$
Inchamento em Espessura 2 horas [%]	$2,2 \pm 0,34$	1,6 ± 0,2	1,8 ± 0,3
Inchamento em Espessura 24 horas [%]	$8,6 \pm 0,3$	6,1 ± 0,4	$6,6 \pm 0,6$

Tabela 5 – Valores de densidade e inchamento nos compósitos de fibras dispersas/PU, sem radiação e após radiação UVA e UVC

Os compósitos de fibras dispersas/PU sem irradiar e irradiados com radiação UVA e UVC tiveram valores de absorção de agua e inchamento em 2 horas e em 24h semelhantes.

O que pode ser atribuído ao fato que apenas a fibra absorve agua, e a radiação ultravioleta afeta a superfície da PU, conforme observado por Azevedo [19]. Pode se supor que a PU molhou as fibras integralmente e apenas as fibras expostas ao corte absorveu agua.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de densidade e inchamento no compósito de tecidos/PU, sem ou com radiação.

	Tecido de Sisal PU sem Irradiar	Tecido de Sisal PU com UVA	Tecido de Sisal com UVC
Absorção de Água 2 Horas [%]	$1,8 \pm 0,25$	$3,7 \pm 0,2$	2,3 ± 0,15
Absorção de Água 24 Horas [%]	$4,1 \pm 0,4$	$4,9 \pm 0,3$	5,1 ± 0,1
Inchamento em Espessura 2 horas [%]	$1,3 \pm 0,3$	1,6 ± 1,2	$1,4 \pm 0,5$
Inchamento em Espessura 24 horas [%]	6,1 ± 1	$6,5 \pm 0,8$	$6,2 \pm 0,4$

Tabela 6 – Valores de densidade e inchamento nos compósitos de Tecidos/PU, sem e com radiação.

Nos compósitos de tecidos de sisal/PU expostos a radiação UVA e UVC, tiveram menor absorção de água e inchamento em espessura que os compósitos de tecido de sisal/PU sem irradiar. Os corpos de provas irradiados com UVA obtiveram valores superiores aos demais, em função de que esta penetra mais no compósito e ataca somente as fibras.

Os compósitos de fibras de sisal/PU e de tecidos de sisal/PU mostram bons resultados se comparamos com MDF [26] e compósitos de pinhão/PU [45].

Absorção em água e inchamento em espessura após 24 horas, o MDF obteve resultados próximos a 15% e o compósito de pinhão/PU, aproximadamente 4%.

### 4.3 Ensaio de Flexão

As curvas de tensão de flexão *versus* deformação dos compósitos de fibras dispersas/poliuretano sem irradiação são mostradas na Figura 21.





Observa-se que as curvas de tensão versus deformação para os compósitos de fibras dispersas/poliuretano com e sem irradiação, mostraram dispersões nos valores de tensão máxima de flexão, bem como de deformação máxima dos compósitos. Os dados obtidos significam que, a dispersão das fibras na matriz durante o procedimento manual de fabricação não foi concretizada de maneira adequada, gerando em regiões da placa de compósito com maior ou menor razão entre a quantidade de fibras e de poliuretano. Além disso, pode ter ocorrido alteração devido ao aprisionamento de bolhas durante o processamento do compósito, que não foram anulados pela aplicação da pressão.

As curvas de tensão de flexão *versus* deformação dos compósitos de fibras dispersas/poliuretano com irradiação UVA e UVC são mostradas na Figura 22.



Figura 22 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos de PU/fibras dispersas (A) Com UVA (B) Com UVC

Nota-se que as curvas de tensão versus deformação, para compósitos de fibras dispersas/poliuretano com irradiação UVA e UVC, ocorreu diminuição da tensão máxima e aumento da deformação em relação aos compósitos sem irradiar.

O compósito de fibras dispersas/poliuretano com irradiação UVA apresentou valores da tensão e deformação menores do que do compósito de fibras dispersas/poliuretano com irradiação UVC, pois a radiação UVA é menos penetrante e afeta as ligações químicas simples da superfície gerando trincas que afetam as propriedades mecânicas.

Na Tabela 7 são mostrados os dados obtidos no ensaio de flexão e a comparação de compósitos de fibras dispersas sem e com radiação.

Tabela 7 – Comparação de compósitos de fibras dispersas com e sem radiação.

	Sem Irradiar	UVA	UVC
σmax [MPa]	37 ± 6	20 ± 2	36 ± 1
Deformação [mm/mm]	4.10 <sup>-4</sup> ± 10 <sup>-4</sup>	7.10 <sup>-4</sup> ± 10 <sup>-4</sup>	3.10 <sup>-4</sup> ± 10 <sup>-4</sup>
Módulo de elasticicdade [GPA]	1,63 ± 0,23	1,71 ± 0,2	1,6 ± 0,2

Na Figura 23 são mostradas as médias dos compósitos de fibras dispersas/poliuretano com e sem radiação.



Figura 23 - Curvas médias de tensão versus deformação para compósitos de fibras dispersas/PU

As curvas de tensão de flexão *versus* deformação dos compósitos de tecidos de sisal/poliuretano sem irradiação são mostradas na Figura 24.



Figura 24 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos de PU/tecidos sem irradiar

Observa-se que as curvas de tensão versus deformação para os compósitos de tecidos de sisal/poliuretano com e sem irradiação, mostraram dispersões nos valores de tensão máxima de flexão, bem como de deformação máxima dos compósitos. Durante o procedimento manual de fabricação não foi concretizada de maneira adequada, gerando em regiões da placa de compósito com maior ou menor razão entre a quantidade de fibras e de poliuretano. Além disso, pode ter ocorrido alteração devido ao aprisionamento de bolhas durante o processamento do compósito, que não foram eliminadas pela aplicação da pressão.

As curvas de tensão de flexão *versus* deformação dos compósitos de tecidos de sisal/poliuretano com irradiação UVA e UVC, são mostradas na Figura 25.



Deformação (mm/mm)

(b)

Figura 25 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos de PU/tecidos de sisal (A) Com UVA (B) Com UVC

Nota-se que as curvas de tensão versus deformação, para compósitos de tecidos de sisal/poliuretano com irradiação UVA e UVC, ocorreram diminuição da tensão máxima e aumento da deformação em relação aos compósitos sem irradiar.

O compósito de fibras dispersas/poliuretano com irradiação UVA apresentou valores da tensão e deformação maiores do que do compósito de fibras dispersas/poliuretano com irradiação UVC, pois a radiação UVA é menos penetrante e afeta as ligações químicas simples da superfície gerando trincas que afetam as propriedades mecânicas.

Na Figura 26 são mostradas as médias dos compósitos de fibras dispersas/poliuretano com e sem radiação.



Figura 26 - Curvas médias de tensão versus deformação para compósitos de tecidos de sisal/PU sem e com radiação

Na Tabela 8 é mostrada os dados obtidos no ensaio de flexão e a comparação de compósitos de fibras dispersas sem e com radiação.

rabela e comparação do compositor do toriado com o com radiação.				
	Sem Irradiar	UVA	UVC	
<b>σ</b> max [MPa]	55 ± 8	39 ± 4	29 ± 4	
Deformação [mm/mm]	3.10 <sup>-4</sup> ± 10 <sup>-4</sup>	5.10 <sup>-4</sup> ± 10 <sup>-4</sup>	6.10 <sup>-4</sup> ± 10 <sup>-4</sup>	
Módulo de elasticidade [GPa]	$2,4 \pm 0,3$	2,5 ± 0,2	$2,26 \pm 0,20$	

Tabela 8 – Comparação de compósitos de tecidos com e sem radiação.

## 4.4 MEV

Na Figura 27 é mostrada micrografia da fratura dos compósitos de fibras dispersas/PU e tecidos de sisal/PU sem Irradiar.



(A)



Figura 27 – Micrografia da fratura do compósito sem irradiar após ensaio de flexão em três pontos (A) Fibras dispersas (B) Tecidos

Na Figura 27A, o compósito de fibras dispersas/PU sem irradiar rompeu sem esticar no ensaio de flexão. A distância entre a fibra e poliuretano é pequena, indicando boa aderência entre a PU e a fibra.

Na Figura 27B, o compósito de tecidos de sisal/PU sem irradiar rompeu por cisalhamento no ensaio de flexão, caracterizando uma ruptura frágil. Na Figura 28 é mostrada a fratura do tecido/PU.



Figura 28 – Micrografia da fratura do tecido/PU

Nota-se na Figura 28, bolhas no interior dos compósitos, justificando a baixa resistência nos ensaios mecânicos em relação aos demais compósitos de sisal/PU.

A fratura ocorre por destacamento da fibra da matriz polimérica, também ocorrendo fratura na fibra, e fratura dúctil na PU. Vasco [13] observou fratura semelhante em compósitos de PU/sisal, porém com presença menor de bolhas na matriz.

Na Figura 29 é mostrada micrografia da fratura dos compósitos de fibras dispersas/PU e tecidos de sisal/PU irradiados com UVA.







(b)

Figura 29 – Micrografia da fratura do compósito irradiado com UVA (A) Fibras dispersas (B) Tecido

Na Figura 30 é mostrado micrografia da fratura dos compósitos de fibras dispersas/PU e tecidos de sisal/PU irradiados com UVC.



(b)

Figura 30 – Micrografia da fratura do compósito irradiado com UVC (A) Fibras disperso (B) Tecido

Observa-se na Figura 30 que os compósitos irradiados com UVC têm quantidades de bolhas menor do que os compósitos irradiados com UVA, apresentando resultados melhores nos ensaios mecânicos.

Segundo Silva [3], os compósitos de fibras de sisal/PU e de fibras de coco/PU observados no microscópio eletrônico de varredura apresentaram bolhas, gerando valores próximos nos ensaios mecânicos realizados por outros autores, por ela pesquisados.

Segundo Vasco [13], a presença de bolhas diminui as propriedades mecânicas nos compósitos de fibras de sisal/PU, sem e com radiação gama. Percebeu que durante o procedimento manual de fabricação não foi realizado de maneira adequada, gerando bolhas em regiões da placa de compósito com maior ou menor razão entre a quantidade de fibras e de poliuretano.

Na Tabela 9 é mostrado a comparação de compósitos de sisal/PU e outros compósitos verdes.

Compósitos	Tensão maxima [MPa]	Módulo Elástico [GPa]	Absorção em Água 24 horas [%]	Inchamento em Espessura 24 horas [%]
Fibras Dispersas de Sisal/PU sem Irradiar	37 ± 6	1,63 ± 0,23	13,5 ± 0,8	8,6 ± 0,3
Tecidos de Sisal/PU sem irradiar	55 ± 8	$2,4 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,4$	6,1 ± 1
Fibras Dispersas de Sisal/PU com UVA	20 ± 2	1,71 ± 0,2	$12,2 \pm 0,8$	$6,1 \pm 0,4$
Tecidos de Sisal/PU com UVA	39 ± 4	$2,5 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,8$
Fibras Dispersas de Sisal/PU com UVC	36 ± 1	1,6 ± 0,2	$12,8 \pm 0,6$	$6,6 \pm 0,6$
Tecidos de Sisal/PU com UVC	29 ± 4	2,26 ± 0,2	5,1 ± 0,1	$6,2 \pm 0,4$
Coco/PU [23]	42,5 - 51	2,0 - 2,6	5,0 - 11	-
Fibras de pinhão/PU [46]	17,30 ± 2,68	-	4,104 ± 0,012	3,337 ± 0,011

Tabela 9 – Comparação de Compósitos

Nota-se que os compósitos de fibras de sisal/PU sem irradiar apresentam a tensão máxima e o módulo de elasticidade semelhantes em relação aos demais compósitos citados na Tabela 9. Nos ensaios de absorção e inchamento por 24 horas, observou-se que os compósitos de fibras de sisal/PU tiveram resultados inferiores de todos os compósitos citados na Tabela 9. Os compósitos de fibras sisal/PU com UV e os compósitos de tecidos de sisal/PU com UV, no ensaio de absorção e inchamento de água por 24 horas, obtiveram resultados melhores que os compósitos de sisal/PU com UV, no ensaio de absorção e inchamento de água por 24 horas, obtiveram resultados melhores que os compósitos de sisal/PU sem irradiar.

### **5 CONCLUSOES**

Tendo em vista o objetivo do trabalho, que foi avaliar a modificação das propriedades mecânicas dos compósitos de sisal/PU, submetida à ação de radiação ultravioleta, e a partir dos dados experimentais obtidos para as amostras, pode-se concluir que:

- Os ensaios de flexão mostraram que os compósitos de sisal/poliuretano sem irradiação possuem valores de resistência a flexão maior que os compósitos de sisal/ poliuretano com irradiação UVA ou UVC. A incidência de radiação ultravioleta diminui a resistência de flexão e aumenta a deformação dos compósitos de sisal/poliuretano.
- As micrografias de MEV mostraram a presença de bolhas nos compósitos, que são inerentes ao processo de fabricação da PU.
- A fratura ocorreu de múltiplas maneiras incluindo o destacamento e fraturas das fibras e a fratura da matriz.
- As observações das micrografias de MEV das fraturas após o ensaio de flexão indicam que houve boa adesão entre as fibras de sisal e a matriz de PU, mesmo após a incidência de radiação ultravioleta.
- Ocorreu aumento no nível de absorção de água e inchamento em espessura dos compósitos de tecidos de sisal/PU irradiados com UVA e UVC em relação aos compósitos de tecidos de sisal/PU sem irradiar. O máximo percentual de absorção de agua 24 horas foi de 8% para compósitos irradiados com UV e no inchamento em espessura praticamente igual. Os compósitos de fibras de sisal/PU com ou sem irradiação UV tiveram valores dispersos na absorção em água e inchamento em espessura. Os compósitos de fibras de sisal/PU tiveram resultados inferiores aos compósitos irradiados com UVA e UVC.

Considerando os resultados encontrados nos ensaios realizados, pode-se concluir que os compósitos de fibra de sisal, dispersa e tecido, podem ser utilizados em locais onde estejam sujeitos a radiação ultravioleta e a umidade, e a solicitação mecânica desde que estejam dentro dos parâmetros encontrados neste trabalho.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, os compósitos de sisal/poliuretano devem ser fabricados em um ambiente controlado, mantendo a temperatura e a umidade constantes, assim diminuindo a possibilidade de bolhas no interior das amostras.

No processo que antecede a prensagem, melhorar distribuição das fibras e poliuretano, diminuindo as dispersões nos resultados dos ensaios de flexão, densidade e inchamento.

## 7 REFERÊNCIAS

[1] MANO, E., "Polímeros como Materiais de Engenharia". São Paulo: Edgar Blucher, 1991.

[2] SAHEB, D.; Nabi; JOG; J. P. Natural fiber polymer composites: A Review. Advances in Polymer Technology, v.18, p.351–363, 1999.

[3] SILVA, R. V. "Compósito de resina poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras vegetais". Tese de Doutorado, São Carlos: Inter unidades USP, 2003.

[4] GIODA, A.; AQUINO NETO, F. R.; Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. Química Nova, 26(5), 359-365, 2003.

[5] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Press release 153, 2004.

[6] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. IARC Monographs. Vol 29, Lyon, 1982, pp. 93-148, 391-398.

[7] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 39, Lyon, France. 1986, pp. 42-159.

[8] CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. Química Nova na Escola, v. 31, p. 159-164, 2009.

[9] FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C.. Polímeros Biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. Revista Química Nova, Vol. 29, No. 4, 811-816, 2006.

[10] CANGEMI, J. M.; Santos, A. M.; CLARO NETO, S.; "A Revolução Verde da Mamona." Química Nova na Escola, 2010. p: 3-7.

[11] PAOLI, M. A. Degradação e Estabilidade de Polímeros. 2° Edição. Editora Chemkeys, 2009.

**[12]** CALLISTER, W. D.; **Material Science and Engineering an Introduction;** 4° ed. New York, John Wiley & Sons, 1997.

[13] VASCO, M. C. Efeito da Radiação Gama sobre as Propriedades Mecânicas de Compósito de Fibras de Sisal / PU sem uso de Agentes de Acoplamento. 2014. 127 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

**[14]** VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**, 2<sup>a</sup> Edição, Vilar Consultoria Técnica Ltda., Rio de Janeiro, 1998.

[15] LIMA, J.. "Estudo e Desenvolvimento de Argamassa Elastomérica com Base Uretânica". Dissertação de Mestrado, São José dos Campos, SP: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2001. 117.

[16] PLEPIS, A. M. G. "Caracterização térmica e viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas do óleo de mamona". Tese de doutorado, São Carlos: Instituto de Química de São Carlos – USP, 1992.

[17] LIMA, J. E. S. "Estudo e Desenvolvimento de Argamassa Elastomérica com Base Uretânica". Dissertação de Mestrado, São José dos Campos, SP: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2001.

[18] CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S.. "A Revolução Verde da Mamona." Química Nova na Escola, 2010. p: 3-7.

[19] AZEVEDO, E. C. Efeito da radiação nas propriedades mecânica do adesivo de poliuretano derivado do óleo de mamona, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2009.

[20] CLARO NETO, S.. "Caracterização físico-química de poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseo", Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos – USP, 1997.

[21] RODRIGUES, J.; PAGLIUSI, M. R.; FERREIRA, O. P.; CLARO NETO, S.. "Aproveitamento da borracha de pneus inservíveis na produção de componentes para construção." Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, 2004. [22] DIAS, F. M.; LAHR, F. A. R. "A Utilização da Resina Poliuretana a Base de Mamona como Alternativa na Manufatura de Painéis de Partículas de Madeira." CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004.

[23] SILVA, R. V.; SPINELLI, D.; BOSE FILHO, W. W.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G.O.; TARPANI. J.R.; Fracture toughness of natural fibers/castor oil polyurethane composites. Composites Science and Technology 66 (2006) 1328–1335

[24] RAMOS NETO, A.; LEPIENSKI, C. M.; SOBOLL, D. S.; AZEVEDO, E. C.; CLARO NETO, S.. Estudo da degradação causada pela radiação gama em polímeros utilizados em serviços de radioterapia. In: 69 Congresso Brasileiro de Metais, 2014, São Paulo. Abstracts 69º congresso da ABM, 2014.

[25] MIRANDA, M. N.; GEBAUER, L. H.; VASCO, M. C.; CLARO NETO, S.; AZEVEDO, E. C. Mechanical properties of the curaua/sisal polyurethane composites by the percentage of sisal fibers. In: 3rd Brazilian Conference on Composite Materials, 2016, Gramado. Book of abstracts, 2016.

[26] BRONKOW, A.; KOSLOSKI, J., AZEVEDO, E.C.; CLARO NETO, S.; NASCIMENTO, Eduardo M. Comparação de propriedades físicas entre MDF comercial e compósitos de fibras aglutinadas com poliuretana derivada de óleo de mamona. In: 13º CBPOL, 2015, Natal. Anais 13º CBPOL, 2015.

[27] FORNERETO, M. M. S.; CAPELLARI, G. S.; NASCIMENTO, E. M.; CLARO NETO, S.; AZEVEDO, E. C. Composite of banana fiber and polyurethane. In: 3rd Brazilian Conference on Composite Materials, 2016, Gramado. Book of abstracts, 2016.

[28] YAN, L.; YIU, W. M.; LIN, Y. Sisal Fiber and its composites: a review of recent developments. Composites Science and Technology 60 (2000).

[29] SOTO, I. I.; RAMALHO, M. A.; IZQUIERDO, O. S. "Post-cracking behavior of blocks, prisms, and small concrete walls reinforced with plant fiber". Revista IBRACON de Estruturas e Materiais [online]. 2013, vol.6, n.4, pp. 598-612.

[30] ALVARES, B. D.; BERNAL, C.; VÁSQUEZ, A.. Fracture characterization of sisal fiber reinforced composites. In: international symposium on natural polymers and composites, 4., 2002, São Pedro. Anais São Carlos: USP. p 478-485.

[31] ALVES, C.; FERRÃO, P. M. C.; SILVA, A. J.; REIS, L. G.; FREITAS, M.; RODRIGUES, L. B.; ALVES, D. E. Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. Journal of Cleaner Production, v.18, p.313-327, 2010.

[32] JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. Carbohydrate Polymers, v.71, p.343-364, 2008.

[33] ZINI, E.; SCANDOLA, M., "Green composites: An overview" Polymer Composites, 2011, 32. p:1905–1915..

[34] BISMARCK A.; MOHANTY A. K.; ARANBERRI-ASKARGORTA I.; CZAPLA, S.; MISRA M.; HINRICHSENB G. Surface characterization of natural fibers; surface properties and the water up-take behavior of modified sisal and coir fibers. *Green Chemistry*.2001; 3:100-107.

[35] JACOB M.; VARUGHESE K. T., THOMAS S. Novel Woven Sisal Fabric Reinforced Natural Rubber Composites: Tensile and Swelling Characteristics. *Journal of Composites Materials*. 2006; 40(16):1471-1485.

**[36]** BAIARDO, M.; FRISONI, G.; SCANDOLA, M.; LICCIARDELLO, Antonino. **"Surface chemical modification of natural cellulose fibers"** Journal of Applied Polymer Science, 83, 38, 2002.

[37] HALLIDAY, R.. Fundamentos de Física vol. 4, 8° ed., editora LTC, Rio de Janeiro, 2009.

[38] KONDRATYEV, Kirill Y. Radiation in the atmosphere, 1969.

[39] BEER, F.; JOHNSTON, E. R., Resistência dos Materiais, 3a ed., Makron Books, Sao Paulo, 1992.

[40] ASTM D790-03: standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. Philadelphia. Online.

[41] HIBBELER, R. C., Resistência dos Materiais, 7a ed., Prentice Hall, São Paulo, 2012.

**[42]** EUROPEAN STANDARD. **EN 323.** Determinação da massa específica. Versão. 2002.

**[43]** EUROPEAN STANDARD. **EN 317.** Determination of swelling in thickness after immersion in water. English version. 2002.

**[44]** MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Apostila do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV\_Apostila.pdf. Acesso em: 30 de novembro de 2016.

[45] MARTIN, A. R.; MARTINS M. A.; SILVA O. R. R.."Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana". Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2009, vol. 19, nº 1, p: 40-46.

**[46]** BLEDZKI A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J.. "Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites" Journal of Applied Polymer Science, 59, 1329, 1996.