

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E MATERIAIS

GIULIANA RIBEIRO PROTZEK

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO VERDE DE
CASCA DE PINHÃO E POLIURETANA DERIVADA DO ÓLEO DE
MAMONA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA

2017

GIULIANA RIBEIRO PROTZEK

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO VERDE DE
CASCA DE PINHÃO E POLIURETANA DERIVADA DO ÓLEO DE
MAMONA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Engenharia” – Área de concentração: Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elaine Cristina de Azevedo

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Freitas Berti

CURITIBA

2017

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 317

A Dissertação de Mestrado intitulada: **Obtenção e caracterização de compósito verde** de casca de pinhão e **poliuretana derivada do óleo de mamona**, defendida em sessão pública pela Candidata **Giuliana Ribeiro Protzek**, no dia 13 de dezembro de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^ª. Dr^ª. Elaine Cristina de Azevedo - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Neri Volpato- UTFPR

Prof^ª. Dr^ª. Thais Helena Sydenstricker Flores Sahagun - UFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, ____ de _____ de 20 ____.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

A minha família, pelo incentivo e apoio em
todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À orientadora, Elaine Azevedo, pelos conselhos, chocolates, chás, brincadeira, puxões de orelha e paciência ao longo dessa jornada, mas principalmente pela disponibilidade de trabalhar nos finais de semana e feriados.

Ao meu coorientador, Lucas Freitas Berti, pelas conversas e conselhos durante a realização desse trabalho.

Aos meus pais, Marcio e Dilma, por todo o incentivo, paciência, conversas e conselhos dados durante esse estudo. Ao meu irmão Gabriel por todas as conversas, distrações, risadas e apoio.

À Caroline Rodrigues Pereira de Paula por todas as conversas, brincadeiras, distrações e ajuda.

Aos alunos do PPGEM pelas trocas de ideias e incentivo.

As secretárias e estagiárias do PPGEM por todo o socorro durante esses anos de metrado, em especial a Roberta Canto.

Aos professores e alunos do PPGEM da UTFPR, em especial ao Lucas Durand, por ter colhido pinhão gentilmente.

Ao DAMEC pela infraestrutura e equipamentos disponibilizados.

Aos alunos do LAPOC da UTFPR pelo apoio, conversas e distrações, em especial Felipe H. de Souza.

À Embrapa Florestas pela disponibilidade dos equipamentos e fornecimento da casca de pinhão, em especial ao prof. Dr. Washington Magalhães. Ao pessoal do laboratório de tecnologia da madeira, em especial a Tiélidy Angelina de Moraes de Lima, por toda ajuda ao longo dessa jornada.

Ao Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal - Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná pelo uso dos equipamentos e ensaios, em especial ao prof. Dr. Umberto Klock.

Ao laboratório de Dendrocronologia da Universidade de São Paulo – Piracicaba/SP pelos ensaios do perfil de densidade e raios-X.

Ao DAQUI do Campus Medianeira pelo uso do equipamento de análise termogravimétrica, em especial ao prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt.

Ao laboratório Multiusuário de Análises Químicas - LAMAQ pelo uso do equipamento de infravermelho, em especial à Rubia Camila Ronqui Bottini.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR-CT, pelos equipamentos, em especial ao Alexandre José Gonçalves.

À Fundação Araucária, FAPESP, Capes e CNPq, pelo apoio financeiro aos laboratórios envolvidos na realização desta pesquisa.

A todos aqueles que de alguma maneira ajudaram neste trabalho.

“A mind that is stretched by a new
experience can never go back to its old
dimensions.”
(Oliver Wendell Holmes Jr.)

“A mente que é esticada por uma nova
experiência não pode jamais voltar às
suas dimensões antigas”. (Oliver Wendell
Holmes Jr.)

RESUMO

PROTZEK, Giuliana Ribeiro. Obtenção e caracterização de compósito verde de casca de pinhão e poliuretana derivada do óleo de mamona. 2017. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Compósitos verdes são caracterizados por possuir matriz polimérica e reforço derivado de fontes naturais. Polímeros derivados do petróleo não são biodegradáveis e possuem solventes orgânicos na sua composição. Solventes orgânicos são tóxicos e poluentes. A poliuretana derivada do óleo de mamona é derivada de fonte renovável, biodegradável e não possui solventes orgânicos em sua composição. A casca de pinhão é um resíduo do pinhão, semente do pinheiro de Paraná. O objetivo desse trabalho é desenvolver e caracterizar o compósito de casca de pinhão com PU derivada do óleo de mamona. A fibra foi caracterizada quimicamente, por FTIR, TGA e MEV. A PU foi caracterizada por ensaio de resistência à flexão, FTIR e TGA e os compósitos, por testes de densidade, absorção de água, inchamento em espessura, resistência à flexão de três pontos, FTIR e TGA. A superfície da fratura foi avaliada por MEV e a homogeneidade dos compósitos por perfil de densidade e raios-X. O compósito de 35%PU apresentou resistência à flexão de 51,55 MPa, densidade de 1018 kg/m³, absorção de água em 24 horas de 7,95% e inchamento em espessura em 24 horas de 5,36%. O material apresenta propriedades mecânicas apropriadas para uso em mobiliário e artesanato.

Palavras-chave: Compósito. Poliuretana. Óleo de Mamona. Casca de Pinhão. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

PROTZEK, Giuliana Ribeiro. Preparation and characterization of pinhão husk and polyurethane derived from castor oil green composite. 2017. 104f. Masters Dissertation - Post Graduation Program in Mechanical and Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2017.

Polymeric composites reinforced with natural fibers are denominated green composites. Polymers comes from petroleum source, a non-biodegradable material and has volatile organic compounds, VOC, in its composition. Organic solvent are toxics and pollute the environment. The Polyurethane derived from castor oil is polymer produced from renewable sources, biodegradable material and there are no VOC in its composition. Araucária pine nut shell is a residue from its Araucaria pine seed. The aim of this work is to develop and characterize composites of pine nut shell with polyurethane derived from castor oil. The fiber was chemically characterized, thermogravimetric analysis (TGA), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). PU was characterized by flexural strength, FTIR and TGA and composites was characterizes by density test, water absorption and swelling in thickness, flexural strength, FTIR, TGA. SEM evaluated the fracture surface and X-ray and vertical density profile verified the composites homogeneity. 35%PU composites presented flexural strength of 51,55 MPa, density of 1018 kg/m³, 7,95% of 24h water absorption and 5,36% of 24h swelling in thickness of. The material exhibits properties suitable for use in furniture and handicrafts.

Keywords: Composite. Polyurethane. Castor oil. Pinion husk. Mechanics properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de materiais compósitos.....	16
Figura 2 – Formação do grupo uretano pela reação entre os grupos isocianato e álcool.....	20
Figura 3 – Principais reações dos isocianatos	21
Figura 4 – Estruturas dos diisocianatos (a) TDI (b) MDI	21
Figura 5 – Estrutura química de (a) etileno glicol, (b) dietileno glicol e (c) propileno glicol	22
Figura 6 – Estrutura da cadeia da PU	22
Figura 7 –Reação de obtenção de pré-polímero de uretano obtido por meio de um polioli e um diisocianato	23
Figura 8 – Molécula do triglicéride do ácido ricinoleico	24
Figura 9 – Estrutura química da lignina.....	26
Figura 10 –Constituição estrutural de uma fibra vegetal	27
Figura 11 – Araucária <i>angustifolia</i>	28
Figura 12 – Pinhão	29
Figura 13 - Gráfico do efeito principal x_i com relação a resposta y_i	34
Figura 14 - Gráfico (a) se, interação e (b) com interação x_1 e x_2 com relação a resposta y_i	35
Figura 15 – Representação esquemática do ensaio de flexão de três pontas	37
Figura 16 –Fluxograma do processo de obtenção e caracterização da fibra da casca do pinhão, da PU e do compósito amostras.....	40
Figura 17 – Moinho de facas modelo MA-680.....	41
Figura 18 – Componentes da PU (a) pré-polímero (b) polioli.....	41
Figura 19 – Homogeneizador MH 100	42
Figura 20 – (a) compósito colocado em molde metálico (b) prensa Hidráulica da MA 098/AR15	43
Figura 21 – MEV da fibra da casca de pinhão.....	52
Figura 22 – Superfície da fibra da casca de pinhão	52
Figura 23 – Curvas obtidas para a análise termogravimétrica da fibra da casca de pinhão	54
Figura 24 – Espectro de Infravermelho por ATR da casca de pinhão	55
Figura 25 – Curvas obtidas para a análise termogravimétrica da PU	56
Figura 26 – Espectro de Infravermelho por ATR da PU	57
Figura 27 – Perfil de densidade dos compósitos com pressão de 2 MPa, tempo de prensagem 40 minutos e variação na temperatura	58
Figura 28 – Radiografia dos compósitos de (a) de P=2MPa, t=40min e 60°C, (b) P=2MPa, t=40min e 70°C, (c) P=2MPa, t=40min e 80°C.....	59
Figura 29 – Curvas de resistência à flexão em função da pressão, tempo e temperatura	61
Figura 30 – Interação o entre os parâmetros de prensagem (a) pressão e tempo, (b) pressão e temperatura e (c) tempo e temperatura	62
Figura 31 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 20%PU, com ênfase nas bolhas e vazios	69
Figura 32 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 20%PU, com ênfase na falta de recobrimento da PU na fibra	70
Figura 33 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 35%PU, com ênfase na integração da PU na fibra.	71

Figura 34 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 35%PU, com ênfase na interface fibra-matriz.	72
Figura 35 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 50%PU, com ênfase na interação fibra/matriz.	73
Figura 36 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 50%PU, com ênfase na fratura da PU e da fibra.....	73
Figura 37 – Curvas obtidas para (a) análise termogravimétrica e (b) termogravimetria derivada da PU, a casca de pinhão e para os compósitos de 20% PU, 35% PU e 50% PU.	74
Figura 38 – Espectro de FT-IR do pinhão, da PU e dos compósitos de 20%PU, 35%PU e 50%PU	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais tipos de solventes e algumas de suas fontes.....	19
Tabela 2 – Composição química de algumas fibras naturais	25
Tabela 3 – Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais	27
Tabela 4 – Valores obtidos por análise físico-química do pinhão cru e cozido	29
Tabela 5 - Fatores e níveis considerados	44
Tabela 6 - Matriz codificada do planejamento fatorial completo 3^3	45
Tabela 7 – Análises químicas e suas respectivas normas.	46
Tabela 8 – Resultado da análise química	49
Tabela 9 – Resultado do ensaio de densidade, absorção e inchamento	64
Tabela 10 – Resultado do ensaio de flexão de 3 pontos.....	66
Tabela 11 – Resultado do planejamento fatorial	96

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

AA	Absorção de água
ANOVA	Análise de variância
ANP	Agencia Nacional do Petróleo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Refletância Total Atenuada
CMCM	Centro multiusuário de caracterização de materiais
COV	Compostos orgânicos voláteis
DTG	Termogravimetria derivada
EGP	Painéis colados lateralmente
EMBAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EN	<i>European Standard</i>
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
IE	Inchamento em espessura
LAMAQ	Laboratório Multiusuário de Análises Químicas
MDI	Difenil metano diisocianato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NR	Norma Regulamentadora
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PR	Paraná
PU	Poliuretana
rpm	Rotação por minuto
SP	São Paulo
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TDI	Tolueno diisocianato
TGA	Termogravimetria
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
b	Número de níveis escolhidos
k	Número de fatores
e_i	Espessura inicial
+	Nível superior
-	Nível inferior
y_i	Resultados dos experimentos
E_i	Efeito estimado
N	Número total de observações
x_i	Fator
x_1	Fator 1
x_2	Fator 2
ρ	Densidade
m	Massa
V	Volume
m_i	Massa seca
m_f	Massa saturada
e_i	Espessura inicial
e_f	Espessura final
P	Força aplicada
L	Distância entre apoios
®	Marca registrada
0	Nível médio
p	probabilidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Compósitos	15
2.2	Matrizes poliméricas	17
2.2.1	Danos causados por solventes	18
2.3	Poliuretana	20
2.3.1	Poliuretana derivada do óleo de mamona	23
2.4	Fibras naturais	25
2.5	<i>Araucaria angustifolia</i>	27
2.6	Compósitos verdes	30
2.7	Técnicas de caracterização	32
2.7.1	Densitometria de raios-X	32
2.7.2	Planejamento fatorial	33
2.7.3	Caracterização química da fibra	35
2.7.4	Densidade volumétrica	36
2.7.5	Absorção de água e inchamento em espessura	36
2.7.6	Resistência à flexão de três pontas	37
2.7.7	Microscopia eletrônica de varredura	38
2.7.8	Espectroscopia na região do infravermelho	38
2.7.9	Termogravimetria	38
2.8	Considerações finais	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	Fluxograma	40
3.1.1	Casca do pinhão	40
3.1.2	Poliuretana	41
3.1.3	Obtenção dos compósitos	42
3.2	Perfil de densidade e raios-X	43
3.3	Planejamento fatorial	44
3.4	Caracterização química da fibra	46
3.5	Caracterização física	47
3.5.1	Densidade volumétrica	47
3.5.2	Absorção de água e inchamento em espessura	47
3.6	Resistência à flexão	47
3.7	MEV	47
3.8	TGA	48
3.9	FT-IR	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Caracterização da fibra	49
4.1.1	Análise química da fibra	49
4.1.2	Micrografia Eletrônica de Varredura	51
4.1.3	Análise termogravimétrica	53
4.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho	54
4.2	Caracterização da PU	55
4.2.1	Resistência à flexão	55
4.2.2	Análise termogravimétrica	56
4.2.3	Espectroscopia na região do infravermelho	57
4.3	Perfil de densidade e raios X dos compósitos	58
4.4	Planejamento fatorial	60
4.5	Caracterização dos compósitos	63

4.5.1	Densidade, absorção de água e inchamento em espessura	63
4.5.2	Resistência à flexão.....	66
4.5.3	MEV	68
4.5.4	TGA	74
4.5.5	FT-IR	75
5	CONCLUSÕES	77
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	79
	REFERÊNCIAS.....	80
	APÊNDICE A - TABELA COM RESULTADO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	96
	APÊNDICE B - ANÁLISE MULTIFATORIAL E REGRESSÃO MÚLTIPLA FEITAS NO PLANEJAMENTO FATORIAL	97
	ANEXO A - INSTRUÇÕES DO FABRICANTE PARA A PU DA EMPRESA KEHL 100	

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos reforçados com fibras possuem aplicação nas indústrias aeronáutica, automobilística, de construção, naval, farmacêutica, mecânica e metalúrgica [1]. As fibras mais usadas como reforço são as sintéticas que prejudicam a saúde humana [2] e causam impactos ambientais por serem derivadas de fontes não renováveis [3].

As fibras naturais são derivadas de fontes renováveis, com baixo custo em relação às fibras sintéticas, causam menor abrasividade durante o processo de fabricação, possuem baixa densidade, não são tóxicas e não causam impactos ambientais [4–7].

A interação entre a fibra e a matriz é responsável por distribuir os esforços da matriz para a fibra [8]. As fibras naturais são hidrofílicas e a maior parte das matrizes poliméricas são hidrofóbicas [9,10]. Isso resulta em problemas de adesão entre os materiais, comprometendo suas propriedades mecânicas [5,6]. Uma forma de melhorar a interface fibra-matriz é modificar a superfície da fibra por meio de métodos físicos [11,12], químicos [5,6,8] ou utilizar agentes de acoplamento [13,14].

A poliuretana derivada do óleo de mamona, PU, é um polímero derivado de fonte renovável [15], é biodegradável [16] e não possui compostos orgânicos voláteis, (COV) em sua composição [17]. Considerando o aspecto de presença de COV, a PU derivada do óleo de mamona não causa danos à saúde humana [18]. Durante o processo de polimerização da PU com as fibras, os hidrogênios ativos dos grupos hidroxilas ou carboxilas podem reagir quimicamente com o isocianato livre da PU e formar ligações cruzadas. Isso pode melhorar a interação fibra-matriz e a distribuição dos esforços, resultando em um aumento das propriedades mecânicas do compósito, sem necessidade de realizar pré-tratamentos nas fibras, nem utilizar agentes de acoplamento [10,19].

As matrizes poliméricas mais usadas em compósitos são derivadas do petróleo [20], fonte não renovável de matéria-prima [21]. Possuem COV na sua composição [16], como o formaldeído [22], benzeno [23], tolueno [24] e xileno [25], que são tóxicos à saúde humana [26] e podem causar irritações nos olhos [27], nas vias respiratórias [28,29] e na pele [30], náuseas [31], fadiga [32] e tosse [33]. São substâncias cancerígenas [34,35] e mutagênicas [36–38].

A *Araucária angustifolia*, pinheiro do Paraná, é encontrada na região sul e sudeste do Brasil [39]. A semente da pinha, o pinhão, é um alimento nutritivo e apreciado pelos habitantes da região sul do Brasil [40]. Possui grande importância socioeconômica para produtores rurais, pois gera emprego e renda à população local [41–43].

As cascas do pinhão, falhas da pinha e envoltório do pinhão, são resíduos descartados no lixo [44,45]. Podem ser usadas como adsorção de metais [44], na fabricação de filmes [45], na fabricação de briquetes [39]. Não foram encontrados na literatura compósitos de fibra da casca do pinhão com poliuretana derivada do óleo de mamona.

O objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar compósito de fibra da casca do pinhão com PU derivada do óleo de mamona, com variação nas condições de fabricação e na proporção de PU. A fibra foi caracterizada por análise química, microscopia eletrônica de varredura, MEV, espectroscopia na região do infravermelho, FTIR, e termogravimetria, TGA. A PU foi caracterizada por meio de resistência à flexão em três pontas, FTIR e TGA. Os compósitos foram analisados por testes de densidade, perfil de densidade, raios-X, absorção de água, inchamento em espessura, resistência à flexão, MEV, FTIR e TGA.

A fabricação de compósito de poliuretana derivada de óleo de mamona e fibras da casca do pinhão, sem separar a falha e o resíduo doméstico das cascas do pinhão, agregará valor à casca de pinhão, colaborará com o manejo sustentável e reduzirá a quantidade de resíduos nos aterros sanitários [46].

No capítulo 2 são expostos alguns tópicos sobre compósitos, matrizes poliméricas e danos causados por solventes, PU e poliuretana derivada do óleo de mamona, fibras naturais e *Araucária angustifolia*, compósitos verdes, técnicas para a caracterização dos compósitos e considerações finais. No capítulo 3 descrevem-se os materiais e métodos usados para a obtenção e caracterização do compósito. No capítulo 4 faz-se análise e discussão dos resultados. No capítulo 5 apresentam-se as conclusões do trabalho. No capítulo 6 apresentam-se algumas sugestões de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A técnica de fabricação e os parâmetros de processamento influenciam nas propriedades finais dos compósitos verdes. Para a fabricação de compósitos poliméricos, a mistura entre fibra e matriz pode ser feita via extrusão [7], compressão [16], mistura manual [15], entre outros. A mistura mecânica confere ao compósito melhor homogeneidade no processo de fabricação, que acarreta em melhores propriedades mecânicas. Neste capítulo, apresentam-se alguns conceitos relacionados com compósitos, matrizes poliméricas, danos causados pelos solventes, Poliuretana (PU), PU derivada do óleo de mamona, fibras naturais, *Araucária angustifolia*, compósitos verdes e técnicas de caracterização.

2.1 Compósitos

Compósitos são materiais resultantes da combinação de dois ou mais constituintes, insolúveis entre si, que resultam num material contendo propriedades que seus constituintes não possuem separadamente [47].

Os compósitos são formados pela matriz e pelo reforço [48]. A matriz é contínua e é responsável pela aglutinação do reforço e distribuição de esforços. As matrizes podem ser cerâmicas, metálicas ou poliméricas [49]. A escolha do tipo da matriz depende, principalmente, das características físicas, mecânicas e térmicas que o compósito deverá apresentar, além do custo associado ao processo de fabricação das mesmas [50].

A fase dispersa ou reforço possui como função principal fornecer resistência ao esforço aplicado [47]. Em um compósito, podem aumentar propriedades como resistência ao calor, corrosão, condutividade e resistência mecânica [48]. Calister [49] classifica os compósitos de acordo com a morfologia do reforço em compósitos particulados, com fibras e estrutural, Figura 1.

Os compósitos reforçados por partículas são subdivididos em reforçados por fibras ou partículas dispersas e por partículas grandes. Nos compósitos reforçados por fibras ou partículas dispersas a matriz suporta a maior parte das cargas aplicadas e as partículas dispersas irão evitar ou dificultar os movimentos de discordância. Os compósitos de partículas grandes possuem fase particulada mais rígida e dura que a matriz [49].

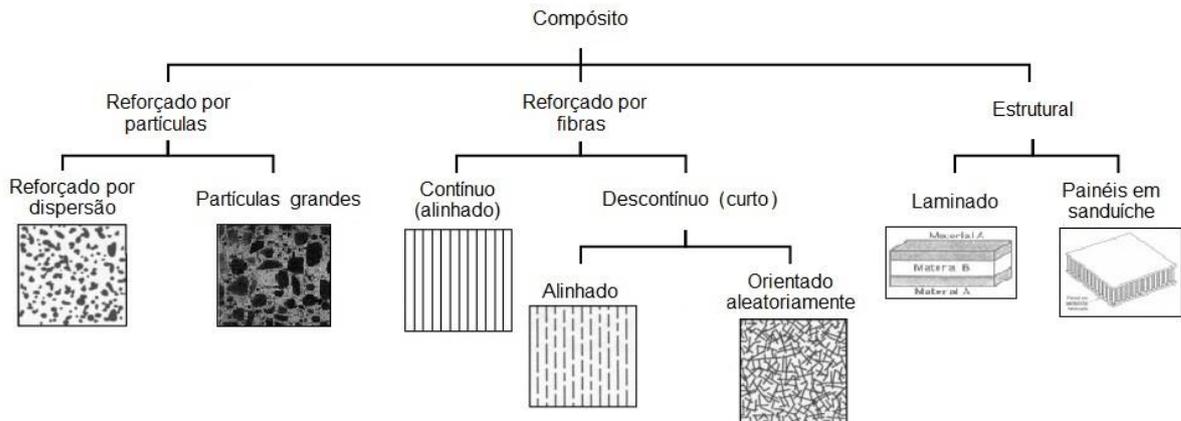


Figura 1 – Classificação de materiais compósitos
Fonte: Adaptado [49].

Os compósitos reforçados por fibras possuem melhor relação entre resistência ou rigidez e peso [49]. Fatores como comprimento, forma, orientação e composição da fibra podem interferir no desempenho do compósito [48]. As fibras podem estar dispostas paralelamente ao eixo longitudinal ou aleatoriamente. Em geral, as fibras contínuas são alinhadas e as descontínuas podem ser orientadas ou dispostas aleatoriamente [49].

Os compósitos cujas fibras são contínuas e alinhadas são considerados anisotrópicos. Desse modo, para obter maior resistência deve-se usá-lo de modo que a força aplicada seja paralela ao sentido das fibras [50].

Segundo Calister [49], compósito com fibras descontínuas e alinhadas podem ser produzidos com valores de módulo de elasticidade e de limite de resistência à tração muito próximos aos dos compósitos de fibra contínua.

As fibras descontínuas e aleatórias oferecem facilidade, rapidez e baixo custo de produção, porém apresentam menor eficiência mecânica quando comparadas aos compósitos de fibras contínuas. São usados para locais cujas tensões aplicadas sejam multidirecionais. O carregamento nas fibras depende da orientação e do comprimento das mesmas. Os concentradores de tensões, nesse caso, são as extremidades das fibras, induzindo tensões cisalhantes na interface [49].

Os compósitos estruturais podem ser laminados ou painéis sanduíches. Os compósitos laminados são constituídos por várias camadas de folhas coladas em diferentes direções. O produto final apresentará alta resistência em todas as direções. Os painéis em sanduíche são compostos por duas folhas externas separadas por um

material de preenchimento, o núcleo. As folhas externas são responsáveis por suportar as cargas e as tensões de flexão transversal. O núcleo é um material menos denso que irá resistir às deformações perpendiculares à face e proporcionar rigidez contra o cisalhamento [49].

Os fatores que influenciam nas propriedades dos compósitos são características dos materiais, fração volumétrica dos componentes, da distribuição da fase dispersa, sua orientação, sua forma e seu tamanho [48].

2.2 Matrizes poliméricas

Polímeros são macromoléculas constituídos de várias unidades de repetições, meros, que são ligadas por ligações covalentes [47,49]. Podem ser classificados, entre outros, em relação ao seu meio de fabricação, comportamento térmico e comportamento mecânico.

Conforme o meio de fabricação, os polímeros podem ser de adição ou de condensação. Os polímeros que após a reação de polimerização não apresentarem subprodutos são denominados polímeros de adição. Os que possuem subprodutos como água, amônio, cloreto de hidrogênio, são polímeros de condensação [47,51].

De acordo com o comportamento térmico, podem ser termoplásticos ou termorrígidos [47]. Os termoplásticos são formados por cadeias lineares ou ramificadas que quando são submetidos a temperatura e pressão sua consistência torna-se líquida viscosa, possibilitando uma nova moldagem do material. Esse processo pode ser repetido posteriormente, por este motivo são considerados recicláveis [51,52]. Os polímeros termorrígidos apresentam estrutura reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se infusíveis [47].

Segundo o comportamento mecânico, os polímeros podem ser plásticos, elastômeros ou fibras. Os plásticos possuem módulo de elasticidade entre 7 a 60 GPa [47]. Os elastômeros possuem cadeias flexíveis emaranhadas entre si, com baixa densidade de ligação cruzada. Apresentam deformações acima de 200% sob tensão e possuem capacidade de se recuperar e voltar ao estado original após a retirada do esforço [51].

Segundo Mano [47], as fibras são caracterizadas por “um corpo flexível, cilíndrico, com pequena seção transversal, com elevada razão entre comprimento e diâmetro”. Incluem macromoléculas lineares que são orientadas longitudinalmente,

possuindo pouca faixa de extensão e que podem resistir às temperaturas entre 50°C e 150°C sem sofrer alterações significativas nas propriedades mecânicas.

A maior parte da matéria prima-usada para a fabricação de polímeros é derivada do petróleo, que é um recurso não renovável [21]. O uso contínuo do petróleo gera problemas como esgotamento das reservas naturais, impactos ambientais devido seu processo de extração e refino para produção de polímeros e pela não biodegradabilidade de seus produtos [20]. Os produtos das indústrias químicas e petroquímicas emitem COV's de forma direta ou indireta à atmosfera, pois os solventes utilizados volatizam a temperatura ambiente [22].

2.2.1 Danos causados por solventes

A Agência Nacional do Petróleo, ANP, na resolução nº 24 de 6 de setembro de 2006 define solvente como:

“produtos líquidos derivados de frações resultantes do refino de petróleo, do processamento de gás natural e de indústrias petroquímicas, capazes de serem utilizados como dissolventes de substâncias sólidas ou líquidas, puros ou em misturas, cuja faixa de destilação tenha seu ponto inicial superior a 25°C e ponto final inferior a 280°C, com exceção de qualquer tipo de gasolina, de querosene e de óleo diesel especificados em regulamentação da ANP” [53].

São comumente usados como desengordurantes, componentes de tintas, vernizes, lacas, produtos de pulverização aerossol, corantes e adesivos, sínteses químicas, combustíveis, aditivos de combustíveis, produtos farmacêuticos, cosméticos e produtos de limpeza. Os solventes podem ser classificados em hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos halogenados, álcoois, éteres, ésteres/acetatos, amidas/aminas, aldeídos, cetonas e outras estruturas mais complexas [54]. Na Tabela 1 apresentam-se os principais solventes e algumas de suas fontes.

Solventes são substâncias voláteis que evaporam em temperatura ambiente [20,22]. O principal meio de exposição é a inalação [27], embora também pode ocorrer por absorção cutânea [55]. Pequenas concentrações de solventes podem causar sintomas passageiros como dor de cabeça [22], vertigem [56], náusea [31] e irritação nos olhos [27]. O aumento da concentração de solventes pode causar problemas cardiovasculares [23], doenças nas vias respiratórias [28,29], diversos tipos de câncer [35,57] e mutagênese [58].

Tabela 1 – Principais tipos de solventes e algumas de suas fontes

Classificação	Substâncias	Fontes
Álcoois	Metanol, álcool etílico, álcool isopropílico	Antissépticos, agente de conservação, cosméticos e produtos de higiene pessoal
Aldeídos	Formaldeído, acetaldeído	Produtos de decoração e construção civil, cosméticos, adesivos plásticos, degradação de COV, fontes de combustão, decomposição de tecidos e resíduos
Alcanos	Propeno, etileno	Síntese petroquímica, produção de vernizes, resinas sintéticas, adesivos, tintas de impressão, produtos farmacêuticos, perfumes
Compostos aromáticos	Benzeno, tolueno, etilbenzeno	Produtos petroquímicos, combustão incompleta de combustíveis líquidos, adesivos, lacas
COV halogenados	Tetracloroeto de carbono, clorobenzeno, 1,1,2-Tricloroetano, 1,1,2,2-Tetracloroetano, Tricloroetileno, Tetracloroetileno, Diclorometano	Extrator químico, pinturas, adesivos, sínteses de polímeros, sistemas de purificação de água
Cetonas	Acetona, etil butil cetona	Vernizes, limpadores de janelas, diluentes de tintas, adesivos
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	Fenantreno, pireno	Liberção de creosoto, combustão incompleta de matéria orgânica, carvão, óleo e biocombustíveis

Fonte: Adaptado [59].

A resolução 480 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, regulamenta a utilização e comercialização de solventes no Brasil [60]. Na resolução nº 176 de 2000 [61] são estabelecidos padrões referenciais para a qualidade do ar interno em ambientes climatizados artificialmente. Recomenda-se a substituição dos materiais que contenham COV e formaldeído em sua composição.

A lei 5.452 de 1943 no artigo nº 189 define atividades insalubres como aquelas que os trabalhadores estejam expostos a agentes nocivos à saúde devido a sua natureza e o tempo de exposição à substância [62]. A Norma Regulamentadora, NR, 15, anexo 11 do Ministério do Trabalho estabelece limites de concentrações de agentes químicos que trabalhadores podem ficar expostos sem que haja prejuízo à sua saúde [63].

Trabalhadores expostos à benzeno desenvolveram leucemia não linfocítica aguda [58]. A exposição de trabalhadores de uma fábrica de impressão de tintas offset levou ao desenvolvimento de neuropatia periférica devido à exposição do n-hexano [64]. Foi observado um aumento no risco de morte por câncer de pulmão em trabalhadores de uma indústria de sapatos expostos a solventes como tolueno [65]. A exposição de trabalhadores a solventes pode causar danos ao Sistema Nervoso

Central e Periférico, além de possuir efeito tóxico no sistema auditivo [66]. Hauptmann et al. [67] observou a relação à mortalidade por câncer de nasofaringe em funcionários de indústria de formaldeído.

2.3 Poliuretana

Poliuretanas são resultados da reação de compostos hidroxilados com isocianatos. São caracterizados por possuírem monômeros uretanos em sua composição, mas também podem apresentar grupos ésteres e éteres, amida, ureia e hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos [68].

A reação de formação da uretana foi proposta na década de 1840 por Wurtz. No entanto, apenas nos anos 1930 que Otto Bayer e colaboradores que realizaram a síntese da PU. Desde então novos produtos foram desenvolvidos [68].

As PUs são polímeros resultantes da reação de poliadição de isocianatos (NCO) com polioliol (OH), formando um grupo uretano, Figura 2. Essa reação é exotérmica e possui uma velocidade moderada [68].

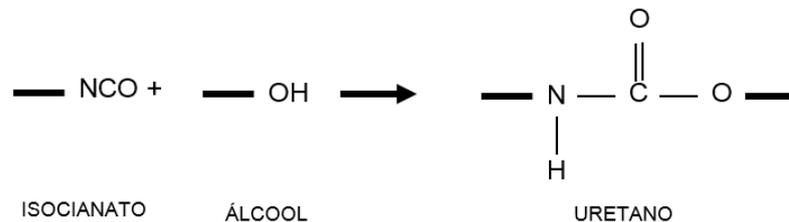


Figura 2 – Formação do grupo uretano pela reação entre os grupos isocianato e álcool
Fonte: Adaptado [68].

Além das reações com álcoois, os isocianatos também podem reagir com aminas, água, ureias e uretanos, Figura 3. A reação dos isocianatos com aminas resultam em poliureias e por terem alta reatividade as aminas são usadas como extensoras de cadeia. A reação dos isocianatos com água formam ureia e gás carbônico. Essa reação é exotérmica e é usada na fabricação de espumas de PU, onde o gás carbônico forma bolhas de ar que causam a expansão da espuma. Os hidrogênios dos grupos uretano e ureia podem reagir com o NCO e formar alofanato e biureto. Essas reações são lentas quando não catalisadas, mas são reversíveis e acontecem em temperatura acima de 110°C. Elas ocorrem quando a PU permanece por longos períodos de tempo em temperaturas elevadas [68].

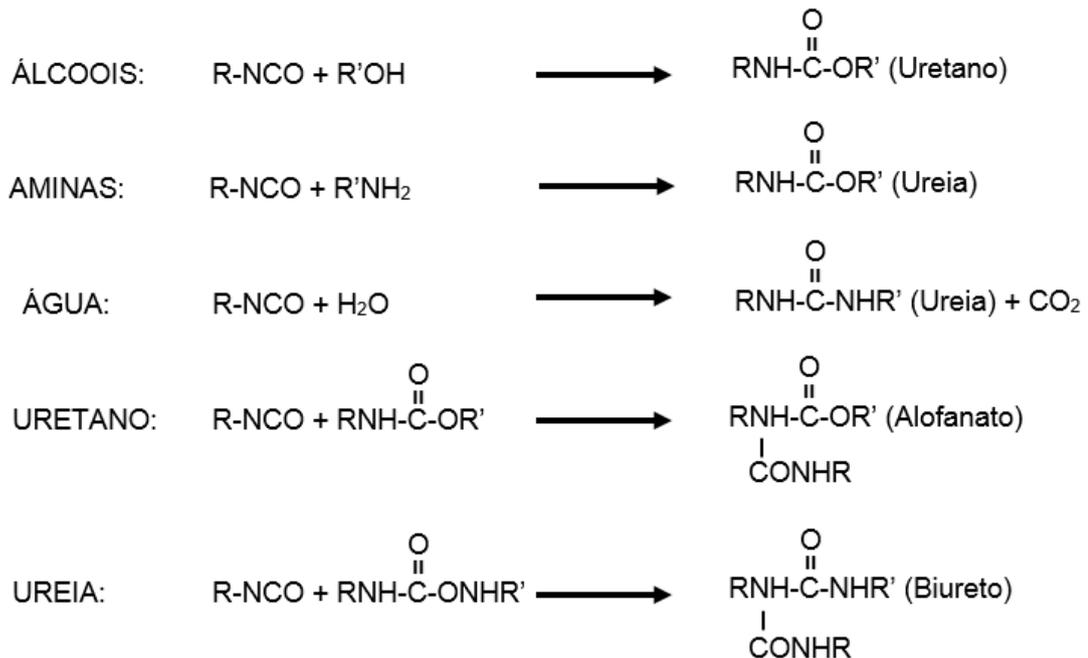


Figura 3 – Principais reações dos isocianatos
 Fonte: Adaptado [68].

Os diisocianatos podem ser aromáticos, alifáticos ou isocianatos especiais. A presença de aromáticos nos materiais aumenta a capacidade de absorção de raios ultravioletas, UV, resultando em alterações de cor ou até mesmo descoloração do material. Os alifáticos, são mais caros e menos reativos que os aromáticos e sua aplicação está relacionada a materiais que requerem estabilidade à luz solar [68]. Na Figura 4 mostra-se a estrutura do 2,6 tolueno diisocianato, TDI, e 4,4 difenil metano diisocianato, MDI, que são os diisocianatos mais utilizados comercialmente.

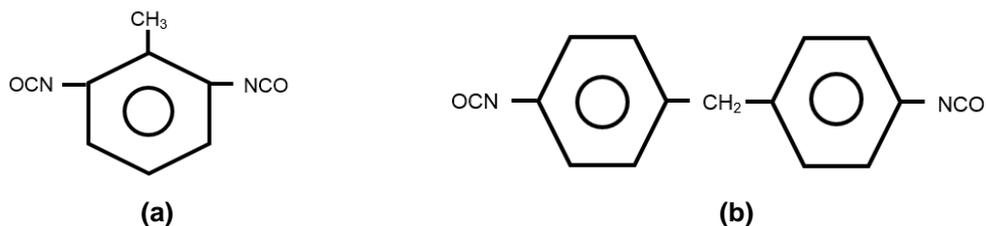


Figura 4 – Estruturas dos diisocianatos (a) TDI (b) MDI
 Fonte: Adaptado [68].

Vários tipos de polióis podem ser usados para a manufatura da PU. Fatores como estrutura molecular e funcionalidade influenciam nas propriedades de flexibilidade, dureza e características de processamento da PU [50,69]. Dentre os

mais usados pode-se citar poliésteres, poliacrilatos, poliésteres alifáticos, óleo de mamona, entre outros [68]. Na Figura 5 mostra-se estrutura dos polióis mais usados na fabricação de PU.

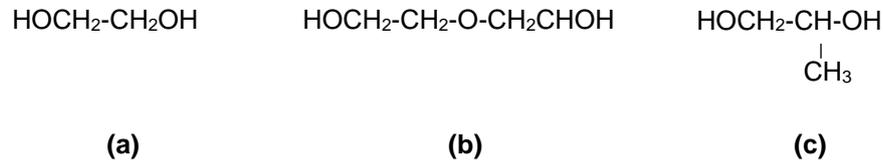


Figura 5 – Estrutura química de (a) etileno glicol, (b) dietileno glicol e (c) propileno glicol
Fonte: Adaptado [68].

A cadeia de uma PU é formada por uma sequência alternada entre segmentos rígidos e flexíveis, Figura 6. Os rígidos são formados pelos diisocianatos, responsáveis pela formação das ligações uretanas polares e fornecem ao polímero propriedades como dureza, resistência à tração e tenacidade. Os segmentos flexíveis são formados por polióis que são encarregados de proporcionar ao polímero flexibilidade às baixas temperaturas e influenciar nas propriedades reológicas do mesmo [44].

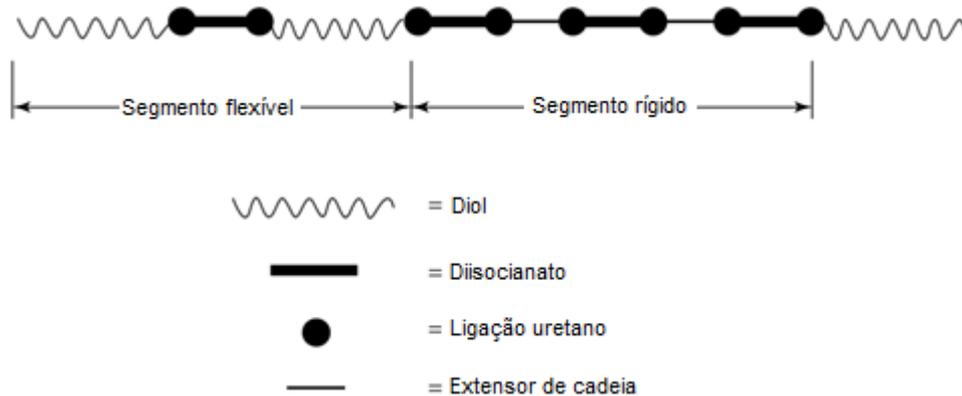


Figura 6 – Estrutura da cadeia da PU
Fonte: Adaptado [69].

As PUs podem ser obtidas por dois métodos: em uma etapa, *one shot*, ou em duas etapas, *two steps* ou pré-polímero. No primeiro caso, misturam-se o isocianatos, os extensores de cadeia, o polioli e os aditivos ao mesmo tempo para formar o produto final. Neste caso o isocianato pode reagir com qualquer composto do sistema. No segundo método faz-se uma pré-reação de um diisocianato com um polioli para formar um pré-polímero que contém baixa concentração de grupos NCO. Para formar o

produto final reage-se o pré-polímero com um extensor de cadeia [68,69]. Na Figura 7 mostra-se a reação de obtenção de um pré-polímero por meio de um polioliol e um diisocianato.

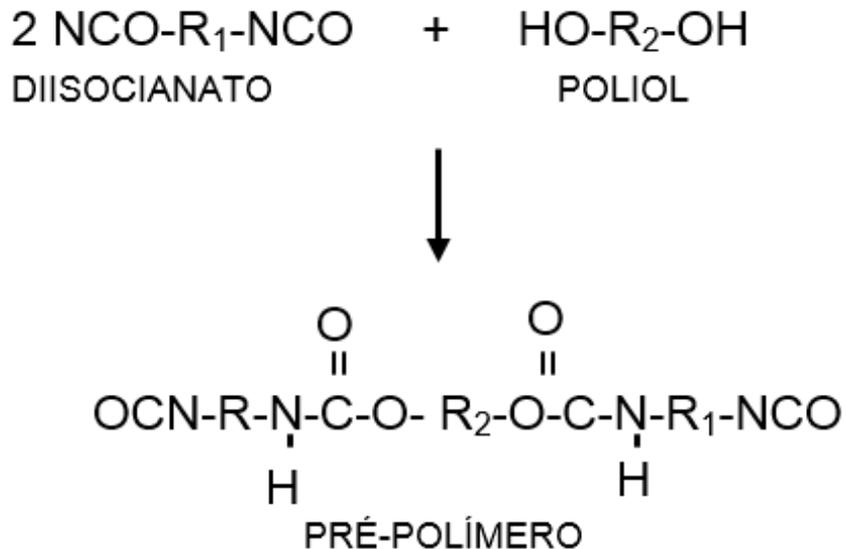


Figura 7 –Reação de obtenção de pré-polímero de uretano obtido por meio de um polioliol e um diisocianato
Fonte: Adaptado [69].

2.3.1 Poliuretana derivada do óleo de mamona

A poliuretana derivada do óleo de mamona utiliza o óleo de mamona como polioliol, que é um polioliol poliéster natural, constituído por cerca de 90% de triglicéride do ácido ricinoleico, obtido da extração da semente da planta *Ricinus communis*, Figura 8 [70].

A presença do ácido ricinoleico faz com que o óleo de mamona se diferencie dos demais óleos vegetais, pois apresenta alta reatividade nos grupos hidroxila no 12º carbono, carbonila no 1º carbono e insaturação no 9º carbono. Essas características fazem de seu triglicérideo um polioliol natural tri funcional [50,71].

O óleo de mamona é usado na fabricação de PUs devido sua funcionalidade e grande pureza [50]. A PU derivada do óleo de mamona é usada em isolante térmico [72], absorção sonora [73], isolantes elétricos [74], implantes ósseos [50], compósitos reforçados com fibras [10], substituição da resina usada na indústria madeireira em painéis aglomerados [75] e painéis colados lateralmente, EGP [76].

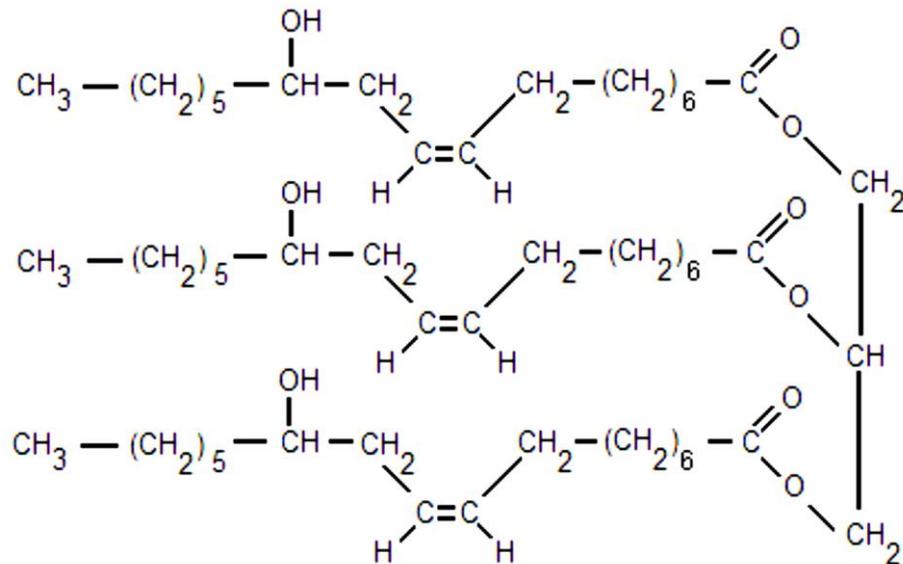


Figura 8 – Molécula do triglicéride do ácido ricinoleico

Fonte: [71].

A poliuretana derivada do óleo de mamona possui em sua composição cadeias de ácidos graxos provenientes do óleo vegetal, o que a torna suscetível à ação metabólica de microrganismos [77], não possui solvente em sua composição, é biodegradável [16] e é derivada de fonte renovável [15].

Santos et al. [78] estudaram a biodegradação da espuma de poliuretana derivada do óleo de mamona quando sujeito a microrganismos existentes em chorume, agentes biológicos degradantes de gordura e cultura de *Aspergillus niger*. As alterações do comportamento térmico das amostras indicaram a biodegradação das mesmas e os autores concluíram que esse processo estava associado à decomposição das gorduras.

Cangemi et al. [70] estudaram a biodegradabilidade da poliuretana através de microrganismos resultantes de agentes biológicos que degradam gorduras, por microscopia eletrônica, termogravimetria e infravermelho, onde observou a formação de halos transparentes o que evidenciou a biodegradabilidade da poliuretana.

Segundo Santos et al. [79], a poliuretana irradiada com raios gama, com dose 25 kGy e 100 kGy, na presença da colônia do fungo *Aspergillus niger*, mostraram a biodegradação do material por meio da alteração das curvas termogravimétricas, TGA e termogravimetria derivada, DTG.

2.4 Fibras naturais

As fibras podem ser de origem animal, mineral ou vegetal [80]. As fibras vegetais são estruturas longas com seção transversal vazada e arredondadas que são distribuídas por toda a planta [81]. Podem ser classificadas de acordo com sua origem anatômica em fibras de semente (coco, algodão, sumaúma), folhas (sisal, curauá, abacaxi), casca ou pele (juta, rami, kenaf), frutos (fibra de coco) e de talo (palha de trigo, arroz, bambu e grama) [80].

As fibras são constituídas principalmente de celulose, hemicelulose, lignina, além de algumas quantidades de pectina, sais inorgânicos, substâncias nitrogenadas e corantes naturais [82], Figura 10.

Na Tabela 2 mostra-se a composição química de algumas fibras naturais. A celulose é o componente mais importante das fibras e é responsável por promover resistência mecânica [81].

Tabela 2 – Composição química de algumas fibras naturais

Fibra (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Ceras (%)
Bagaço	55,2	16,8	25,3	-
Bambu	26-43	30	21-31	-
Linho	71	18,6-20,6	2,2	1,5
Kenaf	72	20,3	9	-
Juta	61-71	14-20	12-13	0,5
Cânhamo	68	15	10	0,8
Rami	68,6-76,2	13-16	0,6-0,7	0,3
Abacá	56-63	20-25	7-9	3
Sisal	65	12	9,9	2
Coco	32-43	0,15-0,25	40-45	-
Palmeira	65	--	29	-
Abacaxi	81	-	12,7	-
Curauá	73,6	9,9	7,5	-
Palha de trigo	38-45	15-31	12-20	-
Casca de arroz	35-45	19-25	20	14-17
Palha de arroz	41-47	33	8-19	8-38

Fonte: Adaptado [83].

A hemicelulose é um polissacarídeo formado por diferentes tipos de açúcares, porém sua polimerização é na faixa de um décimo a um centésimo do encontrado na celulose nativa [82].

A lignina é responsável pela união das fibras celulósicas que constituem a parede celular. Proporciona resistência à compressão ao tecido celular e às fibras, fortalecendo a parede celular e protegendo os carboidratos contra danos físicos e

químicos. Fatores como estrutura, propriedade, morfologia, flexibilidade e taxa de hidrólise são influenciados pelos teores de lignina presente na fibra [84]. Na Figura 9 apresenta-se a estrutura química da lignina.

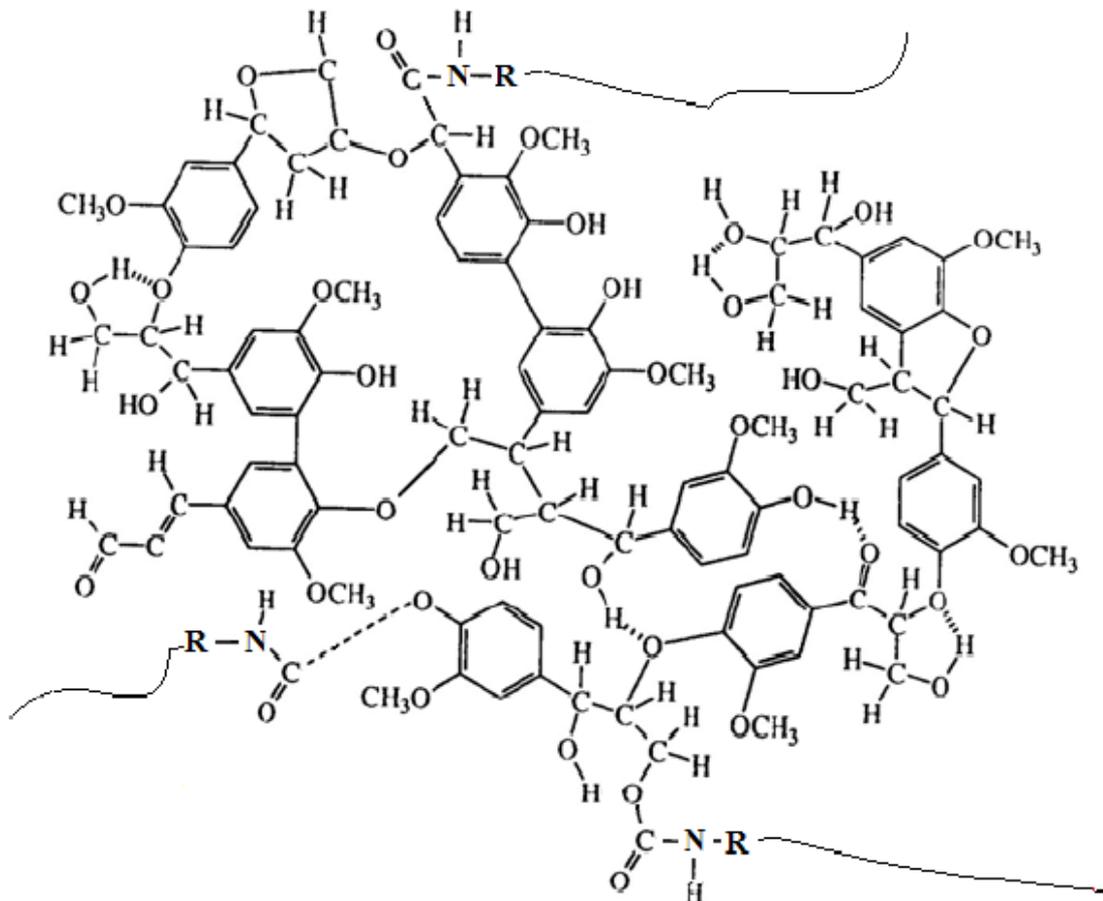


Figura 9 – Estrutura química da lignina
Fonte: Adaptado [81].

A pectina é um polissacarídeo composto por ácido galacturônico, encontrada na parede celular. Possui função aglutinante e é responsável pela flexibilidade das plantas [84].

A estrutura das fibras é complexa e depende de diversos fatores como espécie da planta, local de plantação, condições climáticas em que foi submetida, o tipo de solo, entre outros [47].

As fibras são compostas por paredes celulares que são constituídas de microfibras que envolvem o lúmen, como mostra a Figura 10. A sequência de nomeação é da parte mais externa à parte interna. Essas microfibras crescem no vegetal em forma de espiral, em diversos ângulos [55].

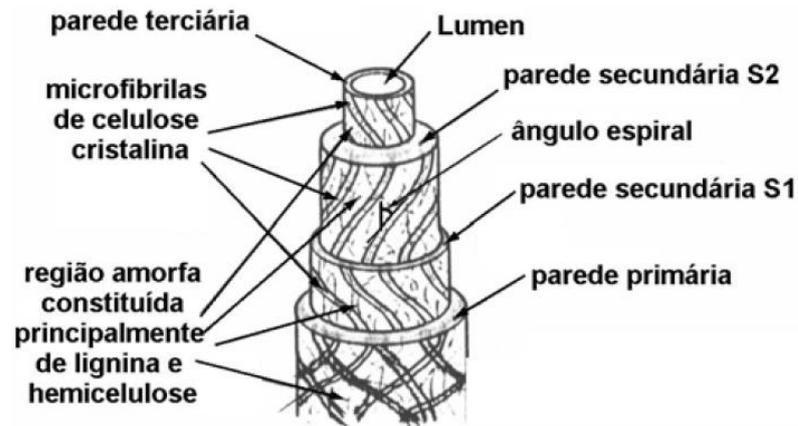


Figura 10 –Constituição estrutural de uma fibra vegetal
Fonte: Adaptado [55].

Na Tabela 3 mostra-se algumas propriedades mecânicas de fibras naturais.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais

Fibra	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Alongamento (%)	Densidade (g/cm ³)
Abacá	400	12	3-10	1,5
Bagaço	290	17	-	1,25
Bambu	140-230	11-17	-	0,6-1,1
Linho	345-1035	27,6	2,7-3,2	1,5
Cânhamo	690	70	1,6	1,48
Juta	393-773	26,5	1,5-1,8	1,3
Kenaf	930	53	1,6	-
Sidal	511-635	9,4-22,0	2,0-2,5	1,5
Rami	560	24,5	2,5	1,5
Palmeira	248	3,2	25	0,7-1,55
Abacaxi	400-627	1,44	14,5	0,8-1,6
Coco	175	4-6	30	1,2
Curauá	500-1150	11,8	3,7-4,3	1,4

Fonte: Adaptado [83].

O desempenho de compósitos com matriz polimérica dependerá da composição química da fibra, das dimensões das células, dos ângulos das microfibrilas, dos defeitos, da estrutura, das propriedades físicas e da interação fibra-matriz [49,80].

2.5 *Araucaria angustifolia*

A *Araucaria angustifolia*, Figura 11, Pinheiro do Paraná ou Pinheiro-brasileiro, pertencente à família *Araucariaceae* [85]. É uma planta dioica, onde as árvores

masculinas produzem o mingote e as femininas a pinha [86]. No Brasil encontra-se nos estados do Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e em algumas regiões de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro [41].



Figura 11 – Araucária *angustifolia*
Fonte: Autoria própria.

As árvores possuem um ciclo de vida longo, de 200 a 300 anos, e apresentam altura até 50 metros [42]. As árvores jovens são caracterizadas por possuírem copas cônicas e ramos primários cilíndricos [85]. Já as adultas apresentam copas corimbosa com ramos primários verticilados e ramos secundários alternos, caducos e agrupados no topo dos ramos primários [86].

A primeira flora do pinheiro acontece entre 15 e 20 anos [85]. A polinização é preponderantemente anemocórica, pela ação do vento, durante os meses de setembro a outubro, e as pinhas podem demorar até 4 anos para amadurecerem [86].

A pinha possui diâmetro de 10-25 cm, contendo cerca de 150 pinhões, pesando até 4,1 kg [85]. É constituída de 4 elementos: falhas ou escamas estéreis, pinhão choco, eixo central e pinhão [39]. Em torno de 44 a 55% do peso da pinha são de pinhão, de 7 a 10% são de pinhões cochos, de 3 a 9% são do eixo central e de 50% a 60% são de falhas [39].

O pinhão, Figura 12, possui forma ovado-alongado, de 3 a 8 cm de comprimento por 1 a 2,5 cm de largura, com peso médio de 8,7 g [85]. O envoltório ou casca do pinhão é composto pelas camadas externa, mediana e interna, com colorações de amarelo a marrom avermelhado, branco amarelado a marrom e de marrom a rosa avermelhado, respectivamente [87].



Figura 12 – Pinhão
Fonte: Autoria própria.

A polpa é a parte comestível do pinhão e para seu consumo é necessário cozinhar a semente em água e depois descascá-la ou assá-lo [40]. O pinhão é um alimento tanto para animais domésticos e silvestres quanto para os seres humanos [43]. Isso porque é muito rico em amido e possui, em menores quantidades, proteínas, lipídeos, açúcares, fibras, magnésio e cobre [88], Tabela 4.

Tabela 4 – Valores obtidos por análise físico-química do pinhão cru e cozido

Análise	Pinhão Cru (%)	Pinhão Cozido (%)
Umidade	49,50±0,02	50,35±0,71
Proteína	3,57±0,05	2,31±0,05
Lipídeos	1,26±0,07	1,26±0,09
Resíduo mineral fixo	1,60±0,01	1,41±0,02
Amido	36,28±0,11	34,48±0,72
Fibra dietética solúvel	0,63±0,13	0,55±0,18
Fibra dietética insolúvel	4,26±0,20	5,17±0,25
Açúcares solúveis totais	2,43	0,64

Fonte: Adaptado [88].

O pinhão é muito comercializado nos meses de junho e julho, período que acontece as festas típicas da Região Sul do Brasil, favorecendo a geração de renda

nesses municípios ou regiões. Nessa época encontram-se grandes oscilações no preço do pinhão. Por este motivo, na época de safra o pinhão possui grande importância na geração de renda e de emprego na região Sul do Brasil [85].

As cascas do pinhão representam 22% da semente [43]. São fibrosas, e são descartadas no lixo [85]. Estima-se cerca de 700 toneladas de cascas jogadas no lixo por ano no Mattos et al. [89].

Brasil et al. [90] determinaram as melhores condições para o uso de casca de pinhão como adsorvente para remoção de cromo (Cr VI) por meio de testes em bateladas. Os resultados mostraram que a máxima adsorção foi de 125 mg.g^{-1} para $\text{pH} = 2,0$; 1200 mg.L^{-1} de cromo Cr(VI) de concentração inicial, $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de concentração de biosorvente e 8 horas de tempo de contato.

Neubauer et al. [91] estudaram a influência do tratamento ácido em casca de pinhão sobre os parâmetros de equilíbrio e cinéticos no processo de adsorção de corante em solução aquosa, determinando que a casca de pinhão tratada com ácido clorídrico, (HCl) possui maior capacidade de adsorção e maior constante cinética que as cascas não tratadas.

Mattos et al. [89] estudaram a viabilidade de fabricação de compósitos de fibra da casca de pinhão com ureia formaldeído, UF, fenol formaldeído, FF, e polipropileno, PP. Os compósitos foram feitos com 20% UF, 30% UF, 20% FF, 30% FF, 50% PP e 60% PP. Os resultados mostraram que os compósitos com ureia formaldeído e fenol formaldeído apresentaram menor teor de inchamento e absorção de água, maiores propriedades mecânicas e maior estabilidade térmica. O aumento da quantidade de polímero diminuiu a absorção de água e o inchamento em espessura, assim como aumentou as propriedades mecânicas.

2.6 Compósitos verdes

Compósitos verdes são resultado da combinação de fibras naturais com polímeros biodegradáveis, sendo ecologicamente corretos e sustentáveis [55]. Os compósitos verdes podem ser usados pelas indústrias automobilísticas [92], de construção [76], na eletrônica [74], mobiliário [10] e artesanato [93].

Um dos problemas do compósito com fibras naturais é a interface fibra-matriz [8], pois a fibra é hidrofílica e o polímero é hidrofóbico [9,10]. Uma forma de resolver

o problema da interface fibra-matriz é realizar tratamentos físicos ou químicos nas fibras [8,12]. Outra forma é a utilização de agentes de acoplamento na matriz [13,14].

Os tratamentos físicos, como plasma e corona, modificam as propriedades superficiais e estruturais da fibra, não alterando as propriedades químicas das mesmas [83].

Os tratamentos químicos, como mercerização, acetilação, silanização, são usados para retirar lignina, pectina, ceras, e outros materiais presentes na superfície da fibra [55]. Esse tipo de tratamento enfraquece a fibra pois tiram a lignina e criam poluição ambiental. A utilização de PU bi componente pode eliminar esta etapa, pois o NCO da PU pode reagir quimicamente com o OH da lignina [10,19].

O comprimento, a forma e a composição das fibras variam refletindo nas propriedades dos compósitos verdes [83]. Os comprimentos das fibras são relativamente pequenos quando comparados às fibras sintéticas. Isso é um ponto positivo pois reduz a probabilidade de fibras defeituosas que diminuem a resistência de tração do compósito. Por outro lado, por não possuírem forma e comprimento uniforme suas propriedades são variáveis [55].

O ciclo de vida de um compósito verde causará praticamente nenhum dano tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente, uma vez que a maioria das fibras naturais não são tóxicas. Outro benefício é a redução de emissão de gás carbônico, CO₂, no processo de fabricação de compósitos. A diminuição de 1 kg de CO₂/kg está associado a 20% de redução no impacto ambiental [55]. A substituição de fibra de vidro por cânhamo em uma matriz de polipropileno feita por Pervaiz e Sain [94] economizou 3 kg de CO₂/kg,

Beltrami et al. [8] investigaram a influência do tratamento alcalino das fibras de curauá, nas concentrações de 1, 5 e 10% de NaOH, nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos compósitos com matriz de PHBV e 20% de fibras de curauá. Os resultados mostraram que o tratamento alcalino promoveu modificações na estrutura das fibras de curauá. Os compósitos com fibras de curauá tratadas com 5% de NaOH apresentaram aumento de 30% na resistência à flexão e 12% na resistência ao impacto, quando comparados aos compósitos com fibras sem tratamento.

Mothé et al. [95] estudaram o comportamento térmico e o mecanismo de decomposição térmica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá com 5%, 10% e 20% de fibra. Os resultados mostraram que os compósitos se decompõem em

dois estágios e apresentaram três temperaturas de transição vítrea. A incorporação de fibra nos compósitos de PU com curauá provocou um aumento no módulo de Young e uma diminuição na deformação na ruptura.

Marinho et al. [16] caracterizaram compósitos de poliuretana derivada do óleo de mamona com partículas de bambu com proporção de 10, 15 e 20% de PU por meio de ensaios físicos e TGA. Os resultados mostraram diminuição no teor de umidade, inchamento e absorção de água com o aumento da quantidade de PU. Houve aumento da rigidez superficial dos compósitos com o aumento da proporção de PU.

Vasco et al. [10] caracterizaram compósitos de PU com fibra de sisal por meio de TGA e ensaios mecânicos dos compósitos antes e depois de incidência de 25 kGy de dose de radiação gama. Compósitos de tecido de sisal sem irradiação apresentaram módulo elástico de flexão de 4,4 GPa e compósitos com fibras dispersas sem irradiação apresentaram 2,25 GPa. Depois da irradiação, a resistência mecânica dos compósitos diminuiu e a resistência ao impacto dos compósitos aumentou.

Protzek et al. [93] caracterizaram compósitos de poliuretana derivada do óleo de mamona com fibras da casca do pinhão, sem classificação do tamanho da fibra, com proporção de 40% e 50% de PU por meio de ensaios físicos e mecânicos. Os resultados mostraram absorção de água em 24 horas de 5,2% e inchamento em espessura em 24 horas de 4,1% e resistência à flexão de 18,59 MPa para o compósito de 40%PU.

2.7 Técnicas de caracterização

A caracterização de materiais usa técnicas instrumentais de análise objetivando a compreensão dos aspectos relacionados à composição e à estrutura dos materiais [96].

2.7.1 Densitometria de raios-X

A densitometria de raios-X é uma técnica de ensaio não destrutiva e tem o objetivo de determinar a variação da densidade ao longo da espessura do material. Por este motivo obtém-se as densidades média, máxima da face superior, máxima da

face inferior e mínima. Esses parâmetros permitem a análise da eficiência do método de fabricação do compósito [97].

Raios-X é uma radiação eletromagnética penetrante e invisível a olho nu. Quando um feixe de raios-X incide sobre o compósito provoca uma interação onde parte dos fótons de raios-X são removidos do feixe incidente proporcionalmente à massa específica do compósito, à espessura do corpo de prova e ao número de fótons incidentes [98].

As imagens de raios-X são usadas para indicar a distribuição de diferentes fases ou estruturas sólidas e para determinar deformações, fadiga e fraturas causadas durante o processo de manufatura dos materiais. Também pode ser usada para indicar corrosões e interações ambientais que podem modificar os materiais [99].

2.7.2 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é recomendado para estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência em um sistema, pois trabalha com todas as combinações possíveis entre os fatores e seus níveis [100–102].

O primeiro passo num planejamento fatorial é definir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores são variáveis possíveis de serem controladas pelo experimentador, podendo ser qualitativos ou quantitativos. As respostas de interesses são as variáveis de saída do sistema e também podem ser qualitativas ou quantitativas. Em seguida, deve-se determinar para cada fator estudado e os valores ou níveis que serão usados num experimento [100].

Num planejamento fatorial completo se deve estudar todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores [100]. Sua representação geral é b^k , onde k é o número de fatores e b o número de níveis escolhidos [103]. É comum usar planejamento fatorial de dois, 2^k , ou três níveis, 3^k [104]. Os níveis são representados por sinais (+), nível superior, e (-), nível inferior [100]. Os sinais podem esquematizar as variáveis em matrizes de planejamento e determinar a interação e a influência das variáveis [105].

Os efeitos principais ocorrem quando há mudança na resposta. Para isso, multiplica-se a coluna dos resultados, y_i , pelos valores +1 e -1, somam-se os valores e divide-os pela metade dos números de ensaios realizados, conforme mostra equação 1 [100].

$$E_i = \sum (y_i * x_i) / (N/2) \quad (1)$$

Onde E_i é o efeito estimado, N o número total de observações e $\sum (y_i * x_i)$ é a soma dos resultados (y_i) do experimento multiplicados pela coluna de fatores, x_i , representada por +1 ou -1.

Para evitar distorções estatísticas nos resultados, sugere-se realizar os ensaios em ordem aleatória, ou seja, sorteia-se uma ordem para a realização dos ensaios. Isso ajuda a impedir que fatores indesejáveis influenciem nos efeitos estudados [100].

Na Figura 13 apresenta-se a representação gráfica do efeito principal, representando a variação média das respostas em função da mudança de nível (-1, +1) do fator (x_i), mantendo os outros fatores constantes.

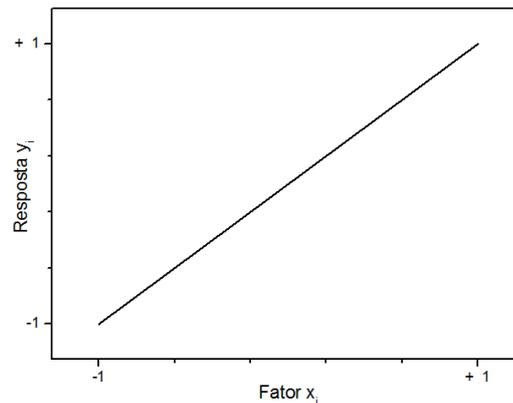


Figura 13 - Gráfico do efeito principal x_i com relação a resposta y_i .

Fonte: Adaptado [102].

Na Figura 14 mostram-se os gráficos com e sem efeitos de interação. Esses gráficos mostram a variação média de um fator em relação aos níveis de outros fatores. Na Figura 14a mostra-se que o efeito provocado pela mudança do nível do fator x_1 na resposta é independente do nível do fator x_2 , portanto não existe interação entre esses fatores. Na Figura 14b mostra-se a interação entre os efeitos x_1 e x_2 , uma vez que o efeito provocado pela mudança de nível do fator x_1 na resposta depende do nível do fator x_2 .

Para a interpretação dos resultados usam-se gráficos com as respostas médias de todas as combinações dos níveis das variáveis [100]. Os gráficos de interações mostram o efeito de interação entre dois ou mais fatores experimentais sobre a variável resposta e permite comparar as significâncias relativas entre os

efeitos [102]. Faz-se então a análise dos resultados observando quais fatores que possuem maiores influencias na variável resposta [100].

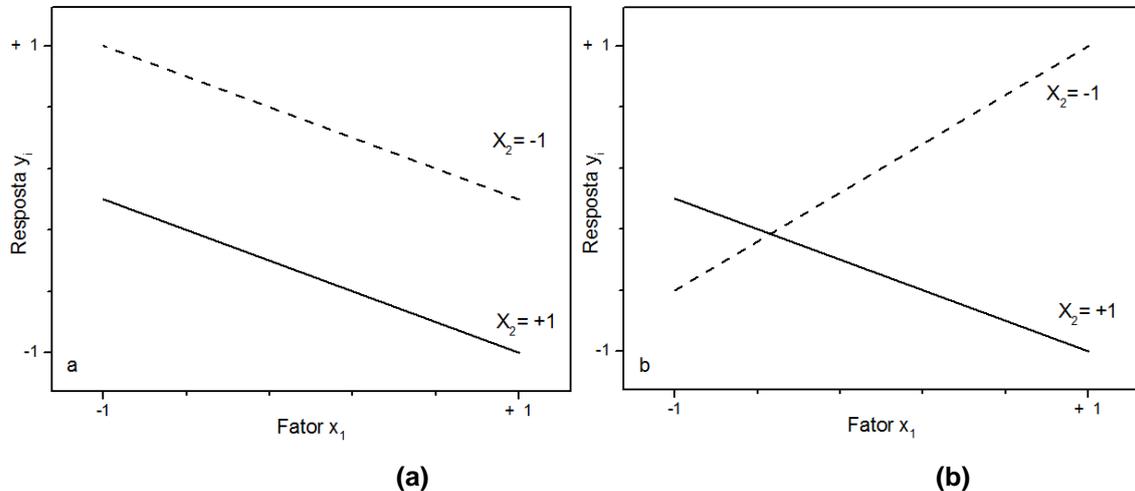


Figura 14 - Gráfico (a) se, interação e (b) com interação x_1 e x_2 com relação a resposta y_i .

Fonte: Adaptado [102].

2.7.3 Caracterização química da fibra

A caracterização química da fibra permite quantificar componentes de alta massa molecular, como celulose, hemicelulose e lignina, e componentes de baixa massa molecular como os extrativos e as cinzas [106].

As análises determinarão o teor de solubilidade em água fria, em água quente, em hidróxido de sódio (NaOH), de extrativos em etanol-tolueno, de extrativos totais, de lignina e de materiais orgânicos ou cinzas. A água fria remove compostos inorgânicos, taninos, gomas, açúcares e corantes. A água quente também retira esses componentes mais os amidos [107].

A solubilidade em NaOH informa sobre a decomposição microbiana de um material e a quantidade de extraíveis presente na matéria-prima como componente polares, pequenas porções de lignina, hemicelulose e celulose de baixo peso [108].

Os extrativos são compostos de baixa massa molecular, como ceras, gorduras, taninos, corantes, carboidratos de baixo peso molecular e resinas, que podem se degradar a baixas temperaturas, inclusive durante o processamento do compósito. Isso pode levar a propriedades indesejáveis, como diminuição da resistência mecânica e dificultar a adesão polímero fibra [108–110].

A lignina tem a função de unir as fibras de celulose [107]. Os hidrogênios ativos dos grupos hidroxilas ou carboxilas que podem estar presentes na composição química da lignina podem reagir com o isocianatos livres da PU e formar ligações cruzadas. Isso pode melhorar a interface fibra-matriz [10,19]. As cinzas são as quantidades de materiais orgânicos, carbono, presentes no material [107,108].

2.7.4 Densidade volumétrica

A densidade está relacionada com as propriedades mecânicas do compósito. A resistência mecânica e a durabilidade elevam-se conforme aumenta-se a densidade do compósito [111].

A densidade irá influenciar no tipo de aplicação do compósito. As indústrias automobilísticas e da aeronáutica buscam compósitos que apresentem baixa densidade para diminuir o custo de produção e, principalmente, peso final dos produtos. Na construção civil buscam-se compósitos com maiores densidades para usos estruturais. As aplicações que não necessitem de alta resistência buscam compósitos com baixa densidade.

A densidade volumétrica de um material é a relação entre sua massa e seu volume, equação 2.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1) \quad (2)$$

Onde ρ (kg/m^3) é a densidade volumétrica, m (kg) é a massa do corpo de prova e V (m^3) é o volume do corpo de prova.

2.7.5 Absorção de água e inchamento em espessura

Os ensaios de absorção de água e de inchamento em espessura servem como um teste de controle da uniformidade do produto [112]. A estabilidade dimensional quando em contato com umidade define o tipo de ambiente que o compósito pode ser usado [113].

O ensaio de absorção determina a absorção de água em compósitos quando submersos, equação 3.

$$AA = \frac{m_f - m_i}{m_f} \times 100 \quad (3)$$

Onde AA (%) é a absorção de água, m_i (g) é a massa do corpo de prova seco, m_f (g) é a massa do corpo de prova saturado.

O ensaio de inchamento determina o inchamento de compósitos quando em contato com água, equação 4.

$$IE = \frac{e_f - e_0}{e_f} \times 100 \quad (4)$$

Onde IE (%) é a inchamento em espessura, e_i (cm) é a espessura inicial do corpo de prova, e_f (cm) é a espessura final do corpo de prova.

2.7.6 Resistência à flexão de três pontas

O ensaio de resistência à flexão de três pontas fornece dados quantitativos da deformação que os materiais podem sofrer quando sujeitos a cargas de flexão. É empregado para controle das especificações mecânicas dos materiais [111].

O ensaio de flexão de três pontas consiste na aplicação de uma carga, P , no centro do corpo de prova que está apoiado em dois suportes, Figura 15, cuja distância entre depende espessura do compósito. A carga parte do zero e é acrescentada lentamente até a ruptura do corpo de prova ou apresentar 5% de deformação máxima. Esse método é utilizado para materiais rígidos e semirrígidos [114].

Os principais resultados obtidos são a resistência à flexão e o módulo de elasticidade a flexão. A resistência à flexão é a máxima tensão que as fibras externas do corpo de prova suportam. O módulo de elasticidade é a razão entre tensão e deformação no regime elástico [49].

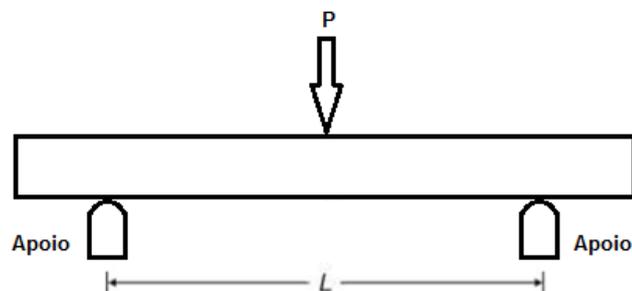


Figura 15 – Representação esquemática do ensaio de flexão de três pontas

Fonte: Adaptado [111].

2.7.7 Microscopia eletrônica de varredura

O MEV é utilizado para verificar as interações fibra-matriz e o tipo de fratura apresentada pelos ensaios mecânicos.

Um MEV é capaz de fornecer informações sobre a morfologia e identificação dos elementos químicos de uma amostra. É usado para observação e análise micro estrutural de materiais e da profundidade do objeto [49].

2.7.8 Espectroscopia na região do infravermelho

Para os polímeros, a interpretação espectral é feita empiricamente, por meio da comparação entre as frequências vibracionais da amostra desconhecida e as dos grupos funcionais característicos [114]. Essa técnica permitirá verificar a evolução da formação da ligação uretana.

A FTIR estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, ou seja, investiga as frequências relacionadas à vibração dos átomos e moléculas [115]. A região média, de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , é a mais utilizada para estudos no infravermelho. O objetivo dessa técnica é identificar grupos funcionais, estudar a conformação e estrutura da molécula e obter o espectro vibracional da molécula [114].

2.7.9 Termogravimetria

A análise térmica é definida como o conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto submetida a uma programação controlada de temperatura sob uma atmosfera controlada [114].

A TGA é uma técnica que analisa a variação da massa da amostra por meio do controle do tempo e/ou temperatura controlada programada. Permite avaliar a estabilidade térmica da amostra, ou seja, a capacidade da substância em manter suas propriedades durante um processo térmico em sua aplicação [116]. Determinam-se, também, as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das amostras. Permite estabelecer a faixa de temperatura de início de degradação e acompanhar o aparecimento de outras reações como desidratação, oxidação, combustão [114].

O equipamento de TGA é constituído por um forno, onde a amostra será aquecida ou resfriada a uma taxa controlada, sob condições atmosféricas pré-estabelecidas. As mudanças das propriedades das amostras são monitoradas por meio de um transdutor seletivo, constituído por termopares, balança, sensor calorimétrico, medidor de deslocamento e detector de gás [114].

2.8 Considerações finais

Compósitos verdes auxiliam na preservação do meio ambiente pois todos seus componentes são derivados de fontes naturais. A substituição da matriz polimérica derivada do petróleo pela poliuretana derivada do óleo de mamona traz benefícios ao meio ambiente e à saúde do ser humano, pois são biodegradáveis e não possuem em sua composição solventes. Essa prática é ecologicamente correta e sustentável.

A utilização da fibra da casca do pinhão como reforço irá incentivar a preservação da espécie, colaborará com o manejo sustentável, agregará valor ao produto e será mais um meio de geração de renda e emprego para as pessoas envolvidas com o manejo do pinhão.

Não foram encontradas referências de compósitos de casca com pinhão com poliuretana derivada do óleo de mamona. Espera-se que esses compósitos possam ser aplicados em mobiliários e em artesanatos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais que serão usados nesta pesquisa, os métodos utilizados tanto na preparação das amostras quanto na análise do material.

3.1 Fluxograma

Na Figura 16 apresenta-se o fluxograma do processo de obtenção e caracterização das amostras do compósito de fibras da casca do pinhão com poliuretana derivada do óleo de mamona.

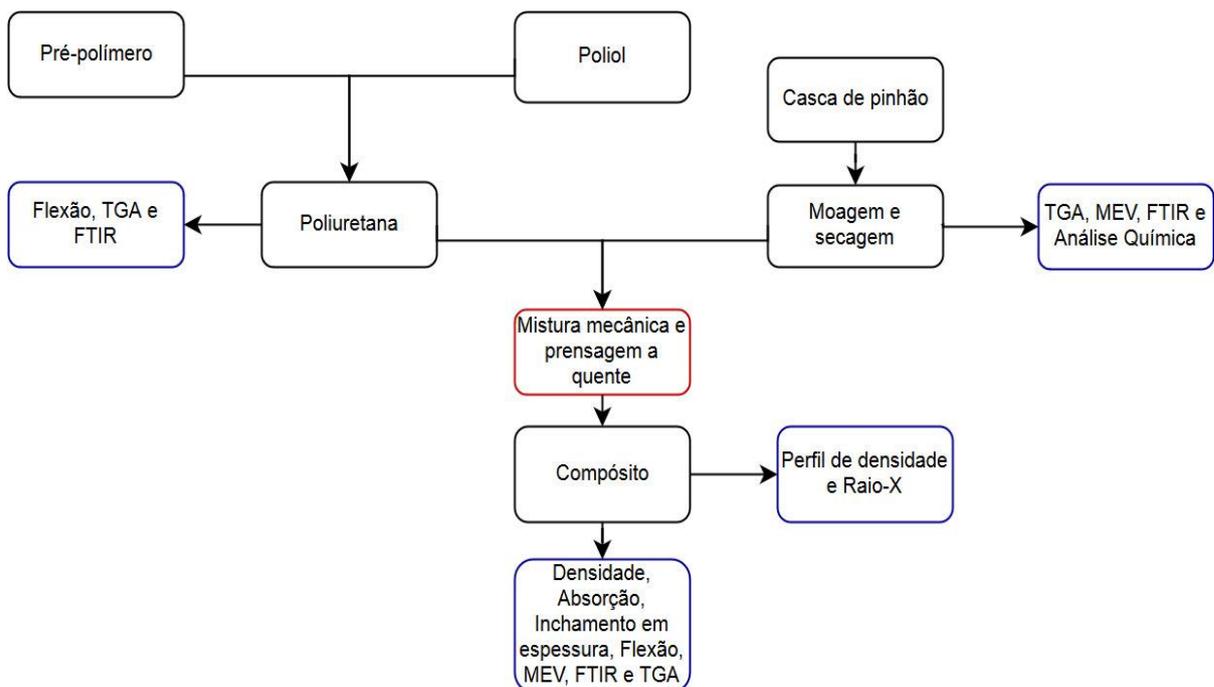


Figura 16 – Fluxograma do processo de obtenção e caracterização da fibra da casca do pinhão, da PU e do compósito amostras

Fonte: Autoria própria.

3.1.1 Casca do pinhão

As falhas do pinhão foram fornecidas pela empresa EMBRAPA Florestas, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Colombo/PR. Também foram

utilizados sobras domésticas de cascas de pinhão (as cascas) fornecidos por membros do laboratório.

As cascas foram trituradas num moinho de facas da marca Marcondi modelo MA 6980, Figura 17. As fibras foram passadas em peneira mesh #50. Antes da fabricação dos compósitos, as fibras da casca do pinhão foram colocadas em estufa por 24 horas a 100°C. Não foi feito nenhum tratamento nas fibras.



Figura 17 – Moinho de facas modelo MA-680

Fonte: Autoria própria.

3.1.2 Poliuretana

A PU usada foi adquirida da empresa KehI® Indústria e Comercio Ltda. É um material bi componente, Figura 18, resultante da mistura do pré-polímero com o polioli, na proporção de 1:1 em peso, de acordo com as instruções do fabricante, ANEXO A.

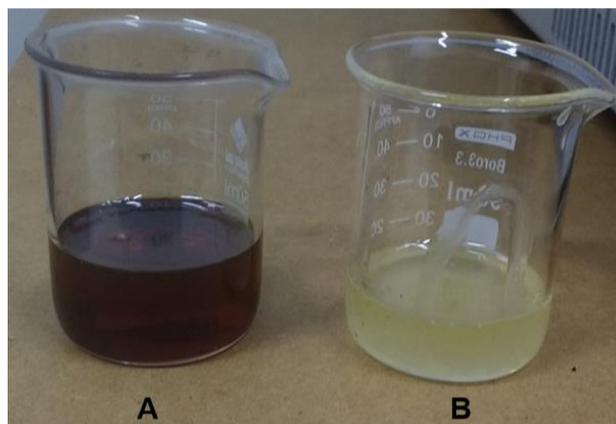


Figura 18 – Componentes da PU (a) pré-polímero (b) polioli

Fonte: Autoria própria.

3.1.3 Obtenção dos compósitos

Para a obtenção dos compósitos misturaram-se as fibras da casca do pinhão com a PU num homogeneizador MH-100, série 6069 da MH equipamentos, Figura 19, por 20 segundos a 1600 rpm e por 10 segundos a 3500 rpm.



Figura 19 – Homogeneizador MH 100

Fonte: Autoria própria.

Com o auxílio de uma espátula retirou-se o material do homogeneizador e o colocou em molde metálico, Figura 20(a), recoberto com saco plástico para facilitar o desmolde do compósito. Essa etapa foi feita rapidamente pois a mistura mecânica, na frequência usada, acelera o entrecruzamento das cadeias. Tomou-se bastante cuidado para que a distribuição do material no molde fosse homogênea, para garantir que a pressão aplicada no molde fosse distribuída uniformemente. Em seguida, colocou-se o molde metálico na prensa hidráulica modelo MA 098/AR15 da Marconi Equipamentos, Figura 20(b).

Para verificar a homogeneidade dos compósitos efetuou-se o perfil de densidade e raios-X em 3 amostras, onde alterou-se apenas a temperatura de

prensagem, 60°C, 70°C e 80°C, deixando fixo o valor da pressão, 2 MPa, e tempo de prensagem , 40 minutos.

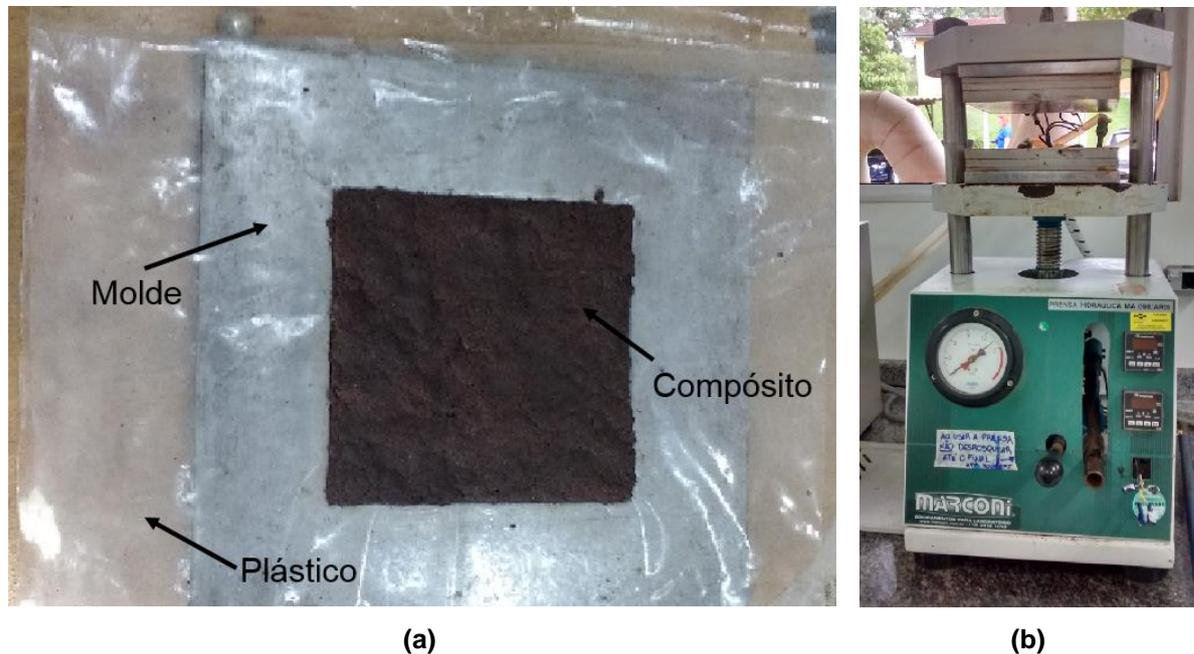


Figura 20 – (a) compósito colocado em molde metálico (b) prensa Hidráulica da MA 098/AR15
Fonte: Autoria própria.

3.2 Perfil de densidade e raios-X

A análise do perfil de densidade foi feita em um densitômetro de raios-X, marca QMS modelo QDP-01X, disponibilizado pelo Laboratório de Dendrocronologia da Universidade de São Paulo – Piracicaba/SP. Utilizou-se corpos de provas de 50x50 cm. Esse ensaio foi realizado com o objetivo de verificar a eficiência do método de fabricação do compósito.

A análise de imagem de raios-X foi realizada em um equipamento Faxitron X-ray do laboratório de Dendrocronologia da Universidade de São Paulo – Piracicaba/SP. utilizou-se incidência de 30kV e 19 segundos. Os corpos de prova foram cortados com espessura de 3 mm com base na orientação analisada no perfil de densidade. As imagens de raios-X foram usadas para verificar a distribuição das fibras da casca do pinhão na poliuretana derivada do óleo de mamona e para determinar deformações e fraturas causadas durante o processo de manufatura dos compósitos.

3.3 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial foi utilizado com o objetivo de obter os melhores parâmetros de prensagem para o compósito de fibra de casca de pinhão com poliuretana derivada do óleo de mamona. Os fatores de controle de prensa foram definidos como pressão, temperatura e tempo de prensagem. Cada fator possui 3 níveis, onde atribuiu-se -1 para o nível inferior, 0 para o valor médio e +1 para o nível superior, Tabela 5.

Tabela 5 - Fatores e níveis considerados

Fator	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Pressão	2 MPa	4 MPa	6 MPa
Temperatura	60°C	70°C	80°C
Tempo de prensa	20 min	30 min	40 min

Fonte: Autoria própria.

A faixa de pressão de 2MPa, 4MPa e 6MPa foi determinada de acordo com os valores de pressões mais usuais na fabricação de compósitos [16,117–124].

A variação da temperatura foi determinada a partir da temperatura máxima de trabalho, 80°C, conforme a especificação técnica do fabricante da PU, ANEXO A.

O tempo prensagem foi variado de 20 min, 30 min e 40 min.

O modelo usado do planejamento fatorial foi 3³ resultando em 27 combinações,

Tabela 6. Os compósitos do planejamento fatorial foram fabricados com proporção de 50% de PU e 50% de fibra da casca do pinhão.

A variável resposta do processo analisado foi a resistência à flexão de três pontas. Após a análise dos resultados obtidos no ensaio de flexão, fez-se a interpretação dos parâmetros principais e dos parâmetros de interações. Para auxiliar nessa etapa, utilizou-se o programa estatístico *Statgraphics Centurion XVI* e os gráficos dos efeitos de interações entre as variáveis.

Com os melhores resultados de pressão, temperatura e tempo, variou-se a proporção de PU de 50%, 35% e 20% para a análise da densidade, da absorção de água, do inchamento em espessura, da resistência à flexão, MEV, TGA e FTIR dos compósitos.

Tabela 6 - Matriz codificada do planejamento fatorial completo 3³

Amostra	Pressão	Temperatura	Tempo de prensa
1	-1	-1	-1
2	0	-1	-1
3	1	-1	-1
4	-1	0	-1
5	0	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	1	-1
8	0	1	-1
9	1	1	-1
10	-1	-1	0
11	0	-1	0
12	1	-1	0
13	-1	0	0
14	0	0	0
15	1	0	0
16	-1	1	0
17	0	1	0
18	1	1	0
19	-1	-1	1
20	0	-1	1
21	1	-1	1
22	-1	0	1
23	0	0	1
24	1	0	1
25	-1	1	1
26	0	1	1
27	1	1	1

Fonte: Autoria própria.

Análise estatística

Para o planejamento fatorial utilizou-se a análise de variância, ANOVA, multifatorial e regressão múltiplas para verificar as interações entre as variáveis. Para os ensaios realizados nos compósitos utilizou-se a ANOVA simples e o teste de Tukey

HDS para a comparação de médias. Todas as análises foram realizadas considerando intervalo de confiança de 95%.

3.4 Caracterização química da fibra

Para a determinação das propriedades químicas da fibra da casca de pinhão, foram utilizados 60 gramas de fibra da casca de pinhão passados em peneira mesh #40 e retidos em peneira mesh #60.

A caracterização química da fibra permitiu entender os possíveis comportamentos da fibra durante o processo de fabricação do compósito. Algumas cascas do pinhão foram usadas após serem cozidas em água quente. Tanto o teor de extrativos e de lignina quanto o cozimento de algumas cascas do pinhão podem influenciar na adesão do polímero com fibra.

As análises foram realizadas no Laboratório de Química de Madeira da UFPR, com 3 repetições por espécie. As propriedades determinadas estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Análises químicas e suas respectivas normas.

Análises químicas	Norma
Solubilidade em água fria	TAPPI 207
Solubilidade em água quente	TAPPI 207
Solubilidade em hidróxido de sódio, NaOH	TAPPI 212
Teor de Extrativos em etanol-tolueno	TAPPI 208
Teor de Extrativos totais	TAPPI 204
Teor de Lignina	TAPPI 222
Materiais orgânicos ou cinzas	TAPPI 211

Fonte: Autoria própria.

A solubilidade de água fria foi calculada após imersão de 48 horas do material em água destilada. A solubilidade em água quente foi obtida após 3 horas do material em banho maria a 100°C. A solubilidade em hidróxido de sódio, NaOH, foi obtida após misturar o material em 1% de NaOH e deixá-lo em 1 hora em banho maria a 100°C.

A fração de extrativos foi obtido pela extração consecutiva de solventes em etanol, etanol-tolueno e água. Após a remoção dos extrativos, obteve-se o teor de lignina, degradando os polissacarídeos em ácido sulfúrico.

A fração de materiais orgânicos foi obtida por meio de combustão do material em mufla a 525 ± 25 °C até completa oxidação do material orgânico.

3.5 Caracterização física

Para a caracterização física dos compósitos foram realizados ensaios de densidade volumétrica, absorção de água e inchamento em espessura.

3.5.1 Densidade volumétrica

O ensaio de densidade foi realizado de acordo com a norma EN 323:2002, com o auxílio de um paquímetro metálico de 150 mm da Vonder e de uma balança da marca Shimadzu, modelo AY220, precisão 0,0001 g. A densidade irá influenciar no tipo de aplicação do compósito.

3.5.2 Absorção de água e inchamento em espessura

Os ensaios de absorção de água e inchamento em espessura foram realizados de acordo com a norma EN 317:2002. As medidas serão feitas com uma balança da marca Shimadzu, modelo AY220, precisão 0,0001 g, um paquímetro metálico. Esses ensaios definem o tipo de ambiente que o compósito pode ser usado.

3.6 Resistência à flexão

Os ensaios de flexão dos compósitos foram realizados conforme a norma ASTM D790-03, na máquina universal de ensaios EMIC DL10000 do laboratório de materiais da UTFPR, velocidade de ensaio de 5 mm/min e célula de carga de 500 kgf. O resultado da resistência à flexão será a média aritmética do ensaio de 5 cinco amostras.

3.7 MEV

O MEV foi utilizado para verificar as interações fibra-matriz e o tipo de fratura apresentada após ensaio de flexão de três pontas. Utilizou-se o equipamento da

marca Zeiss, modelo EVO MA15, do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR, Campus Curitiba.

3.8 TGA

Para determinar a estabilidade térmica da PU, da fibra e dos compósitos foi realizado a análise de TGA. Utilizou-se o equipamento simultaneous DTA-TG apparatus, modelo DTG-60H, da marca Shimadzu, do Laboratório de química da UTFPR campus Medianeira, nas seguintes condições:

Massa da amostra: 5,0 a 10,0 mg.

Faixa de temperatura: 30°C a 800°C.

Razão de aquecimento: 10°/min.

Atmosfera de N₂: 100 ml/min.

3.9 FT-IR

A espectroscopia na região do infravermelho foi feita para verificar a evolução da formação da ligação uretana nos compósitos. Utilizou-se o espectrofotômetro de infravermelho, marca Varian, modelo 640-IR, com resolução de 4 cm⁻¹, suporte de refletância total atenuada, ATR, de diamante da marca PIKE, modelo miracle, do Laboratório Multiusuário de Análises Químicas, LAMAQ, da UTFPR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização da fibra, da PU e dos compósitos. Com os melhores parâmetros de prensagem, foram produzidos compósitos com variação na proporção de PU, procurando obter um compósito que apresente boas propriedades físicas e mecânicas.

4.1 Caracterização da fibra

Nessa seção são discutidos os resultados da análise química da fibra, MEV, TGA e FTIR das fibras.

4.1.1 Análise química da fibra

Na Tabela 8 apresentam-se os valores da análise química da fibra de pinhão, obtida conforme metodologia descrita no item 3.5. O objetivo deste estudo é fornecer conhecimento básico sobre os componentes químicos da casca de pinhão.

Tabela 8 – Resultado da análise química

Análise química	Resultado (%)	Desvio Padrão (%)
Solubilidade em água fria	4,28%	0,26
Solubilidade em água quente	8,34%	0,87
Solubilidade em hidróxido de sódio, NaOH	28,52%	0,36
Teor de Extrativos em etanol-tolueno	8,17%	0,22
Teor de Extrativos totais	8,32%	0,06
Teor de Lignina	34,57%	0,18
Materiais orgânicos ou cinzas	3,29%	0,08

Fonte: Autoria própria.

Neste trabalho se propôs utilizar os resíduos dos pinhões para fabricação dos compósitos, sem monitoração da precedência da casca de pinhão. Na culinária, cozinha-se o pinhão com a casca até que sua polpa fique macia, para depois apreciá-lo. Portanto, é possível que algumas cascas de pinhão usadas neste trabalho tenham sido previamente cozidas.

A solubilidade em água, fria e quente, permite a quantificação de componentes de alta e baixa massa molecular [125]. Observou-se que a solubilidade em água quente foi o dobro da solubilidade em água fria. As falhas de pinhão apresentaram 9,84% de solubilidade em água fria de acordo com Jacinto et al. [39]. A solubilidade em água fria da casca de noz foi de 7,0% e de 9,2% para água quente, conforme estudo de Zahedi et al. [14]. As cascas de amêndoas apresentaram 6,3% de solubilidade em água fria e 9,1% para água quente [126].

A solubilidade em NaOH permite informações sobre a decomposição microbiana do material [108]. Neste trabalho não foi usado nenhum tratamento químico na fibra da casca do pinhão para a fabricação do compósito polimérico. Porém esse resultado é importante caso haja interesse de usar o tratamento químico com solução de NaOH para a fibra da casca do pinhão em uma futura avaliação das propriedades físicas, térmicas e mecânicas em compósitos poliméricos de fibra da casca do pinhão. A solubilidade em NaOH da casca de pinhão foi de 28,52%. Valores próximos foram encontrado por Li et al. [109] para fibras de *Achnatherum inebrians*, 33,7% e por Sharma et al. [108] para fibras de coco, 17,8%.

Altas concentrações de extrativos podem dificultar a adesão entre fibra e a matriz pois são componentes de baixa massa molecular que se degradam em baixas temperaturas [110]. Como os compósitos de fibra da casca do pinhão com PU derivado do óleo de mamona foram manufaturados utilizando variação na temperatura de prensagem, o teor de extrativos totais presentes na fibra da casca do pinhão é um fator importante. O teor de extrativos para a casca do pinhão foi de 8,32%, valor próximo ao encontrado por Jacinto et al. [127] para falhas de pinhão, 7,56%. Os extrativos para casca de amêndoas, estudado por Pirayeshi et al. [126], foi de 2,8%. Para casca de nozes, pesquisado por Zahedi et al. [14], foi de 2,9% e para a casca de avelã, 1,62%, de acordo com a pesquisa de Çöpür et al. [128].

Os hidrogênios ativos dos grupos hidroxilas e carboxilas, que podem estar presentes na lignina, podem reagir quimicamente com os isocianatos livres da PU e formar ligações cruzadas [19]. Isso resulta em melhor adesão superficial entre fibra-matriz, resultando em melhor distribuição dos esforços quando submetidos a esforços mecânicos [10]. O teor de lignina da casca de pinhão foi de 34,57%, valor parecido aos encontrados para a falha de pinhão, 41,91% [127]. Valores próximos de lignina foram encontrados para casca de avelã, 35,1%, estudado por Çöpür et al.

[128], casca de amêndoas, 32.7%, pesquisado por Pirayesh et al. [126] e casca de nozes, 50.3%, observado por Zahedi et al. [14].

Como a casca do pinhão foi triturada em moinho de facas, conforme descrito no item 3.1.1, houve exposição de toda a estrutura da fibra. Outros componentes que apresentam OH reativos como os presentes na celulose e hemicelulose que não foram quantificados neste trabalho, podem ter contribuído para a aderência entre a fibra da casca do pinhão e a PU.

Os valores de cinzas encontrados nessa pesquisa foram próximos aos encontrados para falhas de pinhão com 4,26% [39] e 2,35% [127], 3,4% para casca nozes [126] e 2,8% para fibra de coco [107].

A diferença entre os valores da literatura e os encontrados nesta pesquisa podem ser devido às características do solo, condições climáticas, padrão agrícolas, idade das plantas, espécie da planta, local de crescimento, parte da planta estudada [108,110,129].

4.1.2 Micrografia Eletrônica de Varredura

Como mencionado na seção 3.8 deste trabalho, o MEV é usado para identificação dos elementos de uma amostra, sendo utilizado para observação e análise micro estrutural de materiais e profundidade do objeto. Esta observação teve objetivo de visualizar a morfologia da fibra da casca de pinhão passadas em peneiras mesh 50.

Na figura Figura 21 observam-se as fibras da casca de pinhão após peneiradas em peneiras mesh #50. As fibras podem ser observadas em regiões de tom de cinza claro. Observa-se grande variação no tamanho e na forma das fibras.

Essa variedade presente na morfologia das fibras pode ser combinada de modo que o índice de vazios entre os materiais seja sempre o menor possível. Dessa forma, favorece-se a resistência mecânica e a durabilidade do material final [130].

O fator de empacotamento é influenciado pelas características da fibra, como distribuição volumétrica e morfologia das partículas. Para se ter uma alta densidade de empacotamento, é necessário que haja quantidade de fibras pequenas o suficiente para que possa preencher os espaços das partículas ou fibras maiores, como mostrado na Figura 21

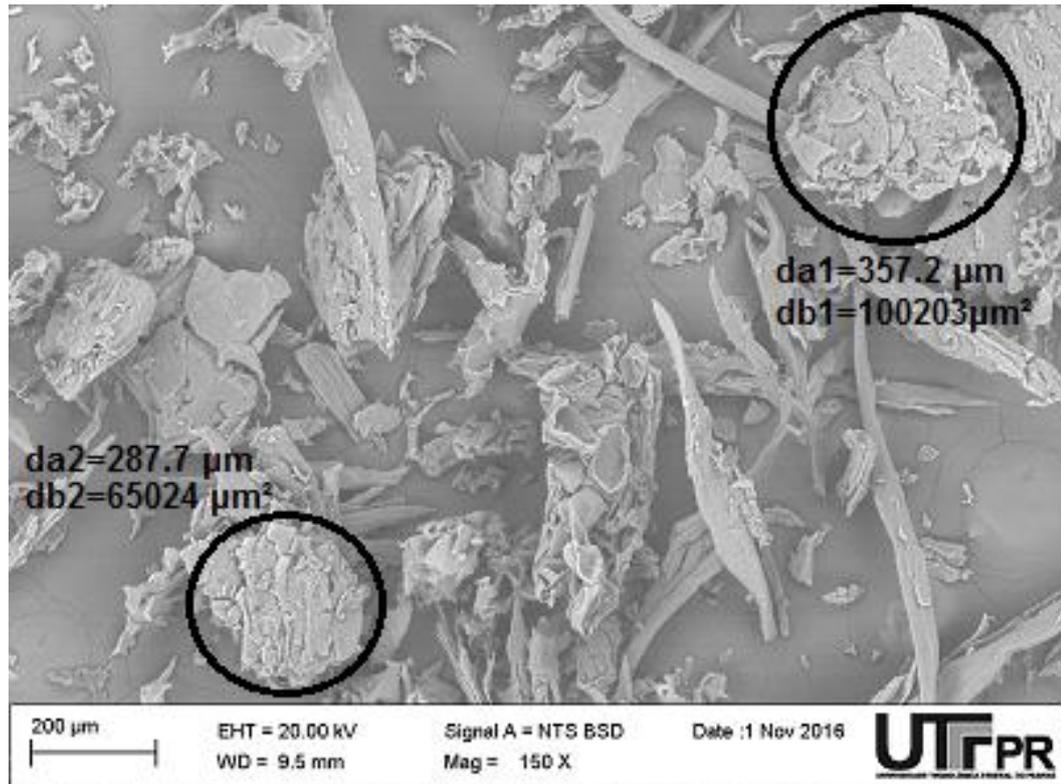


Figura 21 – MEV da fibra da casca de pinhão

Fonte: Autoria própria.

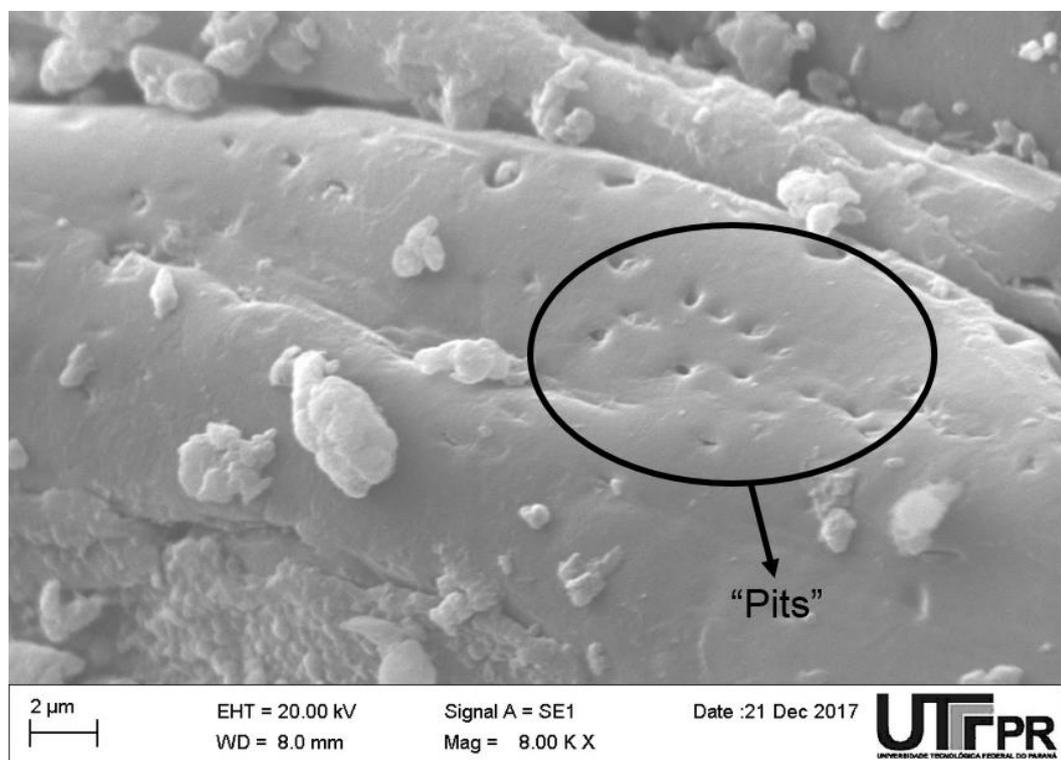


Figura 22 – Superfície da fibra da casca de pinhão

Fonte: Autoria própria.

. A forma das fibras irá influenciar na acomodação entre partículas ou fibras. Quanto mais distante da forma esférica das fibras, maior será o espaço vazio entre as partículas, resultando na diminuição do fator de empacotamento [131].

A superfície da fibra, Figura 22, é um pouco rugosa e não uniforme, apresentando uma camada de cera, ácidos graxos e seus subprodutos de condensação. A rugosidade apresentada ao longo da fibra ajuda na adesão mecânica da fibra-matriz [132,133]. É possível observar a presença de “pits”, pequenos orifícios distribuídos ao longo da fibra, que auxiliam na ancoragem mecânica da fibra com a matriz [134].

4.1.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para verificar a estabilidade térmica da casca de pinhão. Isso porque utilizou-se além das falhas do pinhão, as cascas de pinhão que foram cozidas. Além disso, a obtenção dos compósitos foi realizada via prensagem a quente. Como a taxa de aquecimento influencia na temperatura de decomposição, utilizou-se taxa de 10°C/min no aquecimento de todas as amostras avaliadas. Isso porque é uma taxa mais adequada para ser utilizada, conforme Azevedo [71] e Vasco [81].

Na Figura 23 mostra-se a curva obtida para a análise termogravimétrica da fibra da casca de pinhão após trituradas e peneiradas em mesh #50. Observa-se um evento de perda de massa da fibra que começa a 30 °C e termina em 150°C, podendo ser atribuída à desidratação intra e inter molecular [135]. De 150°C a 295°C há um segundo evento de perda de massa relacionado à degradação da hemicelulose [5]. De 295 a 330°C há degradação da celulose [110]. A degradação da lignina ocorre entre 330 a 500°C [136]. Os 27,5% restantes de massa final podem ser considerados resíduos de queima.

Observa-se que até a temperatura de 150°C não há perda de massa significativa. A lignina tem estabilidade térmica até 330°C. Isso permite o processamento dos compósitos até essa temperatura. Resultados semelhantes foram observados por Silva [135] para as cascas de pinhão manso.

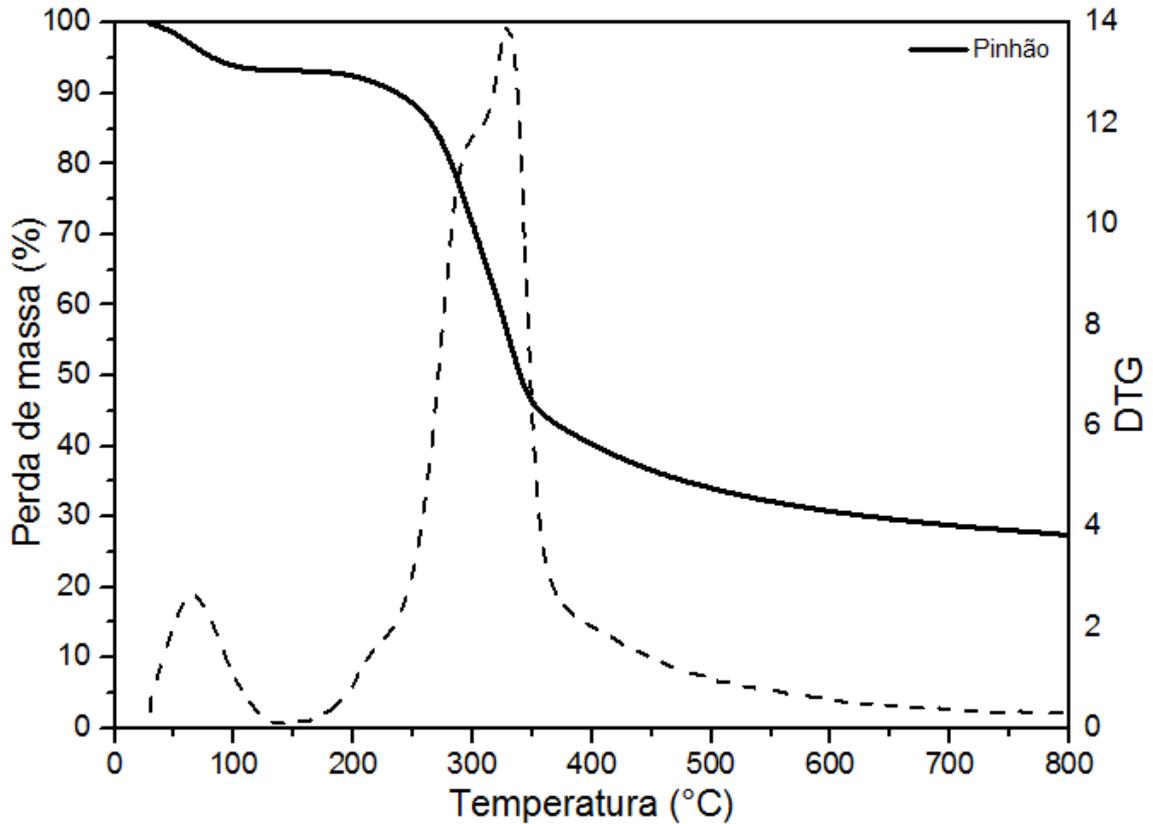


Figura 23 – Curvas obtidas para a análise termogravimétrica da fibra da casca de pinhão
Fonte: Autoria própria.

4.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar os grupos químicos presentes na casca de pinhão e, principalmente, a presença do OH da hidroxila, responsável pela ligação química da fibra com a PU.

Na Figura 24 apresenta-se o interferograma da espectrometria na região do infravermelho por ATR da fibra da casca de pinhão. Percebe-se a banda em 3340 cm^{-1} associada aos fenóis da lignina e às hidroxilas da celulose e hemicelulose [13,44]. A banda na região 2930 cm^{-1} relacionam-se ao estiramento C-H presentes em celulose e hemicelulose [5,45]. O pico na região 1610 cm^{-1} estão associados à ligação C=O de carbonilas presentes na lignina [19,45]. O pico em 1024 cm^{-1} corresponde ao grupo C-H aromático e ao estiramento de álcoois primários da lignina [5,135]. Essas bandas foram semelhantes aos encontrados por Silva [135], Daudt [45] e Lima [44].

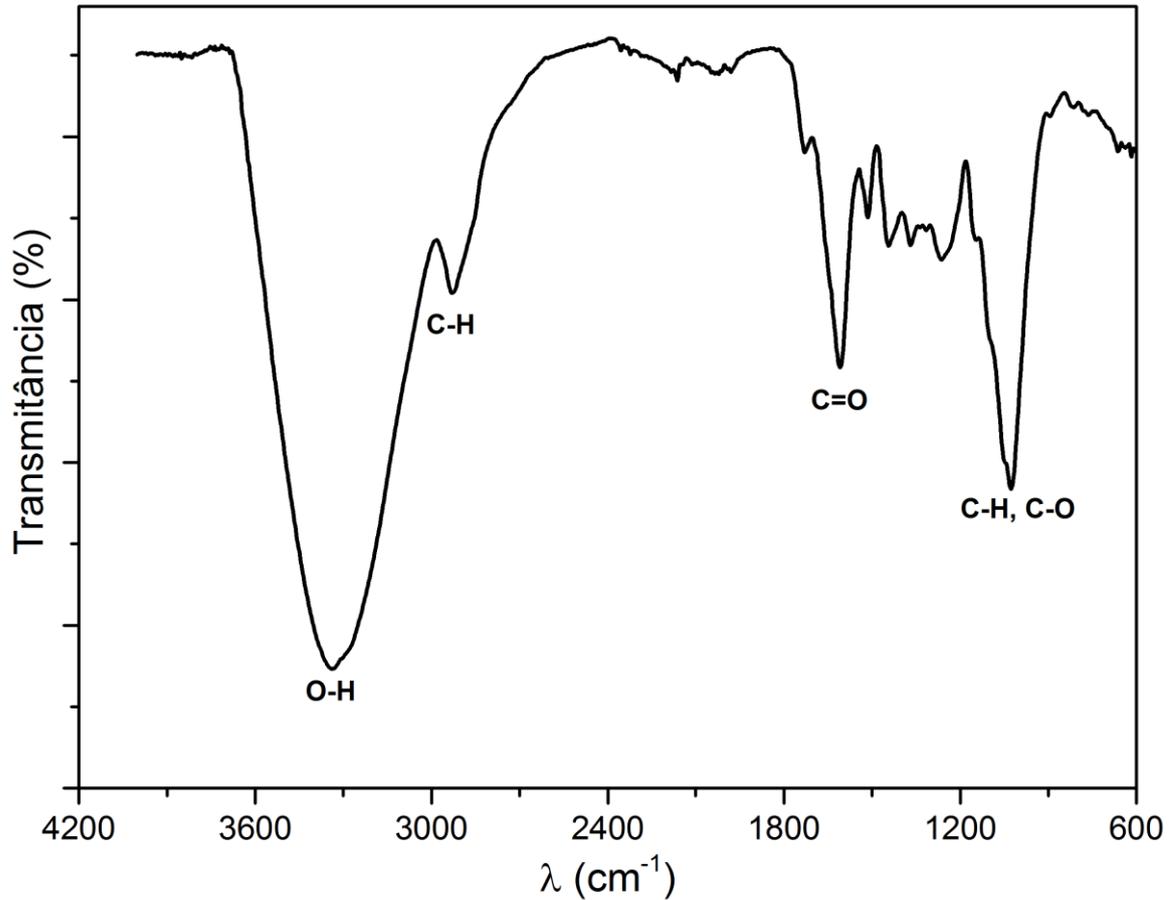


Figura 24 – Espectro de Infravermelho por ATR da casca de pinhão

Fonte: Autoria própria.

4.2 Caracterização da PU

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados do ensaio de flexão, TGA e FTIR da PU.

4.2.1 Resistência à flexão

A resistência à flexão de três pontas da PU foi realizada com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas da PU quando sujeita a uma força de flexão. A resistência à flexão da PU foi de $39,26 \pm 3,65$ MPa, valor próximo ao encontrado por Vasco [10] de 42 ± 3 MPa para o mesmo material.

4.2.2 Análise termogravimétrica

A TGA da PU foi realizada com objetivo de analisar a estabilidade térmica da PU. Foram obtidas as temperaturas de início e final de perda de massa da PU.

Na Figura 25 mostra-se a curva obtida para a análise termogravimétrica da PU. Observa-se que a PU não possui solvente em sua composição, pois não há degraus de perda de massa entre 50°C e 80°C [114].

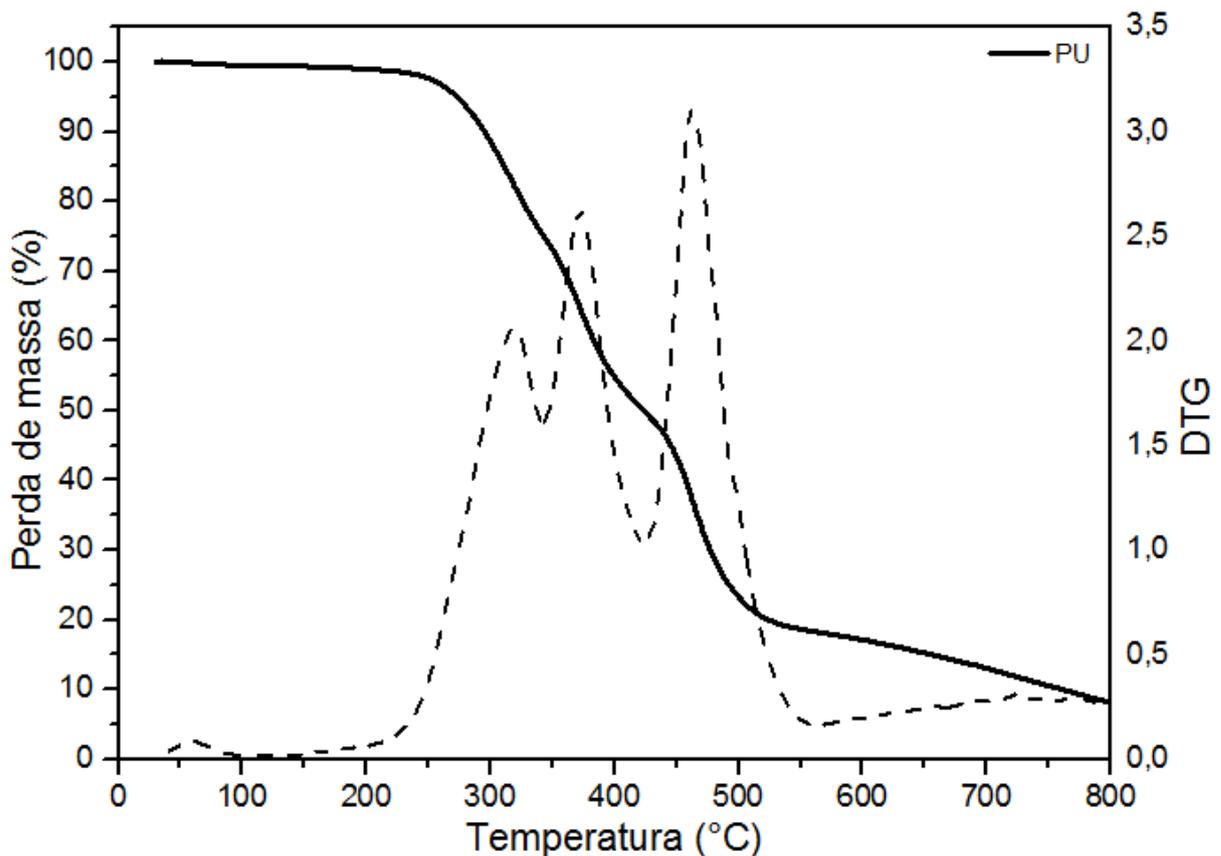


Figura 25 – Curvas obtidas para a análise termogravimétrica da PU

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que a PU apresenta eventos térmicos de 230°C a 570°C, apresentando três estágios de decomposição. O primeiro começa aos 230°C e termina aos 340°C, com perda de 24,75% de massa, devido à quebra das ligações uretanas [137]. O segundo é relativo a decomposição dos segmentos rígidos da PU e ocorre de 340°C até 420°C. Nesse estágio há perda de 25% de massa. O terceiro, de 420°C a 560°C, referente à degradação dos segmentos flexíveis e apresentou de 32% de perda de massa. A 800°C observou a presença de 8% de resíduos, referente a

presença de isocianatos no polímero [95]. Esses resultados também foram observados por Mothé [95] e Merlini [19].

4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes da PU e para acompanhar a evolução da ligação uretana. Na Figura 26 apresenta-se o interferograma de FTIR da PU.

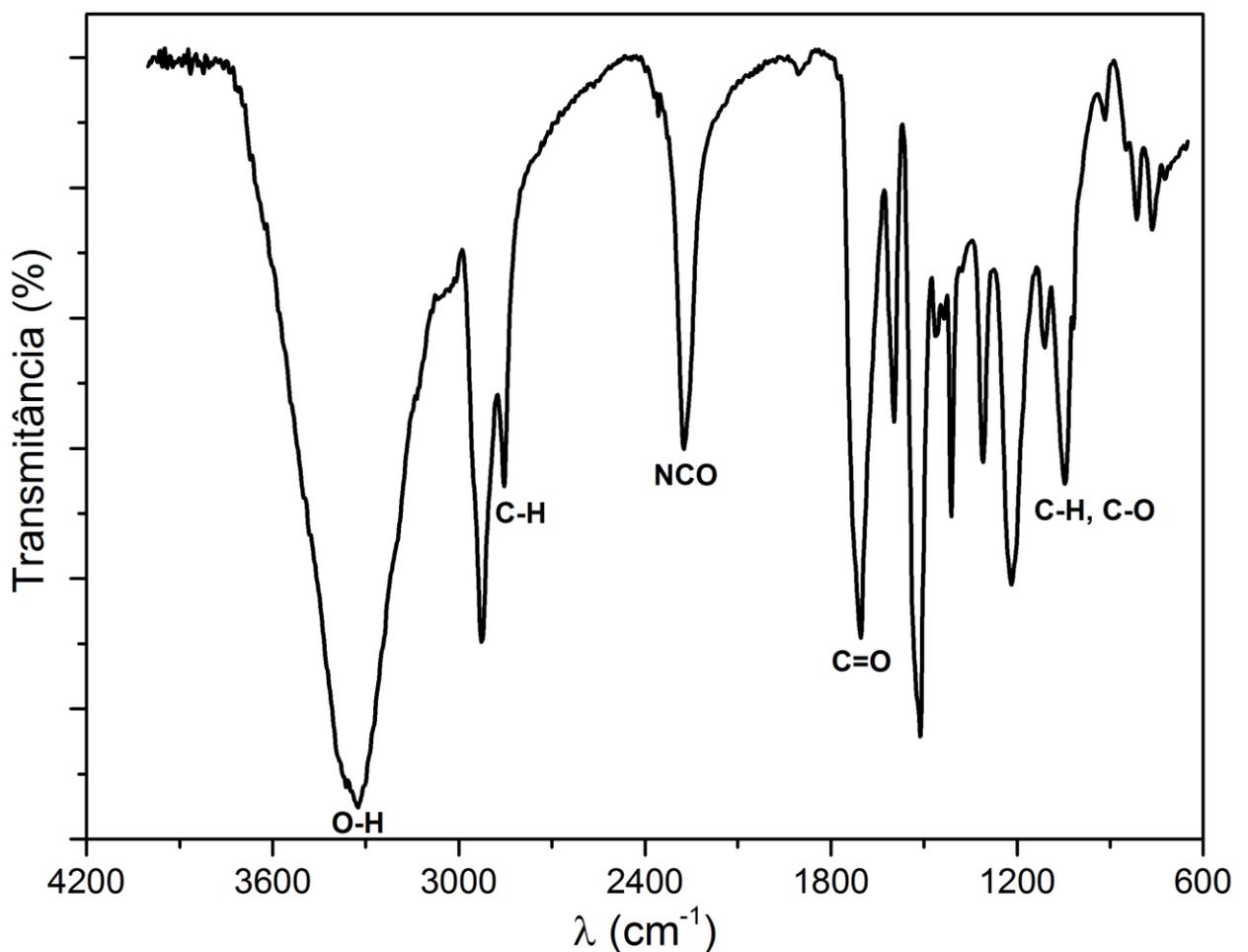


Figura 26 – Espectro de Infravermelho por ATR da PU

Fonte: Autoria própria.

Observa-se banda da região de 3325 cm^{-1} que corresponde ao grupos hidroxilas [19]. Os picos da região 2927 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} relacionam-se aos estiramentos da ligação C-H com a carbonila [138]. A ligação do grupo isocianato encontra-se na região de 2276 cm^{-1} [19]. Em 1705 cm^{-1} , 1596 cm^{-1} e 1510 cm^{-1}

encontram-se as bandas uretanas e estão relacionadas aos estiramentos C=O e N-H [138]. Essas regiões também foram observadas por Trovati et al. [138], Merlini et al. [19] e Azevedo [71].

4.3 Perfil de densidade e raios X dos compósitos

O perfil de densidade e imagem de raios-X foram utilizados para verificar a homogeneidade da distribuição da fibra da casca de pinhão na matriz polimérica.

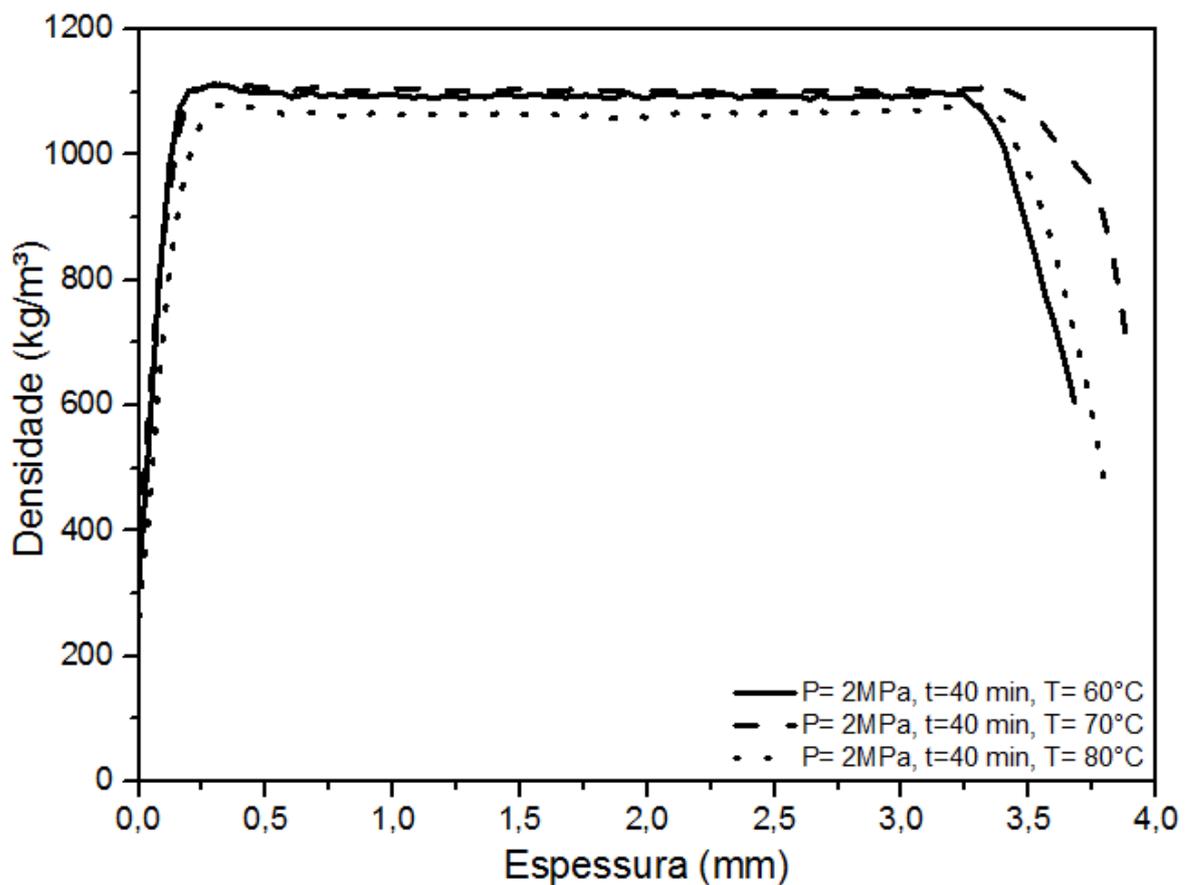


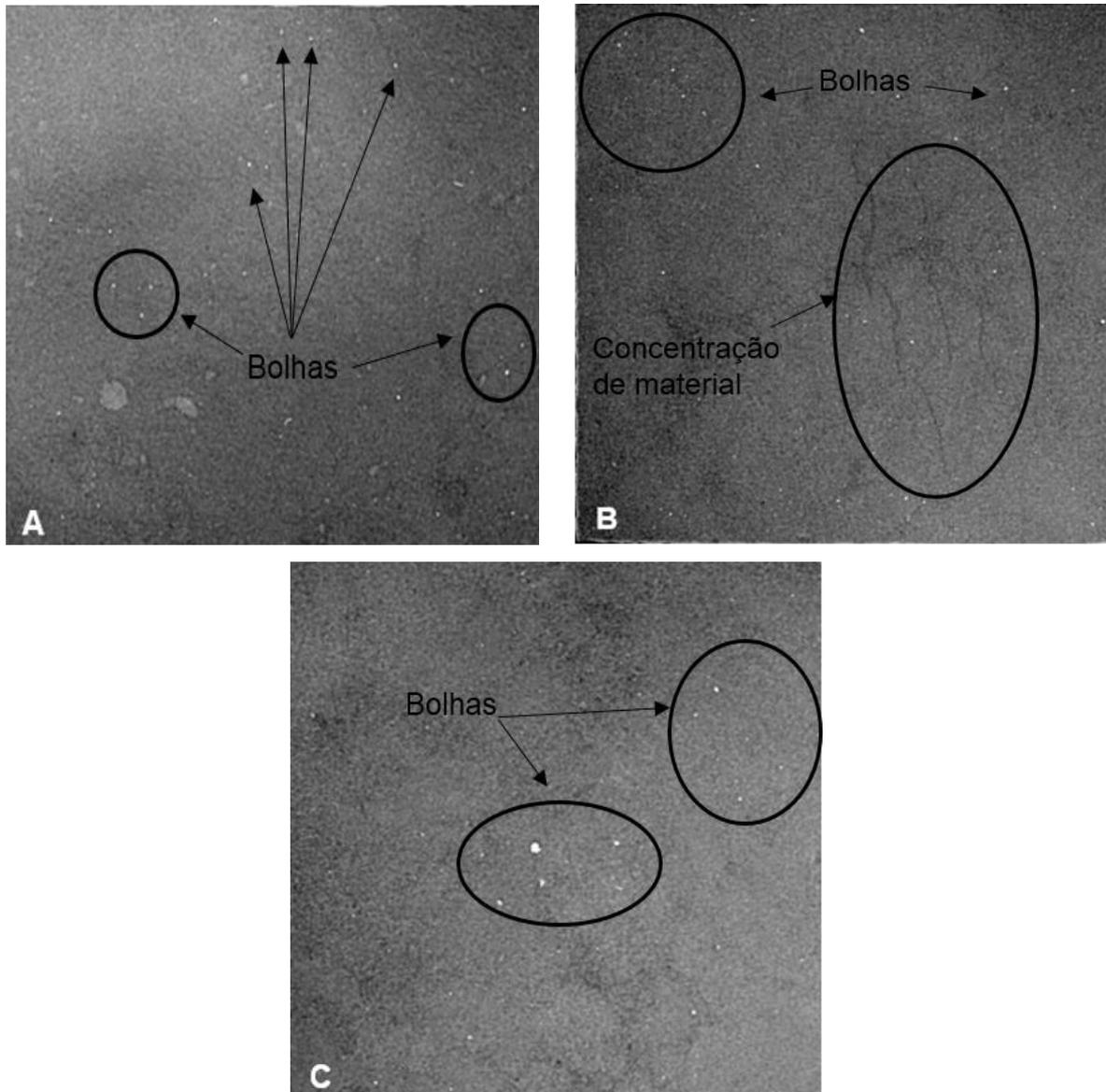
Figura 27 – Perfil de densidade dos compósitos com pressão de 2 MPa, tempo de prensagem 40 minutos e variação na temperatura

Fonte: Autoria própria.

O objetivo da prensagem do compósito é moldar as amostras e facilitar a expulsão de bolhas. Optou-se por utilizar pressão de 2 MPa porque esta é a menor pressão utilizada no planejamento fatorial.

Decidiu-se usar tempo de prensagem de 40 minutos com variação de temperatura pois quanto maior for o tempo em que as amostras ficam com

temperatura elevada mais rápido será o entrecruzamento das cadeias, o que dificulta a expulsão de bolhas do compósito durante o processo de fabricação.



**Figura 28 – Radiografia dos compósitos de (a) de P=2MPa, t=40min e 60°C, (b) P=2MPa, t=40min e 70°C, (c) P=2MPa, t=40min e 80°C.
Fonte: Autoria própria.**

A fibra da casca do pinhão apresenta perda de massa de 5% até 100°C, atribuído a umidade, o que pode gerar reação indesejada com o diisocianato e diminuir a densidade dos compósitos. A PU apresenta estabilidade térmica até 230°C depois de polimerizada. Durante o processo de fabricação do compósito o aumento da

temperatura acarreta em aceleração dos entrecruzamentos das cadeias. Isso pode dificultar a expulsão das bolhas de ar, inerentes ao processo, diminuindo a densidade.

Na Figura 27 apresenta-se o perfil de densidade dos compósitos com pressão de 2 MPa, tempo de prensagem de 40 min e variação na temperatura. Observa-se uniformidade de densidade ao longo da espessura dos corpos de prova, com variações pouco representativas nas bordas, o que pode indicar que a mistura mecânica de homogeneização dos compósitos foi apropriada, assim como a maneira em que foi realizada a distribuição do material no molde.

Na Figura 28 apresentam-se as imagens de raios-X dos compósitos. Observa-se que os compósitos estão homogêneos, não apresentando trincas, fraturas ou fissuras. É possível verificar presença de pequenas áreas claras principalmente no compósito de 60°C, Figura 28a. Isso ocorre devido à presença de bolhas de ar.

Durante o processo de polimerização além das reações entre os grupos isocianatos e hidroxila há outras reações paralelas ocorrendo, sendo uma delas envolvendo grupos isocianatos e a água. Dessa reação há formação de ureia e há liberação de gás carbônico, responsável pelas microbolhas no compósito [16].

No compósito de 70°C, Figura 28b, observam-se algumas linhas mais escuras no compósito por causa de uma maior concentração de material nesses locais, relacionado ao recobrimento do molde, conforme descrito no item 3.3.

4.4 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial foi realizado com o objetivo de se obter as melhores condições de prensagem do compósito de fibras da casca do pinhão e PU. Como variável resposta optou-se por avaliar a resistência à flexão de três pontas dos compósitos. Isso porque a resistência pode determinar as possíveis aplicações para o material estudado.

Na Figura 29 mostram-se as curvas de resistência à flexão em função da pressão, tempo e temperatura. No apêndice A apresenta-se a tabela com os resultados do planejamento fatorial.

Observa-se que a alteração dos parâmetros de prensagem influencia diretamente na resistência mecânica dos compósitos. Na análise de variância multifatorial, Apêndice B, observou-se que os parâmetros principais de prensagem, pressão, temperatura e tempo, foram significativos exibindo P-valor nulo. As

interações Pressão x temperatura, Pressão x tempo, tempo x temperatura e pressão x temperatura x tempo também foram significativos, apresentado P-valores próximos a 0,000.

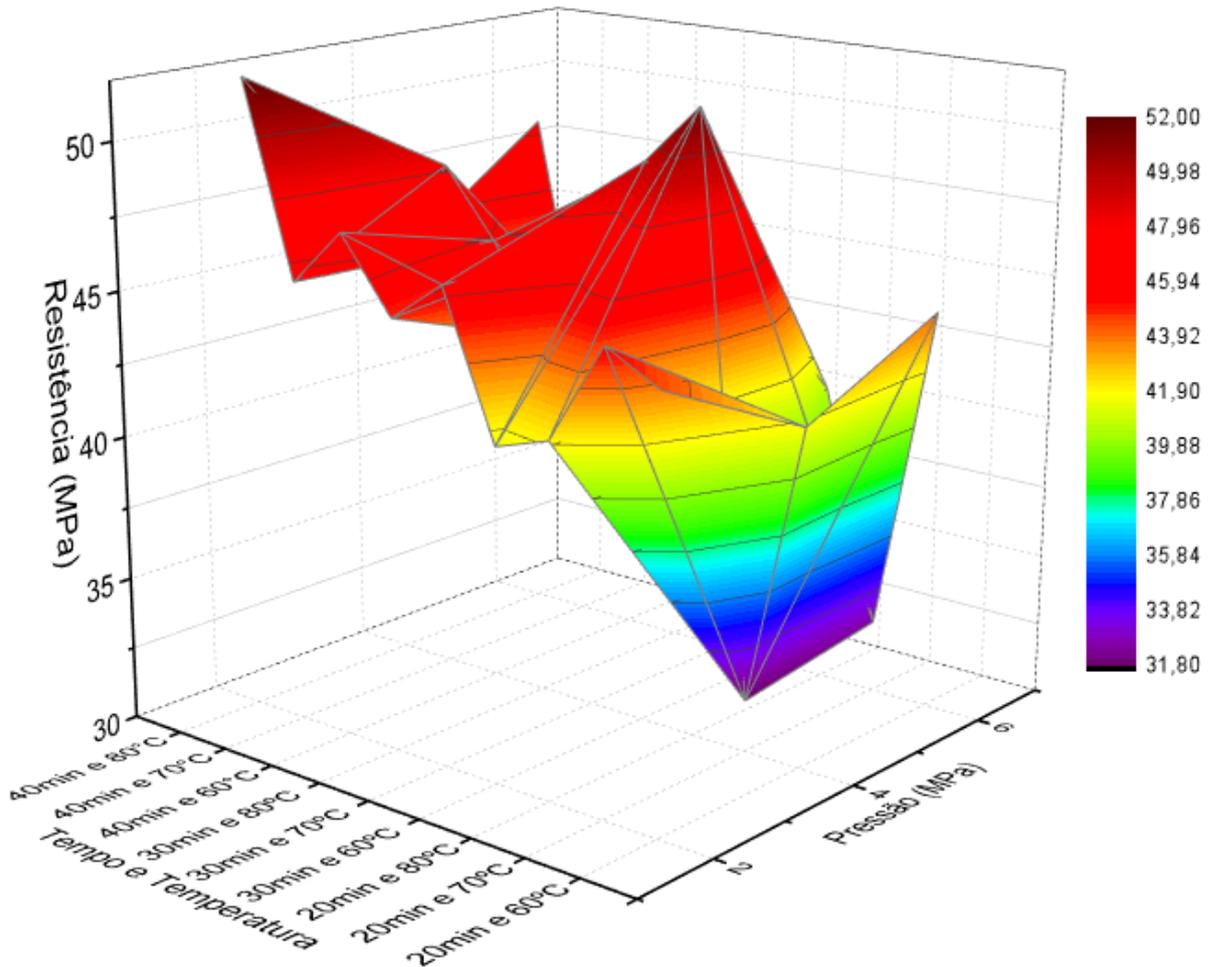
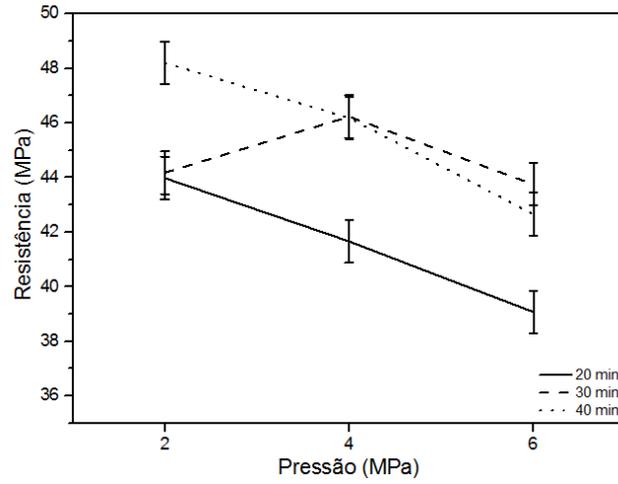
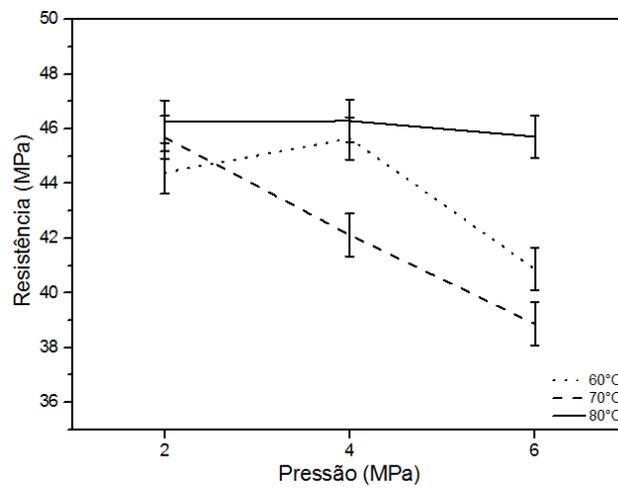


Figura 29 – Curvas de resistência à flexão em função da pressão, tempo e temperatura
Fonte: Autoria própria.

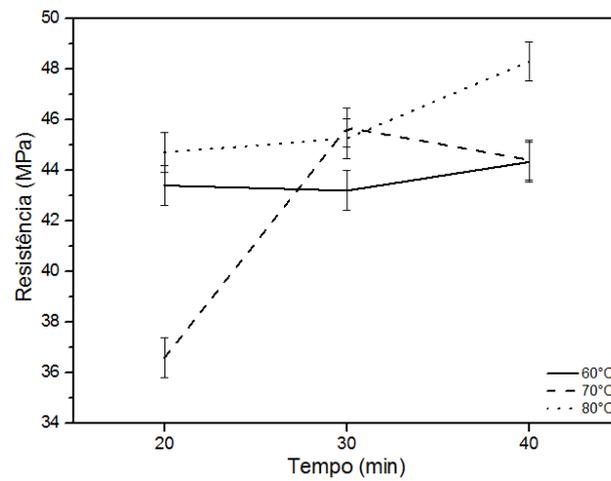
Na Figura 30a mostra-se a interação entre pressão e tempo de prensagem. Nota-se que a pressão tem sobre a variável resposta efeito inversamente proporcional, enquanto que o tempo tem influência diretamente proporcional. Bolhas podem se tornar concentradores de tensão que levam a uma redução da resistência do compósito [10]. Quanto maior a pressão aplicada, menor a mobilidade para remoção das bolhas. Quanto maior o tempo de prensagem, maior será a quantidade de bolhas retiradas do compósito. O compósito com pressão de 2 MPa e tempo de prensagem de 40 min apresentou maior valor de resistência de interação dos fatores, 48,2 MPa.



(a)



(b)



(c)

Figura 30 – Interação o entre os parâmetros de prensagem (a) pressão e tempo, (b) pressão e temperatura e (c) tempo e temperatura
 Fonte: Autoria própria.

Na Figura 30b mostra-se a interação entre os parâmetros pressão e temperatura. Percebe-se que a pressão possui sobre a variável resposta efeito inversamente proporcional e a temperatura, diretamente proporcional. A temperatura acelera o entrecruzamento das cadeias, aumentando a viscosidade da PU e dificultando a retirada de bolhas do compósito. Nota-se que a pressão de 2 MPa e temperatura de 80°C apresentou o maior valor de resistência mecânica, 46,26 MPa, pela interação.

Na Figura 30c mostra-se a interação entre os parâmetros tempo e temperatura de prensagem. Nota-se que o tempo e a temperatura possuem sobre a variável resposta efeito diretamente proporcional. O aumento da temperatura aumenta a viscosidade da PU, combinado com o aumento do tempo de prensagem facilitam a retirada das bolhas no compósito e observa-se aumento na resistência a flexão. Percebe-se que para temperatura de 70°C e tempo de 20 min as propriedades mecânicas ficaram muito abaixo da média obtida pelos demais combinações, indicando que a retirada de bolhas para essas condições pode não ter sido eficaz, o que justifica a redução das propriedades mecânicas. De acordo com interação dos fatores, a temperatura de 80°C e tempo de 40 min apresenta o melhor resultado de resistência mecânica, 48,31 MPa.

A análise das interações dos fatores permite escolher como melhores parâmetros de prensagem, para o compósito de fibra da casca do pinhão e PU, pressão de 2 MPa, temperatura de 80°C e tempo de 40 min.

4.5 Caracterização dos compósitos

Neste item são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de densidade, absorção de água, inchamento em espessura, resistência à flexão, MEV, TGA e FTIR dos compósitos de fibras da casca do pinhão com PU. Foram analisados os compósitos obtidos com as melhores condições de prensagem com variação na proporção PU/fibra.

4.5.1 Densidade, absorção de água e inchamento em espessura

A densidade dos compósitos relaciona-se com as propriedades mecânicas do compósito e determina o tipo de aplicação dos compósitos [139]. Quanto maior a

densidade dos compósitos maior será a resistência mecânica e a durabilidade do mesmo.

A densidade da PU é 1200 kg/m^3 segundo o fabricante, Anexo A. As fibras da casca do pinhão apresentaram densidade de 500 kg/m^3 de acordo com Jacinto [39] e de 600 kg/m^3 segundo Mattos [89]. Sendo a PU o componente com maior densidade, é possível verificar que o aumento da proporção de PU resultou em um aumento na densidade do compósito. Dessa forma, pode-se esperar que quanto maior a quantidade de fibras da casca do pinhão, menor será a densidade do compósito. Isso é confirmado pelos valores da densidade dos compósitos na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultado do ensaio de densidade, absorção e inchamento

Amostra	Densidade (Kg/m ³)	Absorção 2h (%)	Absorção 24h (%)	Inchamento 2h (%)	Inchamento 24h (%)
20% PU	860,30±25,36 ^a	7,23±0,73 ^a	23,45±2,26 ^a	3,66±0,86 ^a	10,55±2,65 ^a
35% PU	1018,60±49,99 ^b	2,27±0,38 ^b	7,95±1,17 ^b	1,16±0,38 ^b	5,36±0,40 ^b
50% PU	1102,25±51,71 ^c	1,96±0,14 ^b	7,94±0,77 ^b	1,07±0,36 ^b	5,01±0,55 ^b

Fonte: Autoria própria

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

A densidade dos compósitos ficou entre $860,30 \text{ kg/m}^3$ e $1102,25 \text{ kg/m}^3$, sendo estatisticamente diferentes entre si. A natureza porosa da fibra pode causar redução na densidade dos compósitos, tornando-os mais leve com o aumento do teor de fibra [140]. Essa tendência na diminuição da densidade dos compósitos com o aumento na quantidade de fibras também foi observada por Mattos et al. [89] para compósitos de fibras da casca do pinhão com PP, UF e FF.

A absorção de água é estudada pois há possibilidade de ataque de fungos e de alterações dimensionais durante o uso do material [141]. Por este motivo os compósitos produzidos com os melhores parâmetros de prensagem e com variação na quantidade de PU foram submetidos a ensaios de absorção de água e inchamento em espessura.

Nota-se na Tabela 9 que o aumento na quantidade de fibra da casca do pinhão proporcionou maior teor de absorção de água e inchamento em espessura nos compósitos com exposição à água de 2 horas e 24 horas. Uma vez que a poliuretana derivada do óleo de mamona é um material hidrofóbico [71], a absorção de água nos compósitos se dá pela fibra da casca do pinhão. Isso ocorre porque fibras naturais

são materiais hidrofílicos, ou seja, os grupos hidroxilas presentes na celulose e hemicelulose atraem as moléculas de água e formam ligações de hidrogênio [142]. Logo, quanto maior a quantidade de fibras de casca do pinhão maior será a absorção de água e inchamento em espessura dos compósitos.

A água pode penetrar pelos poros das fibras, por meio da ação capilar, lacunas, defeitos na interface e por microtrincas na matriz [139]. Nos compósitos, a absorção de água pode ter ocorrido pelas fibras que foram expostas ao cortar os corpos de prova, ocasionando inchamento nas bordas que acarreta em imprecisão nas medidas de volume pela técnica de medida geométrica.

A diminuição da quantidade de PU nos compósitos dificulta o recobrimento de as fibras, uma vez que a área superficial da fibra a ser recoberta aumenta. Isso causa um aumento na quantidade de defeitos na interface fibra-matriz, resultando em maior absorção de água e inchamento em espessura dos compósitos.

Os resultados para as amostras com 35% e 50% são estatisticamente iguais entre si e diferentes das de 20 % de PU. Considerando que a PU é responsável pela determinação do custo final do compósito, quanto menor a quantidade de PU usada para fabricação dos compósitos, menor será o valor do produto final. Pode-se reduzir o custo final de fabricação dos compósitos e obter um produto com boas propriedades físicas com o uso de 35% PU.

Protzek et. al [93] que produziram compósitos de fibra da casca do pinhão, sem separação da granulometria da fibra, com PU e obtiveram absorção de água de 5,2% para os compósitos de 40%PU/pinhão e de 4,1% para os de 50%PU/pinhão. Zau et. al [75] que encontraram para compósito de resíduo de madeira com 12,5% de PU teores de inchamento em espessura em 24 horas de 3,46% e absorção de água em 24 horas de 6,15%. Marinho et al. [16] obtiveram para o compósito de pó de bambu com 20% de PU, feito por meio de mistura manual, absorção em 24 horas de 22,9% e inchamento em espessura de 12,3%, valores próximos aos encontrados nesta pesquisa.

Trabalhos como o de Pirayesh et al. [126] de compósito de 89% de casca de amêndoas com 11% de adesivo ureia formaldeído apresentou valores para absorção de água em 2 horas de 18,7% e para 24 horas de 32,95%, superiores aos encontrados nesse trabalho, além de que a matriz usada é um material agressivo ao meio ambiente e à saúde humana pois possui solvente em sua composição.

O compósito estudado por Zahedi et al. [14] com 50% de casca de nozes com 41% de polipropileno, 6% de agente de acoplamento e 3% de organoargila apresentaram valor de absorção de água em 24 horas de 0,65% e inchamento em 24 horas de 1,16%, são valores inferiores aos encontrados nesse trabalho, porém não é um compósito verde e causa impacto ambiental.

4.5.2 Resistência à flexão

Os compósitos fabricados com os melhores parâmetros de prensagem e diferentes proporções de PU foram submetidos ao ensaio de resistência à flexão de três pontas, onde verificou-se os valores médios da tensão de ruptura.

As propriedades mecânicas dos compósitos dependem, em sua maioria, da qualidade da adesão entre a fibra e a matriz, isso porque a distribuição dos esforços depende da interface fibra-matriz [10]. Para que isso ocorra é necessário que haja molhabilidade das fibras e boa dispersão das mesmas pela matriz [7]. Quando a adesão não é boa, podem ser originadas cavidades e pequenos vazios que podem prejudicar a resistência mecânica do material [7,143].

Na Tabela 10 apresentam-se os valores médios e de desvio padrão do ensaio de flexão em 3 pontos para os compósitos fabricados com os melhores parâmetros de prensagem e variação na quantidade de PU e para a PU pura.

Tabela 10 – Resultado do ensaio de flexão de 3 pontos

Quantidade de resina	Resistência (MPa)
20% PU	8,82±3,73 ^a
35% PU	51,55±4,31 ^b
50% PU	51,92±3,98 ^b
100% PU	39,3

Fonte: Autoria própria.

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

Nota-se que a diminuição na quantidade de PU diminui a resistência mecânica dos compósitos. Isso ocorre porque o aumento da quantidade de fibras dificulta o empacotamento e o molhamento das mesmas pela PU, o que prejudica a adesão

entre os materiais, causando problemas na transferência dos esforços na interface fibra/matriz, resultando em redução da resistência mecânica. Essa tendência também foi observada por Mattos et al. [89] em compósitos de fibras da casca do pinhão com polipropileno, ureia formaldeído e fenol formaldeído.

Comparando os resultados do ensaio de flexão da PU com a dos compósitos, percebe-se que a fibra da casca do pinhão atuou como reforço apenas para os compósitos de 35%PU e 50%PU, que chegaram a valores próximos a 52 MPa. Esse comportamento indica uma boa distribuição de esforços, boa interação fibra-matriz e homogeneidade do compósito. Isso pode ser melhor observado nas micrografias de microscopia eletrônica por varredura, item 4.5.3. Vasco et al [10] observaram que o tecido de sisal em compósitos com PU com e sem irradiação gama atuou como reforço, enquanto que fibras dispersas de sisal com e sem irradiação gama não apresentaram esse efeito.

Apesar de o compósito de 50%PU apresentar a maior resistência mecânica entre os compósitos, o teste de Tukey indica que os teores de 35% PU e 50% PU são estatisticamente iguais, ou seja, não há diferenças entre os valores de resistência para as duas proporções de PU. Diante disso, a utilização de compósitos com menor quantidade em peso de PU é indicada. Outro benefício é que em um compósito a PU é responsável pela determinação do custo final do produto, uma vez que o valor da matriz é mais caro em relação a biomassa utilizada (resíduos domésticos e falhas do pinhão que são jogadas no lixo). Dessa forma, pode-se reduzir o custo final de fabricação dos compósitos e obter um produto com boas propriedades mecânicas com o uso de 35% PU.

Mattos et al. [89] obtiveram para compósitos de fibras da casca do pinhão com 60% PP resistência à flexão de 27,6 MPa, com 30% UF, 14,7 MPa e com 30% FF 18,8 MPa, valores abaixo aos compósitos estudados nesta pesquisa. Já Protzek et al. [93] fabricaram compósitos de casca de pinhão com PU, com parâmetros de prensagem diferentes aos utilizados nesta pesquisa, e encontraram para compósitos com 50% PU/pinhão resistência à flexão de 18,59 MPa e para 40% PU/pinhão, 17,30 MPa. Como visto no item 4.4, os parâmetros de prensagem influenciam na resistência mecânica dos compósitos de fibra da casca do pinhão com PU. Nota-se que Protzek et al. [93] obtiveram valores em torno de 65% menores aos valores apresentados na Tabela 10.

O compósito verde de PHBV com 20% de fibras de curauá, estudado por Beltrami et al. [8], apresentou resistência à flexão de 33 MPa. Essa diferença entre os valores se deve ao método de obtenção do compósito, matriz polimérica, e tamanho da fibra usada. Estudo realizado por Zahedi et al. [14] com 50% de fibra de casca de nozes com polipropileno apresentaram resistência de 22,61 MPa, valor em torno de 55% inferior aos encontrados nesta pesquisa

4.5.3 MEV

Como observado na seção 3.7, a micrografia de MEV dos compósitos foi realizada com o objetivo de verificar as interações fibra-matriz e o tipo de fratura apresentada após o ensaio de flexão de três pontas. As superfícies dos corpos de prova testados pelo ensaio de flexão foram dos que resultaram em maiores valores de tensão máxima. Esta observação foi realizada objetivando a verificação do comportamento da matriz e das fibras frente à fratura.

A superfície de fratura do corpo de prova revela informações a respeito da qualidade da adesão na interface entre fibra e a matriz dos compósitos estudados. Isso é importante pois as suas propriedades dependem em grande parte dessa interação fibra-matriz. Em compósitos poliméricos com fibras naturais, é importante levar em consideração a presença de fibras que foram arrancadas ou de cavidades deixadas na superfície de fratura, como espaços vazios e fendas entre a fibra e a matriz, pois isso indica baixa adesão interfacial. A verificação de fibras rompidas, presença de um menor espaçamento entre fibra/matriz ou a presença de superfície de fratura mais homogênea, indicam que as fibras dispersas na matriz polimérica foram capazes de promover reforço mecânico [144].

Nas Figuras 31 e 32 mostram-se micrografias de MEV da superfície de fratura do compósito de 20% PU após ensaio de flexão. É possível observar uma boa interface fibra-matriz, pois não é possível distinguir onde a fibra acaba e onde a matriz começa. Pode-se observar também presença de fratura da fibra e da matriz, indicando que as fibras foram capazes de promover reforço mecânico na matriz polimérica. Esse tipo de falha combinada é comum de ocorrer em compósitos poliméricos [81] e foram observados por Merlini et al. [19] e Vasco et al. [10] para compósitos de fibras vegetais e PU.

Na Figura 31 é possível verificar presença de vazios que podem ser atribuídos a falhas no recobrimento das fibras pela PU devido ao aumento da quantidade volumétrica de fibra, e de bolhas, que podem ter sido ocasionadas pela umidade das fibras. Apesar das fibras serem secas em estufas por 24 horas, fibras naturais possuem a tendência de armazenar água em suas estruturas. A umidade do ar, no dia da fabricação dos compósitos, poderia ter sido superior à média, causando o inchamento das fibras durante a mistura dos compósitos. Essas regiões, de vazios e de bolhas, são locais de baixas resistência do material e quando submetidos à esforços mecânicos podem ser considerados regiões de início de fratura, prejudicando a resistência mecânica do compósito, como visto na seção 4.5.2. Compósitos de fibras de bambu com PU estudados por Marinho et al. [16] apresentaram problemas na interação fibra/PU devido a presença de bolhas de umidade.

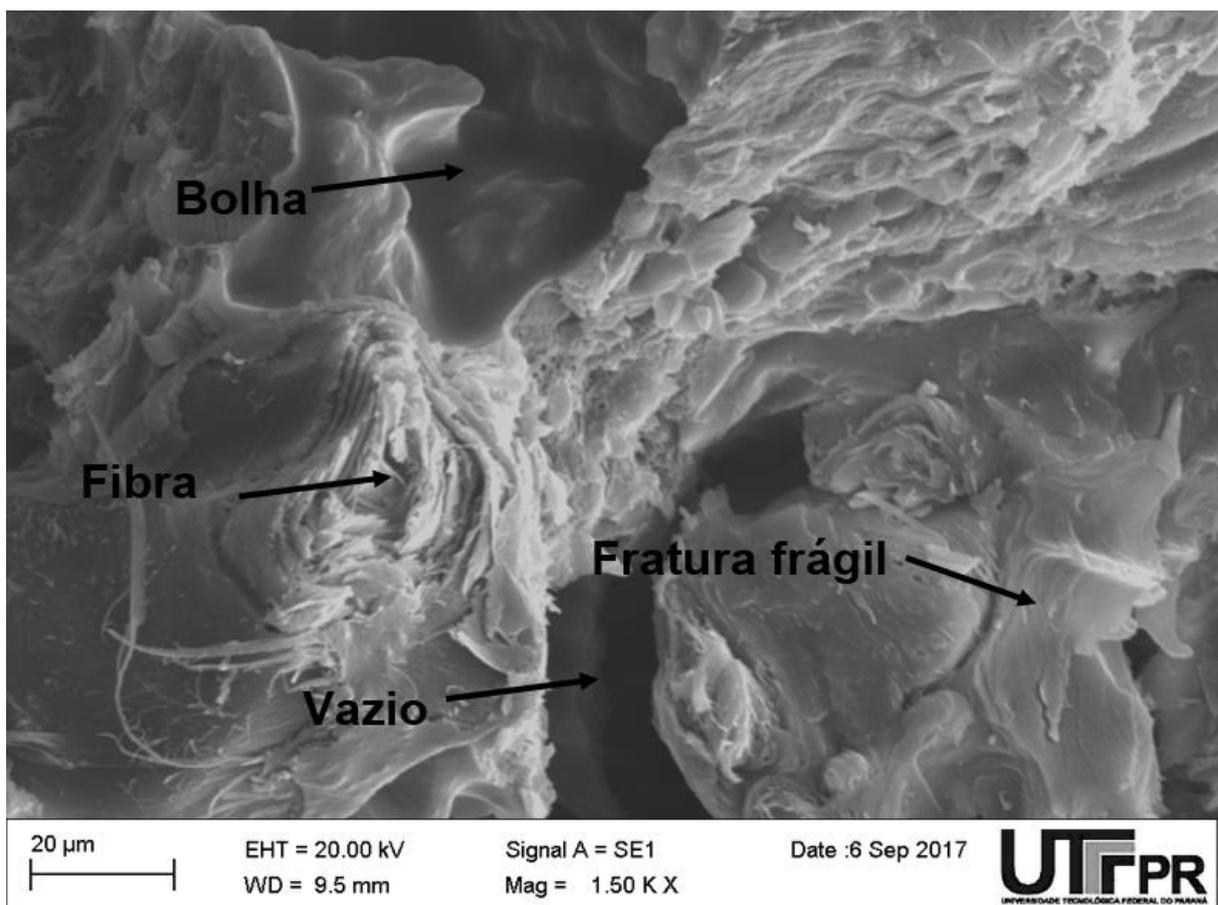


Figura 31 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 20%PU, com ênfase nas bolhas e vazios

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 32 observa-se melhor a falha no recobrimento da fibra pela matriz polimérica por meio da presença de “pits” da fibra e de vazios ao longo da superfície de fratura. Isso pode ser resultado da diminuição em peso de PU e aumento em peso na quantidade de fibras. Falhas no preenchimento também foram observadas por Marinho et al. [16] em compósitos com 20% de PU e partículas de bambu e Nadlene et al. [5] para compósitos de 92,5% de vinil éster e fibra de roselle sem tratamento. Percebe-se a presença de fratura na PU e rompimento das fibras.

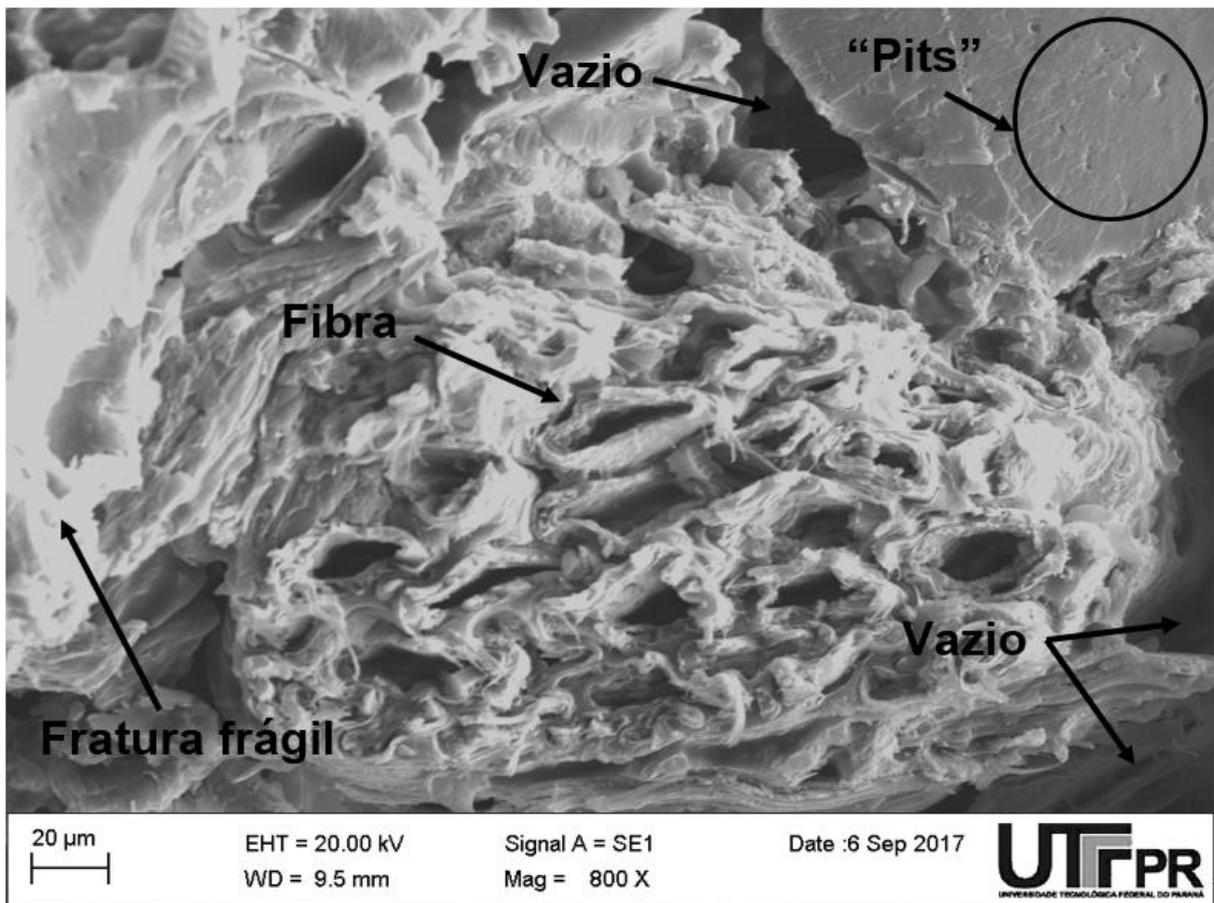


Figura 32 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 20%PU, com ênfase na falta de recobrimento da PU na fibra

Fonte: Autoria própria.

Nas Figuras 33 e 34 mostram-se micrografias de MEV da superfície de fratura do compósito de 35% PU após ensaio de flexão. Nota-se que a matriz recobriu a superfície da fibra e que em algumas partes a PU se integrou à fibra e não é possível observar presença de vazios ou buracos na interface fibra-matriz. Isso indica que houve um bom recobrimento da fibra pela matriz e que pode ter ocorrido interação

química entre os componentes do compósito, aumentando a adesão entre as fases, melhorando as propriedades mecânicas por meio de uma melhor distribuição dos esforços. Esse fenômeno também foi observado por Merlini et al. [19] em compósitos de fibra de banana e PU.

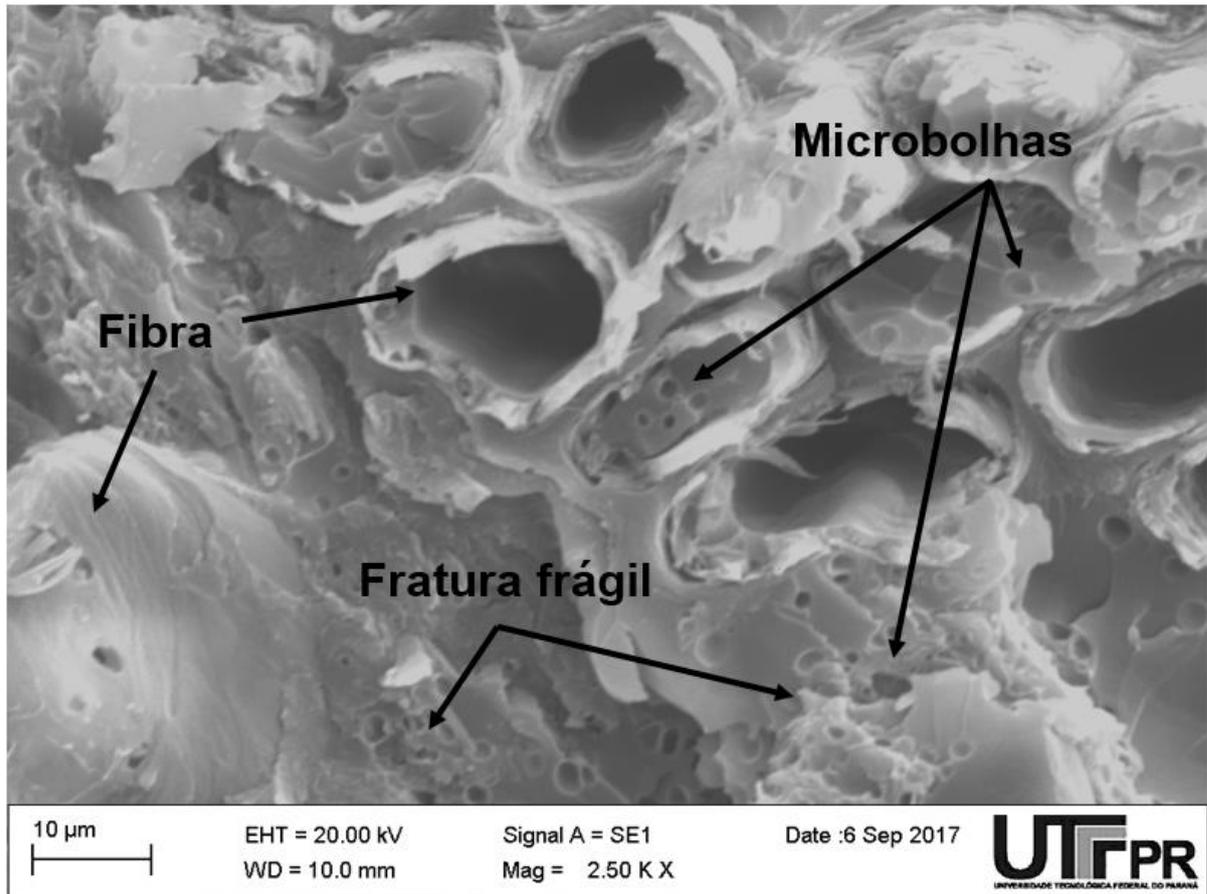


Figura 33 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 35%PU, com ênfase na integração da PU na fibra.

Fonte: Autoria própria.

Percebe-se, Figuras 33 e 34, presença de microbolhas na PU que são inerentes ao seu processo obtenção e também foram observadas por Protzek et al. [93]. A presença de fratura da PU e na fibra, indica que houve distribuição mecânica dos esforços entre as fases do compósito e também foi observado por Vasco et al [10] em compósitos de fibras de sisal com PU.

As Figuras 35 e 36 mostram micrografias de MEV da superfície de fratura do compósito de 50% PU após ensaio de flexão. Nota-se que houve um bom recobrimento da fibra pela matriz, como observado por Spadetti [7] em compósitos de

fibras de celulose com polipropileno virgem e de pós consumo. É importante ressaltar que a fibra da casca do pinhão não sofreu nenhum tipo de tratamento, físico ou químico, antes da fabricação dos compósitos e mesmo assim apresentaram interações fibras-matriz tão boas quanto as dos compósitos estudado por Dayo [143] com fibras de cânhamo tratadas quimicamente.

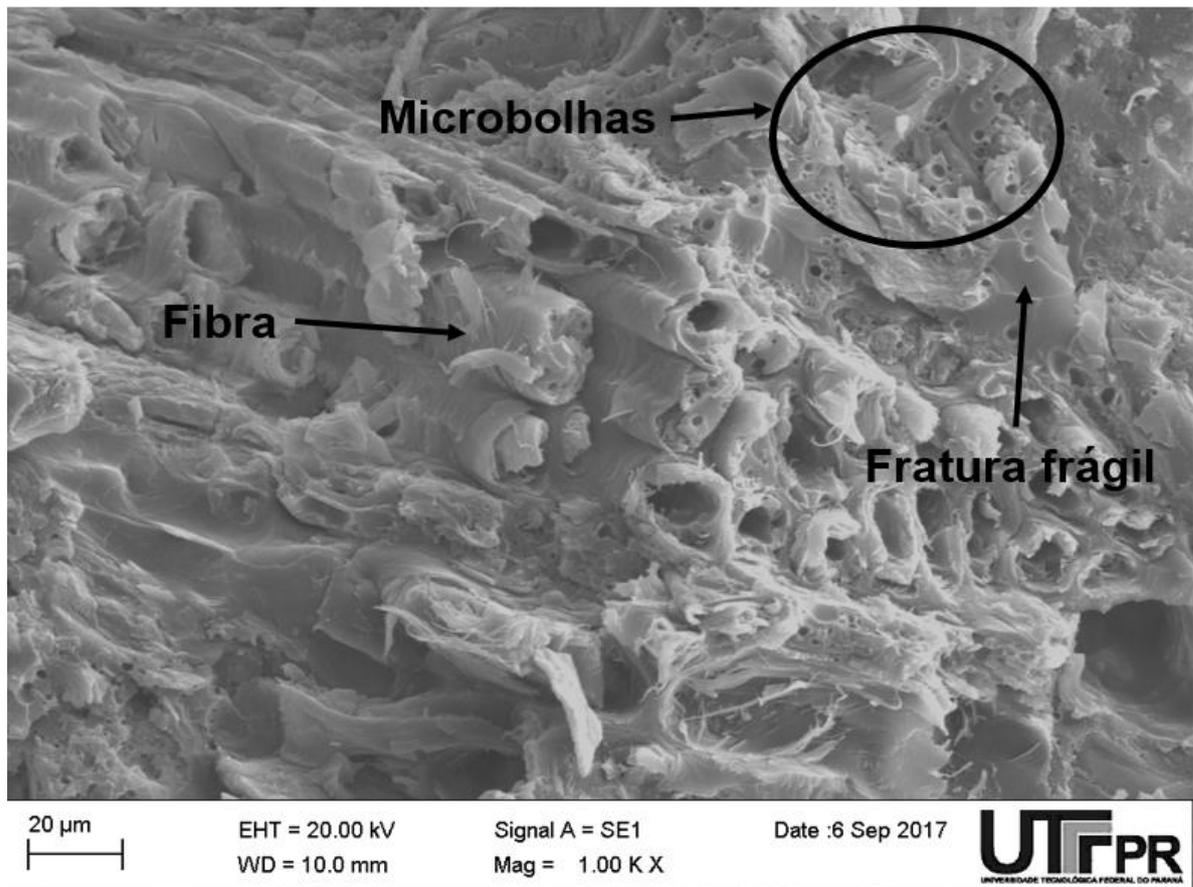


Figura 34 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 35%PU, com ênfase na interface fibra-matriz.

Fonte: Autoria própria.

O aparecimento da fratura tanto na PU quanto na fibra da casca do pinhão nas Figuras 35 e 36 indicam que houve boa interação entre a fibra e a matriz, além de que houve distribuição dos esforços mecânicos no compósito. Não é possível observar arrancamento de fibras na superfície de fratura dos compósitos como notado por Zahedi [14] nos compósitos de casca de noz com polipropileno e por Fernandes [9] nos compósitos de polietileno de alta densidade, PEAD, com fibras de sisal acidificadas e modificadas com sílica.

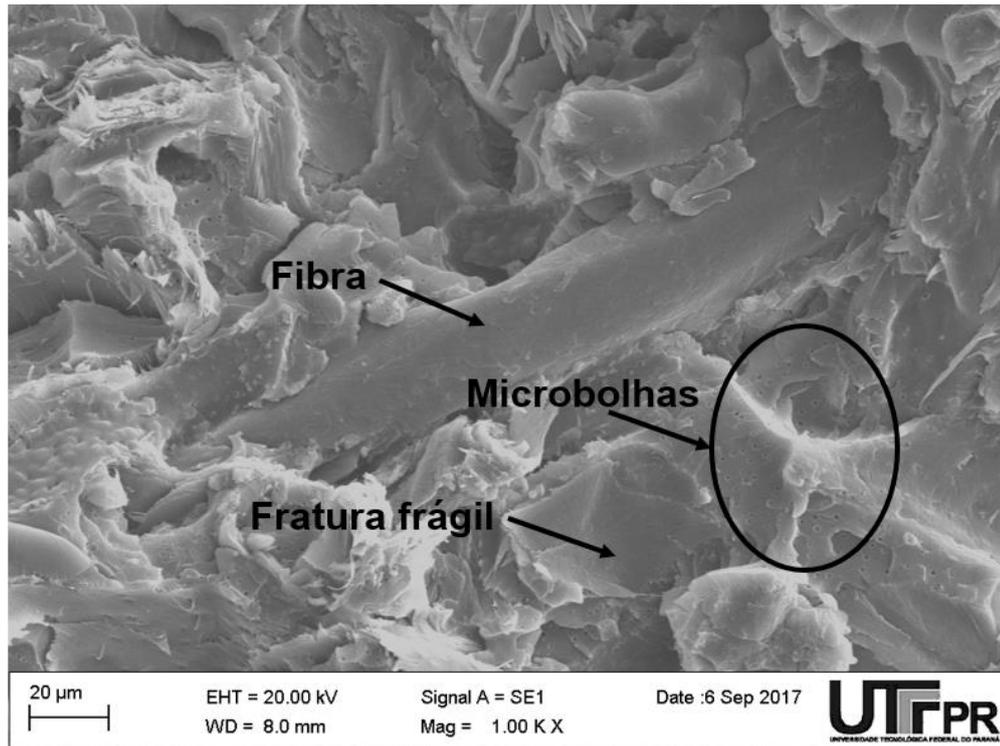


Figura 35 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 50%PU, com ênfase na interação fibra/matriz.

Fonte: Autoria própria.

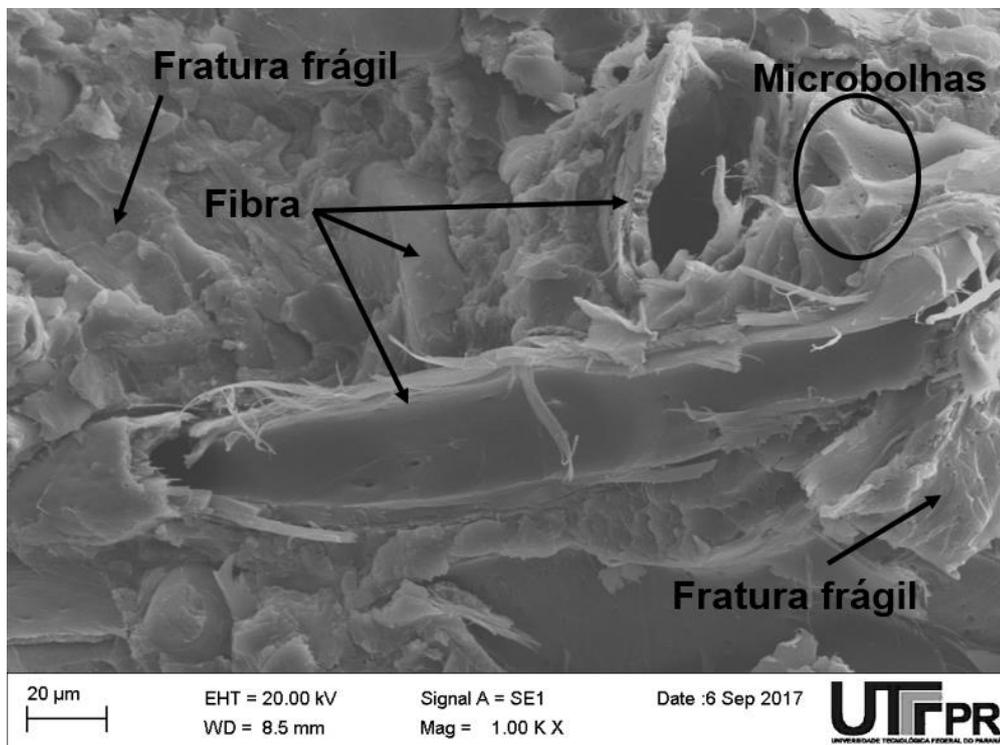
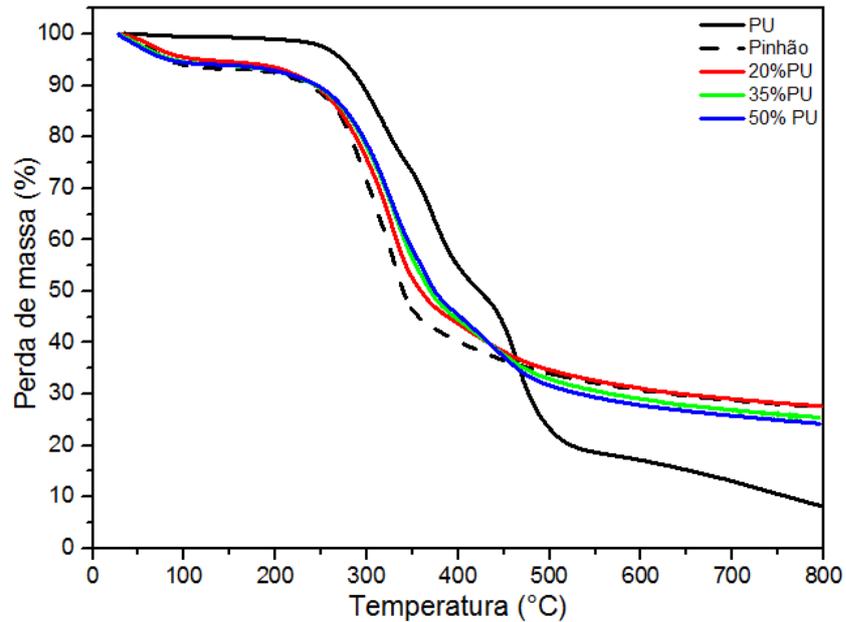


Figura 36 – Micrografia de microscopia eletrônica por varredura do compósito de 50%PU, com ênfase na fratura da PU e da fibra.

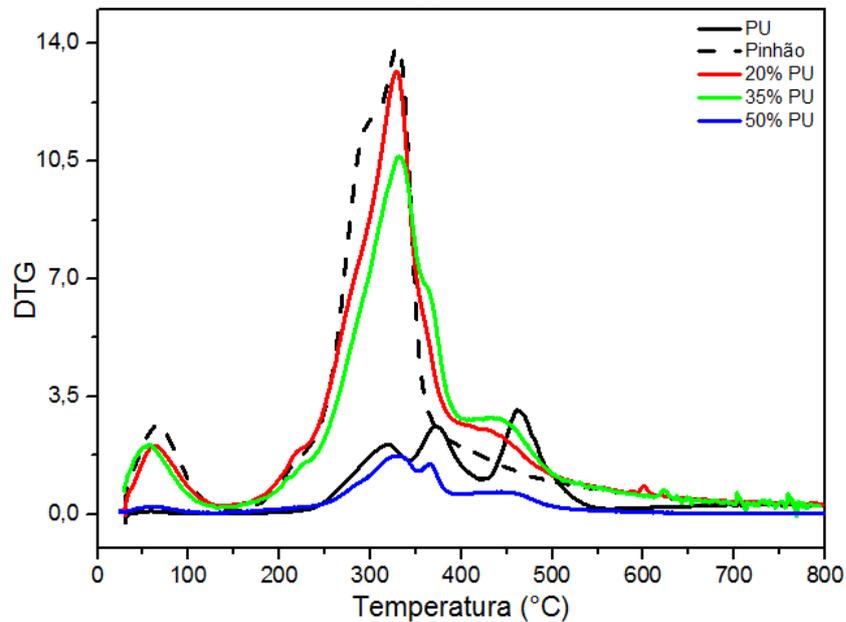
Fonte: Autoria própria.

4.5.4 TGA

A TGA dos compósitos foi realizada com objetivo de analisar a estabilidade térmica dos compósitos fabricados com os melhores parâmetros de prensagem e com variação na proporção de PU. Foram obtidas as temperaturas de início e final de perda de massa da PU.



(a)



(b)

Figura 37 – Curvas obtidas para (a) análise termogravimétrica e (b) termogravimetria derivada da PU, a casca de pinhão e para os compósitos de 20% PU, 35% PU e 50% PU.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 37 apresentam-se as curvas de TG e DTG obtidas para a PU, a casca de pinhão e para os compósitos de 20%, 35% e 50% PU. A PU apresentou temperatura de início de perda de massa maior do que os compósitos de fibras da casca do pinhão com PU.

O comportamento térmico do compósito pode ser explicado como a combinação dos comportamentos térmicos da fibra e da PU, sendo que o material com maior porção volumétrica pode causar maior influência no comportamento térmico [10].

Nota-se que o primeiro evento térmico dos compósitos ocorre de 60°C a 150°C, influenciado pela decomposição de substâncias presentes na superfície da fibra. De 150°C a 400°C ocorre um segundo evento que pode estar relacionado à degradação da celulose, hemicelulose e lignina da fibra e à decomposição das ligações uretanas e dos segmentos rígidos da PU. De 400°C a 510°C há degradação da lignina da fibra e dos segmentos flexíveis da PU. Os 25% de massa no final do ensaio podem ser identificados como resíduos de queima. Esses comportamentos também foram observados por Mothé [95] e Marinho [16].

4.5.5 FT-IR

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nos compósitos e para verificar a formação da ligação uretana por meio da diminuição dos picos dos grupos OH e NCO dos compósitos.

Na Figura 38 apresenta-se o interferograma do espectro de infravermelho da PU, da fibra da casca do pinhão e dos compósitos de 20% PU, 35% PU e 50% PU. Observa-se no compósito redução no pico do grupo hidroxila, em 3325 cm^{-1} , isocianato, em 2276 cm^{-1} , e aos estiramentos da ligação C-H com a carbonila, 2927 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , em relação às mesmas bandas da PU e da casca de pinhão. Essas reduções nas bandas O-H, NCO e C-H também foi observada por Vasco [81]. Nota-se deslocamento da banda uretana, 1705 cm^{-1} para 1726 cm^{-1} , que pode estar relacionado com alterações na ligação C=O [145].

A evidência da formação da ligação uretana nos compósitos se dá pela diminuição do pico do grupo hidroxila (3325 cm^{-1}) quando comparado ao OH da casca do pinhão e pela redução do grupo isocianato (2276 cm^{-1}) quando comparado ao NCO

da PU. Isso indica que o NCO da PU e o OH das fibras da casca do pinhão reagiram entre si, o que melhora a adesão entre os materiais, conforme visto nas micrografias de MEV no item 4.5.3. Esse fato também foi observado por Vasco [10] e Merlini [19]. Segundo Azevedo [71] 100% de NCO reagido ocorre apenas com doses de radiação gama acima de 25 KGy.

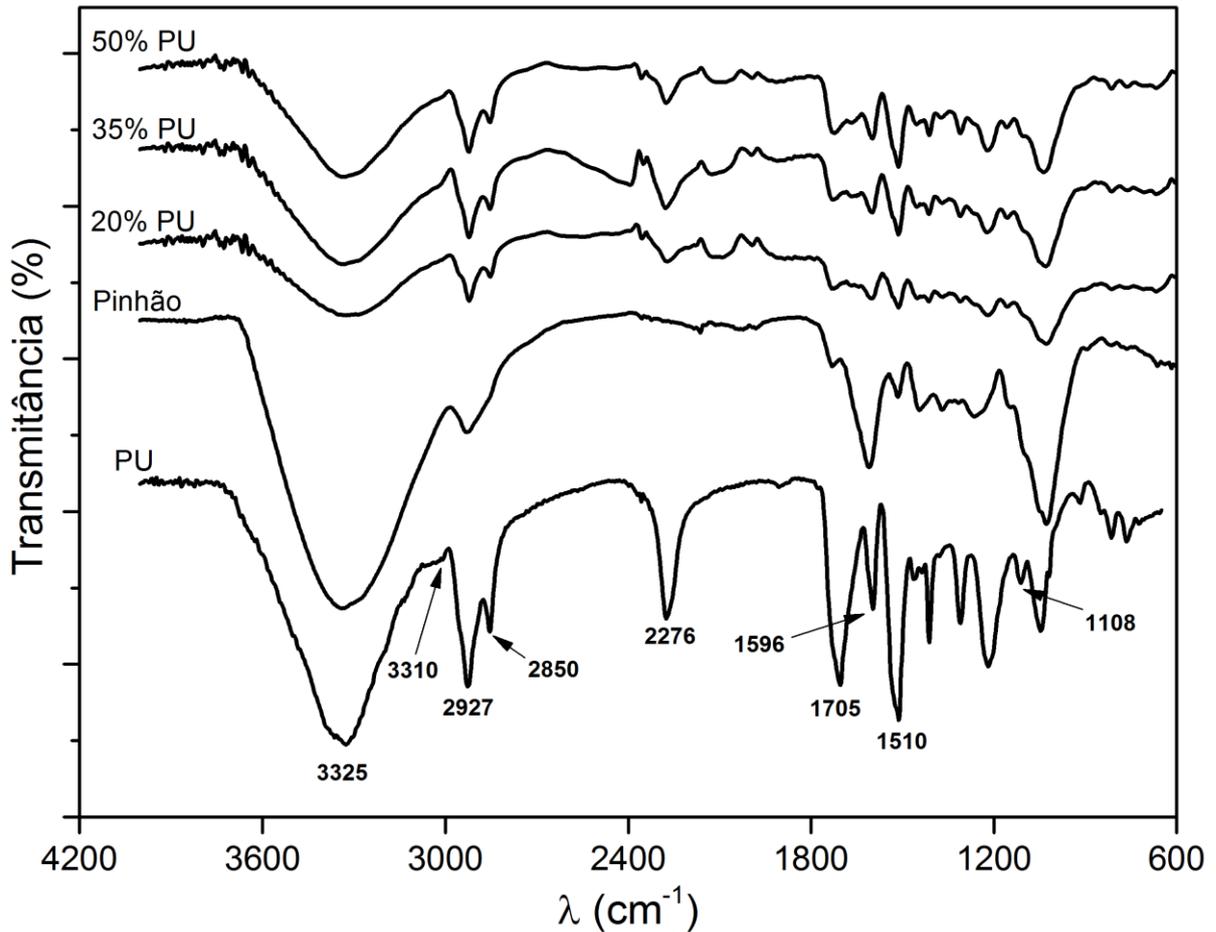


Figura 38 – Espectro de FT-IR do pinhão, da PU e dos compósitos de 20%PU, 35%PU e 50%PU

Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÕES

Tendo em vista o objetivo do trabalho, que foi desenvolver e caracterizar compósito de casca de pinhão com PU derivada do óleo de mamona, com variação das condições de fabricação e da proporção de PU, pode se concluir que :

A análise química da fibra da casca do pinhão mostrou que a fibra pode ser usada na fabricação dos compósitos, pois apresenta resistência à solubilidade tanto em água fria quanto em água quente, teores de extrativos poucos significativos e possibilidade de haver ligação química da fibra com a PU devido a presença do grupo OH da hidroxila que foi melhor observado no espectro de infravermelho. Para evitar a degradação durante o processo de manufatura dos compósitos estudou-se a estabilidade térmica da fibra que indicou seu uso até temperaturas de 150°C.

A poliuretana derivada do óleo de mamona não possui solventes em sua composição e não sofre degradação até temperatura de 230°C. Os espectros de infravermelho da PU mostraram bandas características dos grupos hidroxilas, isocianatos e uretana. O ensaio de resistência à flexão mostrou resistência mecânica de 39,26 MPa.

O processo mecanizado de obtenção dos compósitos proporcionou compósitos com uniformidade de densidade e distribuição homogênea de fibra da casca do pinhão na matriz polimérica.

Os parâmetros de prensagem pressão, tempo e temperatura de prensagem influenciou nas propriedades mecânicas do compósito. De acordo com o planejamento fatorial realizado, as melhores condições de prensagem para o compósito de fibra da casca do pinhão com poliuretana derivada do óleo de mamona foram pressão de 2 MPa, temperatura de 80°C e tempo de prensagem de 40 minutos.

Nos compósitos com as melhores condições de prensagem, observou-se que houve aumento na densidade dos compósitos com o aumento da proporção de PU. A absorção de água e o inchamento em espessura aumentaram com a diminuição na quantidade de PU nos compósitos. A resistência mecânica aumentou com o aumento na quantidade de PU. As imagens de MEV mostraram boa interface entre fibra e a matriz. Para os compósitos de 35% PU e 50% PU os resultados dos ensaios de absorção de água, inchamento em espessura e resistência à flexão de pontas foram estatisticamente iguais, o que justifica a utilização do compósito com menor proporção de PU.

A análise termogravimétrica mostrou que não há presença de solventes na composição dos compósitos e que possuem estabilidade térmica até 150°C.

A análise da espectroscopia na região do infravermelho indicou a possibilidade de interação entre os radicais NCO livres da poliuretana derivada do óleo de mamona com radicais hidroxilas das fibras, o que pode aumentar a interação da interface entre a fibra e a matriz.

É possível afirmar que este trabalho mostrou a viabilidade do uso da fibra da casca do pinhão para a fabricação de um compósito sem solvente em sua composição com poliuretana derivado do óleo de mamona. O compósito com proporção de 35%PU apresentou menores teores de absorção de água, inchamento em espessura e resistência à flexão, sendo indicado para aplicação em artesanatos e mobiliários.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Realização de testes de arrancamento de parafuso, usinagem, tração, impacto dos compósitos de fibras da casca do pinhão com PU.
- Análise do efeito de radiação UVA, UVC e gama nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de fibras da casca do pinhão e PU.
- Fabricação de compósitos separando os resíduos do pinhão, falhas e casca da semente da pinha e avaliar as propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos compósitos.
- Variação da granulometria da fibra da casca do pinhão na fabricação de compósitos.
- Realização de bioensaios dos compósitos de fibras da casca do pinhão, para verificar o tempo de biodegradação.
- Realizar fabricação de compósitos de fibras da casca do pinhão com controle de umidade e avaliar as suas propriedades.
- Realizar compósitos de fibras da casca do pinhão e cascas de outros resíduos, como nozes, amêndoas.
- Realização de ensaio de rugosidade nos compósitos de fibras da casca do pinhão.
- Fabricação de compósitos de fibras da casca do pinhão com variação na proporção de pré-polímero/poliol.
- Inflamabilidade dos compósitos de fibras da casca do pinhão com PU.

REFERÊNCIAS

- [1] OTA, W. N. **Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional**. 2004. 106 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. 2004.
- [2] RAPISARDA, V.; LORETO, C.; LEDDA, C.; MUSUMECI, G.; BRACCI, M.; SANTARELLI, L.; RENIS, M.; FERRANTE, M.; CARDILE, V. Cytotoxicity, oxidative stress and genotoxicity induced by glass fibers on human alveolar epithelial cell line A549. **Toxicology in Vitro**, v. 29, n. 3, p. 551–557, abr. 2015.
- [3] DRIS, R.; GASPERI, J.; MIRANDE, C.; MANDIN, C.; GUERROUACHE, M.; LANGLOIS, V.; TASSIN, B. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. **Environmental Pollution**, v. 221, p. 453–458, fev. 2017.
- [4] LEMOS, A. L. DE; MARTINS, R. M. DE. Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos à Base de Poli (Ácido Lático) e Fibras Naturais. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, p. 190–197, 2014.
- [5] NADLENE, R.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; YUSRIAH, L. The effects of chemical treatment on the structural and thermal, physical, and mechanical and morphological properties of roselle fiber-reinforced vinyl ester composites. **Polymer Composites**, p. n/a-n/a, fev. 2016.
- [6] MEI, L. H.; OLIVEIRA, N. Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli (ϵ -caprolactona) e borra de café. **Polímeros**, v. 27, n. spe, p. 99–109, 2017.
- [7] SPADETTI, C.; SILVA FILHO, E. A. DA; SENA, G. L. DE; MELO, C. V. P. DE. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros**, v. 27, n. spe, p. 84–90, 2017.
- [8] BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 388–394, 2014.

- [9] FERNANDES, J. R.; MOISÉS, M. P.; GIROTTO, E. M.; FAVARO, S. L.; RADOVANOVIC, E. Nanopartículas de sílica silanizada como compatibilizante em compósitos de fibras de sisal/polietileno. **Polímeros**, v. 27, n. spe, p. 61–69, 2017.
- [10] VASCO, M. C.; CLARO NETO, S.; NASCIMENTO, E. M.; AZEVEDO, E. Gamma radiation effect on sisal / polyurethane composites without coupling agents. **Polímeros**, v. 27, n. 2, p. 165–170, 29 jun. 2017.
- [11] DE FARIAS, J. G. G.; CAVALCANTE, R. C.; CANABARRO, B. R.; VIANA, H. M.; SCHOLZ, S.; SIMÃO, R. A. Surface lignin removal on coir fibers by plasma treatment for improved adhesion in thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 429–436, jun. 2017.
- [12] SCALICI, T.; FIORE, V.; VALENZA, A. Effect of plasma treatment on the properties of Arundo Donax L. leaf fibres and its bio-based epoxy composites: A preliminary study. **Composites Part B: Engineering**, v. 94, p. 167–175, jun. 2016.
- [13] LUO, Z.; LI, P.; CAI, D.; CHEN, Q.; QIN, P.; TAN, T.; CAO, H. Comparison of performances of corn fiber plastic composites made from different parts of corn stalk. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 521–527, jan. 2017.
- [14] ZAHEDI, M.; PIRAYESH, H.; KHANJANZADEH, H.; TABAR, M. M. Organo-modified montmorillonite reinforced walnut shell/polypropylene composites. **Materials & Design**, v. 51, p. 803–809, out. 2013.
- [15] MILANESE, A. C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Flexural behavior of Sisal/Castor oil-Based Polyurethane and Sisal/Phenolic Composites. **Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 191–197, 2012.
- [16] MARINHO, N. P.; NASCIMENTO, E. M.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E.; C. NETO, S.; AZEVEDO, E. C. Caracterização física e térmica de compósito de poliuretano derivado de óleo de mamona associado com partículas de bambu. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 201–205, 2013.
- [17] AZEVEDO, E. C.; NASCIMENTO, E. M.; CHIERICE, G. O.; CLARO, S.; LEPIENSKI, C. M. UV and Gamma Irradiation Effects on Surface Properties of Polyurethane Derivate from Castor Oil. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 3, p. 305–311, 2013.

- [18] REZENDE, C. M. F.; SILVA, M. C.; LARANJEIRA, M. G.; BORGES, A. P. . Estudo experimental do poliuretano de óleo de mamona (*Ricinus communis*) como substituto parcial do tendão calcâneo comum em coelhos (*Oryctolagus cuniculus*). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 53, n. 6, p. 695–700, dez. 2001.
- [19] MERLINI, C.; SOLDI, V.; BARRA, G. M. O. O. Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. **Polymer Testing**, v. 30, n. 8, p. 833–840, dez. 2011.
- [20] MALAKAR, S.; SAHA, P. DAS; BASKARAN, D.; RAJAMANICKAM, R. Comparative study of biofiltration process for treatment of VOCs emission from petroleum refinery wastewater—A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 441–461, nov. 2017.
- [21] HUANG, X.; NETRAVALI, A. Biodegradable green composites made using bamboo micro/nano-fibrils and chemically modified soy protein resin. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7–8, p. 1009–1015, jun. 2009.
- [22] KAMAL, M. S.; RAZZAK, S. A. .; HOSSAIN, M. M. . Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. **Atmospheric Environment**, v. 140, p. 117–134, set. 2016.
- [23] MIRZAEI, A.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15119–15141, nov. 2016.
- [24] BHATTACHARYA, S. S.; KIM, K.-H.; ULLAH, M. A.; GOSWAMI, L.; SAHARIAH, B.; BHATTACHARYYA, P.; CHO, S.-B.; HWANG, O.-H. The effects of composting approaches on the emissions of anthropogenic volatile organic compounds: A comparison between vermicomposting and general aerobic composting. **Environmental Pollution**, v. 208, p. 600–607, jan. 2016.
- [25] SU, S.; HU, J. Ultrasound assisted low-concentration VOC sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 254, p. 1234–1241, jan. 2018.
- [26] NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Committee on aldehydes, formaldehyde and other aldehydes**. Washington: National Academy of Science Press, 1981.

[27] LANG, I.; BRUCKNER, T.; TRIEBIG, G. Formaldehyde and chemosensory irritation in humans: A controlled human exposure study. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 50, n. 1, p. 23–36, fev. 2008.

[28] TANG, X.; BAI, Y.; DUONG, A.; SMITH, M. T.; LI, L.; ZHANG, L. Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects. **Environment International**, v. 35, n. 8, p. 1210–1224, nov. 2009.

[29] NORBÄCK, D.; BJÖRNSSON, E.; JANSON, C.; WIDSTRÖM, J.; BOMAN, G. Asthmatic symptoms and volatile organic compounds, formaldehyde, and carbon dioxide in dwellings. **Occupational and environmental medicine**, v. 52, n. 6, p. 388–95, jun. 1995.

[30] DE GROOT, A. C.; WHITE, I. R.; FLYVHOLM, M.-A.; LENSEN, G.; COENRAADS, P.-J. Formaldehyde-releasers in cosmetics: relationship to formaldehyde contact allergy. **Contact Dermatitis**, v. 62, n. 1, p. 2–17, jan. 2010.

[31] INSTITUTE OF MEDICINE. **Climate Change, the Indoor Environment, and Health**. Washington, D.C.: National Academies Press, 2011.

[32] NORBÄCK, D.; HISHAM, J.; HASHIM, Z.; ALI, F. Science of the Total Environment Volatile organic compounds (VOC), formaldehyde and nitrogen dioxide (NO₂) in schools in Johor Bahru , Malaysia : Associations with rhinitis , ocular , throat and dermal symptoms , headache and fatigue. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 153–160, 2017.

[33] GORDIAN, M. E.; STEWART, A. W.; MORRIS, S. S. Evaporative Gasoline Emissions and Asthma Symptoms. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n. 8, p. 3051–3062, 4 ago. 2010.

[34] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol**. Lyon: World Health Organization Press, 2006. v. 88

[35] LOOMIS, D.; GUYTON, K. Z.; GROSSE, Y.; EL GHISSASSI, F.; BOUVARD, V.; BENBRAHIM-TALLAA, L.; GUHA, N.; VILAHUR, N.; MATTOCK, H.; STRAIF, K. Carcinogenicity of benzene. **The Lancet Oncology**, out. 2017.

- [36] NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM. **Final report on carcinogens background document for formaldehyde**. Washington, D.C.: Department of Health and Human Services, 2010.
- [37] HONG, J. Y.; YU, S. Y.; AHN, J. J.; KIM, S. Y.; KIM, G. W.; KIM, Y.; SON, S. W.; HWANG, S. Y. Environmental risk assessment of toxicity exposure: High-throughput expression profiling. **BioChip Journal**, v. 10, n. 1, p. 74–80, 10 mar. 2016.
- [38] UZMA, N.; KUMAR, B. S.; HAZARI, M. A. H. Exposure to benzene induces oxidative stress, alters the immune response and expression of p53 in gasoline filling workers. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 53, n. 12, p. 1264–1270, dez. 2010.
- [39] JACINTO, R. C.; BRAND, M. A.; RIOS, P. D.; CUNHA, A. B. DA; ALLEGRETTI, G. Análise da qualidade energética da falha de pinhão para a produção de briquetes. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 112, p. 821–829, 21 dez. 2016.
- [40] BOFF ZORTÉA-GUIDOLIN, M. E.; PILER DE CARVALHO, C. W.; BUENO DE GODOY, R. C.; MOTTIN DEMIATE, I.; PAULA SCHEER, A. Influence of Extrusion Cooking on In Vitro Digestibility, Physical and Sensory Properties of Brazilian Pine Seeds Flour (*Araucaria Angustifolia*). **Journal of Food Science**, v. 82, n. 4, p. 977–984, abr. 2017.
- [41] GUERRA, M. P.; SILVEIRA, V.; REIS, M. S. DOS; SCHNEIDER, L. Exploração, manejo e conservação da araucária (*Araucaria angustifolia*). In: SIMÕES, LUCIANA LOPES; LINO, C. F. (Ed.). . **Sustentável Mata Atlântica: a exploração dos seus recursos florestais**. 2. ed. São Paulo: SENAC, 2002. p. 85–102.
- [42] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Pinhão (semente)**. Brasília, DF: [s.n.]. Disponível em: <www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_09_09_12_36_06_pinhaosemen_tesetembro_2014.pdf>.
- [43] DANNER, M. A.; ZANETTE, F.; RIBEIRO, J. Z. O cultivo da araucária para produção de pinhões como ferramenta para a conservação. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 32, n. 72, p. 441–451, 28 dez. 2012.
- [44] LIMA, E. C.; ROYER, B.; VAGHETTI, J. C. P.; BRASIL, J. L.; SIMON, N. M.; DOS SANTOS, A. A.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; BENVENUTTI, E. V.; SILVA, E. A. DA. Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the

optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 211–220, fev. 2007.

[45] DAUDT, R. M.; SINROD, A. J. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; KÜLKAMP-GUERREIRO, I. C.; MARCZAK, L. D. F.; MCHUGH, T. H. Development of edible films based on Brazilian pine seed (*Araucaria angustifolia*) flour reinforced with husk powder. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 60–67, out. 2017.

[46] SANTOS, F. A. DOS; PIRES, M. J. R.; CANTELLI, M. Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da biossorção de cromo e ferro com escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 64, n. 4, p. 499–504, 2011.

[47] MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introducao a polimeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

[48] VENTURA, A. M. F. M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3/4, p. 10–19, 2009.

[49] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio Janeiro: LTC, 2002.

[50] SILVESTRE, FILHO, G. D.; SILVESTRE FILHO, G. D. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril**. 27 jul. 2001. 192 f. Universidade de São Paulo. 27 jul. 2001.

[51] CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polirneros: um teste básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Editora Artliber, 2006.

[52] SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**. 4. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996.

[53] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução nº 24 de 06 setembro de 2006. **Diário Oficial da União**, 2006.

- [54] BRUCKNER, J. V. .; WARREN, A. D. Toxic effects of solvents and vapors. In: KLAASSEN , CURTIS D.; WATKINS III, J. B. (Ed.). . **Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons**. McGraw Hill professional. 6. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2001. p. 869–916.
- [55] DICKER, M. P. M.; DUCKWORTH, P. F.; BAKER, A. B.; FRANCOIS, G.; HAZZARD, M. K.; WEAVER, P. M. Green composites: A review of material attributes and complementary applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 56, n. January, p. 280–289, jan. 2014.
- [56] WANG, J. D.; CHEN, J. D. Acute and chronic neurological symptoms among paint workers exposed to mixtures of organic solvents. **Environmental research**, v. 61, n. 1, p. 107–116, abr. 1993.
- [57] CHAGAS, C. C.; GUIMARÃES, R. M.; BOCCOLINI, P. M. M. Câncer relacionado ao trabalho: uma revisão sistemática. **Cadernos Saúde Coletiva**, v. 21, n. 2, p. 209–223, jun. 2013.
- [58] SORAHAN, T. .; KINLEN, L. J. .; DOLL, R. . Cancer risks in a historical UK cohort of benzene exposed workers. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 62, n. 4, p. 231–236, 1 abr. 2005.
- [59] ZHANG, X.; GAO, B.; CREAMER, A. E.; CAO, C.; LI, Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 102–123, set. 2017.
- [60] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 480 23 de Setembro de 1999. **Diário Oficial da União**, 1999.
- [61] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 176 de 24 de outubro de 2000. **Diário Oficial da União**, 2000.
- [62] DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. DECRETO-LEI Nº 5.452, DE 1º DE MAIO DE 1943. **Diário Oficial da União - Seção 1 - 9/8/1943**, p. 11937, 1943.
- [63] MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. Norma regulamentadora nr15 - atividades e operações insalubres. **Diário Oficial da União**, p. 82, 2014.

[64] CHANG, C. M.; YU, C. W.; FONG, K. Y.; LEUNG, S. Y.; TSIN, T. W.; YU, Y. L.; CHEUNG, T. F.; CHAN, S. Y. N-hexane neuropathy in offset printers. **Journal of neurology, neurosurgery, and psychiatry**, v. 56, n. 5, p. 538–42, maio 1993.

[65] LEHMAN, E. J.; HEIN, M. J. Mortality of workers employed in shoe manufacturing: an update. **American journal of industrial medicine**, v. 49, n. 7, p. 535–46, jul. 2006.

[66] BERTONCELLO, L. **Efeitos Da Exposição Ocupacional a Solventes Orgânicos no Sistema Auditivo**. 1999. 29 f. Centro de Especialização em fonoaudiologia clínica. 1999.

[67] HAUPTMANN, M.; LUBIN, J. H.; STEWART, P. A.; HAYES, R. B.; BLAIR, A. Mortality from Solid Cancers among Workers in Formaldehyde Industries. **American Journal of Epidemiology**, v. 159, n. 12, p. 1117–1130, 15 jun. 2004.

[68] VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.

[69] DODGE, J. Polyurethanes and Polyureas. In: ROGERS, M. E.; LONG, T. E. (Ed.). **Synthetic Methods in Step-Growth Polymers**. Danvers: Wiley, 2003. p. 197–258.

[70] CANGEMI, J. M. “**Biodegradação de poliuretano derivado do óleo de mamona**”. 4 maio 2006. 163 f. Universidade de São Paulo. 4 maio 2006.

[71] AZEVEDO, E. C. **Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretano derivado do óleo de mamona**. 2009. 152 f. Universidade Federal do Paraná. 2009.

[72] MACEDO, BRUNA S.; PROTZEK, GIULIANA R.; AZEVEDO, E. Análise da degradação térmica por ft-ir do poliuretano derivado do óleo de mamona utilizado como isolante térmico. In: CATAI, RODRIGO E; CORRÊA, JANINE N.; SCANDELARI, V. R. N. (Ed.). **Engenharia Civil em Destaque**. 1. ed. Jundá: Paco Editorial, 2015.

[73] MULINARI, D. R.; ALVES, Â. M. G.; SALES, B. C.; CUNHA, B. C. Compósitos de poliuretano reforçados com fibra de sisal. **Cadernos UniFOA**, v. 9, n. 1 (Esp.), p. 65–71, 2014.

- [74] GODOY, J. **Estudo de um novo compósito madeira-resina poliuretana para o desenvolvimento de um isolador híbrido**. 23 nov. 2007. 96 f. Universidade de São Paulo. 23 nov. 2007.
- [75] ZAU, M. D. L.; VASCONCELOS, R. P. DE; GIACON, V. M.; LAHR, F. A. R. Avaliação das propriedades química, física e mecânica de painéis aglomerados produzidos com resíduo de madeira da Amazônia - Cumaru (*Dipteryx Odorata*) e resina poliuretana à base de óleo de mamona. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 726–732, dez. 2014.
- [76] MÖLLEKEN, R. E.; TRIANOSKI, R.; NETO, S. C.; PEREIRA, C. R.; IWAKIRI, S.; AZEVEDO, E. C. Evaluation of pressing time in the production of edge glued panel with adhesive polyurethane derived from castor oil. **Applied Adhesion Science**, v. 4, n. 9, p. 8, 23 dez. 2016.
- [77] CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M. DOS; NETO, S.; CHIERICE, G. O. Biodegradation of polyurethane derived from castor oil. **Polímeros**, v. 18, n. 3, p. 201–206, set. 2008.
- [78] SANTOS, ANTONIA M.; CLARO NETO, SALVADOR; CHIERICE, GILBERTO O.; RODRIGUES, M. L. B. O. **Biodegradação de polímeros de poliuretano**. II REUNIÃO NACIONAL DE MICROBIOLOGIA APLICADA AO MEIO AMBIENTE. **Anais...**Florianópolis: 1998
- [79] SANTOS, ANTONIA M.; CLARO NETO, SALVADOR, AZEVEDO, E. C. **Biodegradação de poliuretano derivado de óleo vegetal irradiado com raios gama 25 kGy E 100 kGy**. 11 CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais...**Campos do Jordão: 2011
- [80] CHANDRAMOHAN, D.; MARIMUTHU, K. A review on natural fibers. **International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences**, v. 8, n. 2, p. 194–206, 2011.
- [81] VASCO, M. C. **Efeito da radiação gama sobre as propriedades mecânicas de compósito de fibras de sisal/poliuretana sem uso de agentes de acoplamento**. 2014. 130 f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2014.
- [82] SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações De Fibras Lignocelulósicas Na Química De Polímeros E Em Compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

[83] FARUK, O.; BLEZKI, A. K.; FINK, H.-P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, nov. 2012.

[84] HENRIQUE, P.; PEREIRA, F.; ROSA, M. D. F.; ODILA, M.; CIOFFI, H.; CRISTINA, K.; CARVALHO, C. DE; MILANESE, A. C.; JACOBUS, H.; VOORWALD, C.; MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites : a review. **Polimeros**, v. 25, n. August 2016, p. 9–22, 2015.

[85] PERALTA, R. M.; KOEHNLEIN, E. A.; OLIVEIRA, R. F.; CORREA, V. G.; CORRÊA, R. C. G.; BERTONHA, L.; BRACHT, A.; FERREIRA, I. C. F. R. Biological activities and chemical constituents of *Araucaria angustifolia*: An effort to recover a species threatened by extinction. **Trends in Food Science and Technology**, v. 54, p. 85–93, 2016.

[86] CONAB, C. N. DO A. CONJUNTURA ESPECIAL PINHÃO (Semente) Setembro de 2014. 2014.

[87] MATTOS, J. R. **O pinheiro brasileiro**. 2. ed. Lages: Artes Gráficas Princesa, 1994.

[88] CORDENUNSI, B. R.; MENEZES, E. W. DE; GENOVESE, M. I.; COLLI, C.; SOUZA, A. G. DE; LAJOLO, F. M. Chemical Composition and Glycemic Index of Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) Seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 3412–3416, jun. 2004.

[89] MATTOS, B. D.; LIMA, I.; MAGALHAES, W. L. E. **Compósitos poliméricos preparados com casca de pinhão**. Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros, 3. **Anais...** Fortaleza: ABPOL-NE, 2016 Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/159426/1/2016-Washington-ENCTP-Compositos.pdf>>

[90] BRASIL, J. L.; EV, R. R.; MILCHAREK, C. D.; MARTINS, L. C.; PAVAN, F. A.; DOS SANTOS, A. A.; DIAS, S. L. P.; DUPONT, J.; ZAPATA NOREÑA, C. P.; LIMA, E. C.; DOS SANTOSJR, A. A.; DIAS, S. L. P.; DUPONT, J.; NORENA, C. P. Z.; LIMA, E. C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1–3, p. 143–153, 20 maio 2006.

[91] NEUBAUER, T. M.; KELLER, K.; RODRIGUES, B. O.; FOLETTTO, E. L.; MAZUTTI, M. A.; CANCELIER, A.; NEUBAUER, T. M.; KELLER, K.; RODRIGUES,

B. O.; FOLETTO, E. L.; MAZUTTI, M. A.; CANCELIER, A. **Influência do tratamento ácido em casca de pinhão sobre os parâmetros de equilíbrio e cinéticos no processo de adsorção de corante em solução aquosa**. X CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. **Anais...**FLORIANOPOLIS: Editora Edgard Blücher, fev. 2014Disponível em:
<<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/17589>>

[92] SATYANARAYANA, K. G. . Recent Developments in Green Composites based on Plant Fibers-Preparation, Structure Property Studies. **Journal of Bioprocessing & Biotechniques**, v. 5, n. 2, p. 1–12, 2015.

[93] PROTZEK, GIULIANA R.; MAGALHÃES, W. L. E. .; NETO, S. C. .; AZEVEDO, E. **Evaluation of mechanical properties of composite of pinhão with polyurethane derived from castor oil**. Brazilian Conference on Composite Materials, 3. **Anais...**Porto Alegre: UFRGS, 2016Disponível em:
<<http://www.bccm.com.br/bccm3/>>

[94] PERVAIZ, M.; SAIN, M. M. Carbon storage potential in natural fiber composites. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 39, n. 4, p. 325–340, nov. 2003.

[95] MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. DE. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de Curauá. **Polímeros**, v. 14, n. 4, p. 274–278, 2004.

[96] ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, dez. 2007.

[97] BELINI, U. L.; FIORELLI, J.; SAVASTANO JR, H.; TOMAZELLO FILHO, M. Density profile as a tool in assessing quality of new composite. **Materials Research**, v. 17, n. 1, p. 138–145, fev. 2014.

[98] SURDI, P. G.; BORTOLETTO JR., G.; CASTRO, V. R.; MENDES, R. F.; ALMEIDA, N. F. DE; TOMAZELLO FILHO, M. Relação entre perfil de densidade e ligação interna de painéis OSB de Pinus spp. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 3, p. 349–357, set. 2014.

[99] TENORIO, C.; MOYA, R.; FILHO, M. T.; VALAERT, J. Application of the X-ray densitometry in the evaluation of the quality and mechanical properties of biomass pellets. **Fuel Processing Technology**, v. 132, p. 62–73, abr. 2015.

[100] BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2010.

[101] HILOW, H. Comparison among run order algorithms for sequential factorial experiments. **Computational Statistics & Data Analysis**, v. 58, p. 397–406, fev. 2013.

[102] MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 9. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Incorporated, 2017.

[103] NEVES, C. DE F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. DE A. M.; JORDÃO, E. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 327–329, maio 2002.

[104] CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 2003.

[105] BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS JR, A. A. DOS; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 548–553, jun. 2007.

[106] PANSHIN, A. J. .; ZEEUW, C. DE. **Textbook of wood technology**. 3. ed. New York: Mc Graw-Hill, 1970.

[107] ASASUTJARIT, C.; CHAROENVAI, S.; HIRUNLABH, J.; KHEDARI, J. Materials and mechanical properties of pretreated coir-based green composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 40, n. 7, p. 633–637, out. 2009.

[108] SHARMA, A. K.; ANUPAM, K.; SWAROOP, V.; LAL, P. S.; BIST, V. Pilot scale soda-anthraquinone pulping of palm oil empty fruit bunches and elemental chlorine free bleaching of resulting pulp. **Journal of Cleaner Production**, v. 106, n. 1, p. 422–429, nov. 2015.

[109] LI, H.; SUN, H.; HE, Z. Achnatherum inebrians straw as a potential raw material for pulp and paper production. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 193–196, ago. 2015.

- [110] ORNAGHI JUNIOR, H. L.; MORAES, Á. G. D. O.; POLLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Chemical composition, tensile properties and structural characterization of buriti fiber. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 50, n. 1, p. 15–22, 2016.
- [111] GARCIA, AMAURI; SPIM, JAIME A.; SANTOS, C. A. **Ensaio Dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [112] VIOLA, N. M. **Produção e caracterização física e mecânica de compósito plástico-madeira**. 2012. 139 f. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. 2012.
- [113] SILVA, GILMAR C.; LATORRACA, JOÃO V. F.; TEIXEIRA, DIVINO E.; BORTOLETTO FILHO, G. Produção do compósito madeira e casca de *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake e cimento Portland. **Scientia Forestalis**, v. 68, p. 59–67, 2005.
- [114] CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
- [115] CHANG, R. **Físico-Química: Para as Ciências Químicas e Biológicas**. 3. ed. São Paulo: AMGH Editora, 2009.
- [116] IONASHIRO, M. G. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1. ed. Araraquara: Giz Editorial, 2004.
- [117] HONG, M.-K.; LUBIS, M. A.; PARK, B.-D. Effect of Panel Density and Resin Content on Properties of Medium Density Fiberboard. **Journal of the Korean Wood Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 444–455, 2017.
- [118] BARBOSA, A. Q.; DA SILVA, L. F. M.; ABENOJAR, J.; FIGUEIREDO, M.; ÖCHSNER, A. Toughness of a brittle epoxy resin reinforced with micro cork particles: Effect of size, amount and surface treatment. **Composites Part B: Engineering**, v. 114, p. 299–310, abr. 2017.
- [119] GU, J.; HU, C.; ZHONG, R.; TU, D.; YUN, H.; ZHANG, W.; LEU, S.-Y. Isolation of cellulose nanocrystals from medium density fiberboards. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 70–78, jul. 2017.

[120] SOARES, S. S.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B.; MENDES, L. M.; MENDES, R. F.; PROTÁSIO, T. DE P.; LISBOA, F. J. N. Valorização do bagaço de cana-de-açúcar na produção de painéis aglomerados de baixa densidade. **Revista Ciência da Madeira - RCM**, v. 8, n. 2, p. 64–73, 5 maio 2017.

[121] MININI, D.; GONÇALVES, F. G.; SEGUNDINHO, P. G. DE A.; FELBERG, M. J. K. F. S.; TINTI, V. P. Resíduo de madeira de eucalipto e adesivo tânico em painéis aglomerados. **Revista Ciência da Madeira - RCM**, v. 8, n. 2, p. 101–113, 23 maio 2017.

[122] CÉSAR, A. A. DA S.; BUFALINO, L.; MENDES, L. M.; MESQUITA, R. G. DE A.; PROTÁSIO, T. D. P.; MENDES, R. F.; ANDRADE, L. M. F. Transforming rice husk into a high-added value product: potential for particleboard production. **Ciência Florestal**, v. 27, n. 1, p. 303, 31 mar. 2017.

[123] BENTHIEN, J. T.; HELDNER, S.; OHLMEYER, M. Investigation of the interrelations between defibration conditions, fiber size and medium-density fiberboard (MDF) properties. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 75, n. 2, p. 215–232, 1 mar. 2017.

[124] HAN, S. O.; AHN, H. J.; CHO, D. Hygrothermal effect on henequen or silk fiber reinforced poly(butylene succinate) biocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 41, n. 6, p. 491–497, set. 2010.

[125] SHARMA, N.; GODIYAL, R. D.; BHAWANA; THAPLIYAL, B. P.; ANUPAM, K. Pulping and Bleaching of Hydro Distillation Waste of Citronella Grass (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) for Papermaking. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1–11, 4 jan. 2017.

[126] PIRAYESH, H.; KHAZAEIAN, A. Using almond (*Prunus amygdalus* L.) shell as a bio-waste resource in wood based composite. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 3, p. 1475–1479, abr. 2012.

[127] JACINTO, R. C.; BRAND, M. A.; CUNHA, A. B. DA; SOUZA, D. L.; SILVA, M. V. DA. Utilização de resíduos da cadeia produtiva do pinhão para a produção de pellets para geração de energia. **FLORESTA**, v. 47, n. 3, p. 353–363, 2 out. 2017.

[128] ÇÖPÜR, Y.; GÜLER, C.; AKGÜL, M.; TAŞÇIOĞLU, C. Some chemical properties of hazelnut husk and its suitability for particleboard production. **Building and Environment**, v. 42, n. 7, p. 2568–2572, jul. 2007.

[129] BORDINI, M. C. P.; MENDOZA, Z. M. S. H.; FINGER, Z. .; LOGSDON, N. B. Caracterização dendrológica, física e química da madeira de carvão vermelho, *Diptychandra aurantiaca* (Mart.) Tul. **Revista madeira**, v. 12, n. 12, p. 23–29, 2004.

[130] LONDERO, C.; LENZ, L. A.; SANTOS, Í. M. R. DOS; KLEIN, N. S. Determinação da densidade de empacotamento de sistemas granulares compostos a partir da areia normal do IPT: comparação entre modelos de otimização de distribuição granulométrica e composições aleatórias. **Cerâmica**, v. 63, n. 365, p. 22–33, mar. 2017.

[131] CASTRO, A. L. DE; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 18–32, mar. 2009.

[132] SILVA, H. S. P. DA. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro**. 2010. 85 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.

[133] CORRADINI, E.; ROSA, M. DE F.; MACEDO, B. P. DE; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 3, p. 837–846, set. 2009.

[134] BENINI, K. C. C. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**. 2011. 125 f. Universidade Estadual Paulista. 2011.

[135] SILVA, E. F. DA; C. **Processamento e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com biomassa de casca e torta de pinhão manso**. 2016. 57 f. Centro Universitário de Volta Redonda. 2016.

[136] LI, X.; LEI, B.; LIN, Z.; HUANG, L.; TAN, S.; CAI, X. The utilization of bamboo charcoal enhances wood plastic composites with excellent mechanical and thermal properties. **Materials & Design**, v. 53, p. 419–424, jan. 2014.

[137] AZEVEDO, E. C.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; LEPIENSKI, C. M. Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona. **Polímeros**, v. 19, n. 4, p. 336–343, 2009.

[138] TROVATI, G.; SANCHES, E. A.; NETO, S. C.; MASCARENHAS, Y. P.; CHIERICE, G. O. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 1, p. 263–268, 5 jan. 2010.

[139] DOS SANTOS, L. P.; FLORES-SAHAGUN, T. S.; SATYANARAYANA, K. G. Effect of processing parameters on the properties of polypropylene–sawdust composites. **Journal of Composite Materials**, v. 49, n. 30, p. 3727–3740, 28 dez. 2015.

[140] MOUNIKA, M.; ANUSHA, P.; RAMANAIAH, K.; RATNAPRASAD, A. V; REDDY, K. H. C. Thermal properties of Bamboo fiber reinforced polyester composite. **IJERST - International Journal of Engineering Research and Science & Technology**, v. 3, n. 4, p. 87–93, 2014.

[141] MRAD, H.; ALIX, S.; MIGNEAULT, S.; KOUBAA, A.; PERRÉ, P. Numerical and experimental assessment of water absorption of wood-polymer composites. **Measurement**, v. 115, p. 197–203, fev. 2018.

[142] GOZDECKI, C.; WILCZYŃSKI, A.; KOCISZEWSKI, M.; ZAJCHOWSKI, S. Properties of wood–plastic composites made of milled particleboard and polypropylene. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 73, n. 1, p. 87–95, 11 jan. 2015.

[143] DAYO, A. Q.; GAO, B.; WANG, J.; LIU, W.; DERRADJI, M.; SHAH, A. H.; BABAR, A. A. Natural hemp fiber reinforced polybenzoxazine composites: Curing behavior, mechanical and thermal properties. **Composites Science and Technology**, v. 144, p. 114–124, maio 2017.

[144] TURKU, I.; KESKISAARI, A.; KÄRKI, T.; PUURTINEN, A.; MARTTILA, P. Characterization of wood plastic composites manufactured from recycled plastic blends. **Composite Structures**, v. 161, p. 469–476, fev. 2017.

[145] CANGEMI, J. M.; NETO, S. C.; CHIERICE, G. O.; DOS SANTOS, A. M. Study of the biodegradation of a polymer derived from castor oil by scanning electron microscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 129–135, jun. 2006.

APÊNDICE A - Tabela com resultado da resistência à flexão do planejamento fatorial

Tabela 11 – Resultado do planejamento fatorial

Amostra	Pressão	Temperatura	Tempo	Flexão (MPa)	Desvio
1	2	60	20	44,45 cdefgh	3,09
2	2	60	30	41,42 cdef	2,87
3	2	60	40	47,33 efghi	4,18
4	2	70	20	45,46 cdefghi	4,72
5	2	70	30	46,27 defghi	4,11
6	2	70	40	45,34 cdefghi	2,91
7	2	80	20	42,04 cdef	1,43
8	2	80	30	44,84 cdefghi	3,62
9	2	80	40	51,92 i	3,98
10	4	60	20	41,68 cdef	2,92
11	4	60	30	49,46 ghi	2,93
12	4	60	40	45,82 defghi	3,00
13	4	70	20	31,80 a	1,39
14	4	70	30	46,44 defghi	5,41
15	4	70	40	48,15 fghi	2,81
16	4	80	20	51,49 hi	3,94
17	4	80	30	42,80 cdefg	0,76
18	4	80	40	44,58 cdefgh	3,85
19	6	60	20	44,06 cdefg	1,72
20	6	60	30	38,72 abc	1,81
21	6	60	40	39,84 cd	1,69
22	6	70	20	32,52 ab	3,39
23	6	70	30	44,37 cdefgh	1,10
24	6	70	40	39,73 bcd	0,94
25	6	80	20	40,61 cde	1,16
26	6	80	30	48,15 fghi	3,22
27	6	80	40	48,42 fghi	1,85

Fonte: Autoria própria.

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

APÊNDICE B - Análise multifatorial e regressão múltipla feitas no planejamento fatorial

Análisis de Varianza para Resistência - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Pressão	329,558	2	164,779	17,95	0,0000
B:Temperatura	343,972	2	171,986	18,74	0,0000
C:Tempo	418,947	2	209,474	22,82	0,0000
INTERACCIONES					
AB	208,16	4	52,0401	5,67	0,0003
AC	140,703	4	35,1756	3,83	0,0059
BC	435,246	4	108,811	11,85	0,0000
ABC	1159,42	8	144,928	15,79	0,0000
RESIDUOS	1000,5	109	9,17891		
TOTAL (CORREGIDO)	4034,45	135			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

El StatAdvisor

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de Resistência en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que 7 valores-P son menores que 0,05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre Resistência con un 95,0% de nivel de confianza.

Tabla de Medias por Mínimos Cuadrados para Resistência con intervalos de confianza del 95,0%

Nivel	Casos	Media	Error Est.	Límite Inferior	Límite Superior
MEDIA GLOBAL					
Pressão	136	43,9895			
2	45	45,4524	0,451637	44,5573	46,3476
4	46	44,6905	0,447435	43,8037	45,5773
6	45	41,8256	0,451637	40,9304	42,7207
Temperatura					
60	46	43,6425	0,447435	42,7557	44,5293
70	45	42,2316	0,451637	41,3364	43,1267
80	45	46,0944	0,451637	45,1993	46,9896
Tempo					
20	45	41,5682	0,451637	40,6731	42,4634
30	45	44,7193	0,451637	43,8242	45,6145
40	46	45,681	0,447435	44,7942	46,5678
Pressão por Temperatura					
2,60	15	44,4013	0,782258	42,8509	45,9517
2,70	15	45,6913	0,782258	44,1409	47,2417
2,80	15	46,2647	0,782258	44,7143	47,8151
4,60	16	45,6509	0,760218	44,1442	47,1576
4,70	15	42,1293	0,782258	40,5789	43,6797
4,80	15	46,2913	0,782258	44,7409	47,8417
6,60	15	40,8753	0,782258	39,3249	42,4257
6,70	15	38,874	0,782258	37,3236	40,4244
6,80	15	45,7273	0,782258	44,1769	47,2777
Pressão por Tempo					
2,20	15	43,982	0,782258	42,4316	45,5324
2,30	15	44,1773	0,782258	42,6269	45,7277
2,40	15	48,198	0,782258	46,6476	49,7484
4,20	15	41,656	0,782258	40,1056	43,2064
4,30	15	46,2327	0,782258	44,6823	47,7831
4,40	16	46,1829	0,760218	44,6762	47,6896
6,20	15	39,0667	0,782258	37,5163	40,6171
6,30	15	43,748	0,782258	42,1976	45,2984
6,40	15	42,662	0,782258	41,1116	44,2124
Temperatura por Tempo					
60,20	15	43,398	0,782258	41,8476	44,9484
60,30	15	43,2	0,782258	41,6496	44,7504
60,40	16	44,3296	0,760218	42,8228	45,8363
70,20	15	36,5933	0,782258	35,0429	38,1437
70,30	15	45,694	0,782258	44,1436	47,2444
70,40	15	44,4073	0,782258	42,8569	45,9577
80,20	15	44,7133	0,782258	43,1629	46,2637
80,30	15	45,264	0,782258	43,7136	46,8144
80,40	15	48,306	0,782258	46,7556	49,8564

El StatAdvisor

Esta tabla muestra la media de Resistência para cada uno de los niveles de los factores. También muestra los errores estándar de cada media, los cuales son una medida de la variabilidad en su muestreo. Las dos columnas de la extrema derecha muestran intervalos de confianza del 95,0% para cada una de las medias. Pueden desplegarse estas medias e intervalos seleccionando Gráfica de Medias de la lista de Opciones Gráficas.

Pruebas de Múltiple Rangos para Resistência por Temperatura

Método: 95,0 porcentaje Bonferroni

Temperatura	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
70	45	42,2316	0,451637	X
60	46	43,6425	0,447435	X
80	45	46,0944	0,451637	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
60 - 70		1,41096	1,70842
60 - 80	*	-2,45193	1,70842
70 - 80	*	-3,86289	1,71639

* indica una diferencia significativa.

El StatAdvisor

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 2 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de comparación múltiple de Bonferroni. Con este método hay un riesgo del 5,0% al decir que uno o más pares son significativamente diferentes, cuando la diferencia real es igual a 0.

Regresión Múltiple - Resistência

Variable dependiente: Resistência (MPa)

Variabes independientes:

- Pressão (Mpa)
- Temperatura (°C)
- Tempo (min)

Parámetro	Estimación	Error		Estadístico T	Valor-P
		Estándar			
CONSTANTE	32,9157	4,11378		8,00134	0,0000
Pressão	-0,906722	0,260321		-3,4831	0,0007
Temperatura	0,121521	0,0517824		2,34675	0,0204
Tempo	0,206713	0,0517824		3,99195	0,0001

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	814,169	3	271,39	11,12	0,0000
Residuo	3220,28	132	24,396		
Total (Corr.)	4034,45	135			

R-cuadrada = 20,1804 porciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 18,3664 porciento

Error estándar del est. = 4,93924

Error absoluto medio = 3,91351

Estadístico Durbin-Watson = 0,827892 (P=0,0000)

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0,577784

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Resistência y 3 variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Resistência} = 32,9157 - 0,906722 * \text{Pressão} + 0,121521 * \text{Temperatura} + 0,206713 * \text{Tempo}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo así ajustado explica 20,1804% de la variabilidad en Resistência. El estadístico R-Cuadrada ajustada, que es más apropiada para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 18,3664%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 4,93924. Este valor puede usarse para construir límites para nuevas observaciones, seleccionando la opción de Reportes del menú de texto. El error absoluto medio (MAE) de 3,91351 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en el que se presentan en el archivo de datos. Puesto que el valor-P es menor que 0,05, hay indicación de una posible correlación serial con un nivel de confianza del 95,0%. Grafique los residuos versus el número de fila para ver si hay algún patrón que pueda detectarse.

Para determinar si el modelo puede simplificarse, note que el valor-P más alto de las variables independientes es 0,0204, que corresponde a Temperatura. Puesto que el valor-P es menor que 0,05, ese término es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95,0%. Consecuentemente, probablemente no quisiera eliminar ninguna variable del modelo.

Gráfico de Resíduos para Resistência

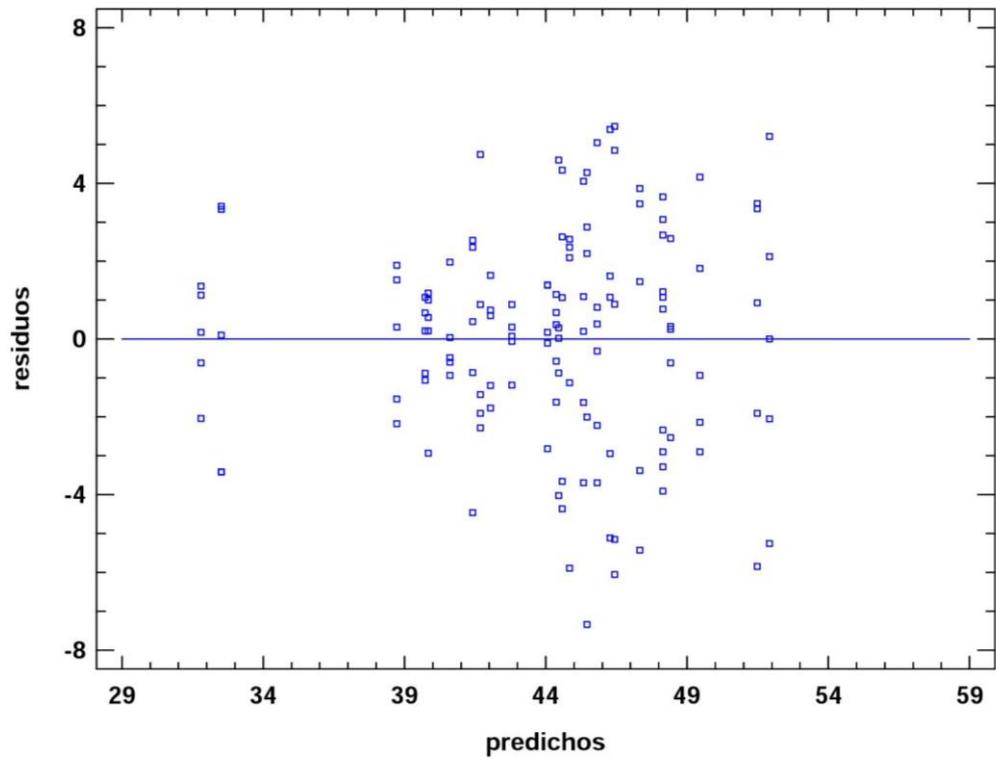
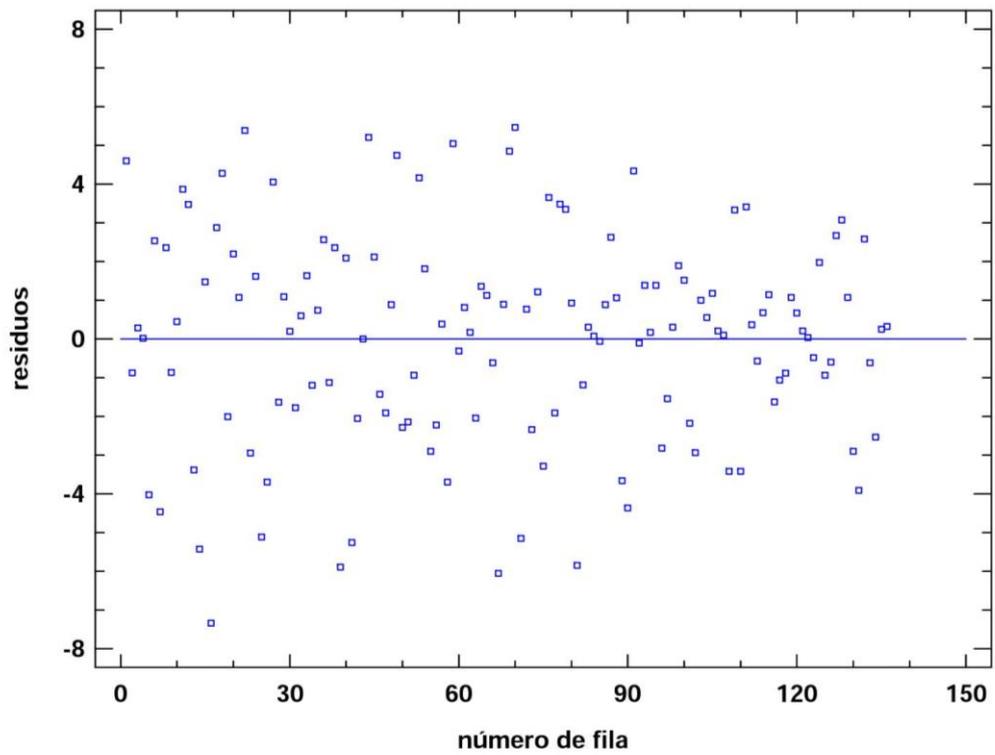


Gráfico de Resíduos para Resistência



ANEXO A - Instruções do fabricante para a PU da empresa Kehl



Kehl Ind e Com Ltda – ME
 R. Italo Paino, 700 / Jd. Industrial - São Carlos – SP
 CEP 13564-610 Tel/Fax: (16) 3361-2122
kehl@kehl.ind.br - www.kehl.ind.br

Aglomerantes

DESCRIÇÃO DO PRODUTO

Os aglomerantes da KEHL são sistemas bi-componentes de poliuretano, com excelente aderência, resistência química e mecânica. Possui alto poder de impermeabilização.

Tabela 1

Código	Descrição
AG101	Sistema de aglomerante, com proporção componente B:A de 1:1 em peso, aplicação externa
AG151	Sistema de aglomerante, com proporção componente B:A de 1,5:1 em peso, aplicação interna
AG201	Sistema de aglomerante, com proporção componente B:A de 2:1 em peso, aplicação externa
AG251	Sistema de aglomerante, com proporção componente B:A de 2,5:1 em peso, aplicação externa
AG301	Sistema de aglomerante, com proporção componente B:A de 3:1 em peso, aplicação interna

CAMPOS DE APLICAÇÃO

Pode ser aplicado em: pó de madeira, fibras vegetais, pó cerâmico, etc (quase todo tipo de material triturado).

* Não tem boa aderência em Polietileno (PE)

QUALIDADE

Os aglomerantes foram testados sob as normas NBR-9779/87; NBR-9779/95 e NBR-10787/94. Testes os quais comprovam a capacidade de impermeabilização das resinas. Ensaio de desgaste por abrasão foram realizados no EPT S/A, onde verificou-se uma resistência entre bom e excelente, comprovando a qualidade dos impermeabilizantes.

VANTAGENS

- Poliól de fonte natural renovável;
- Não possui solventes;
- Impermeável;
- Alta resistência química e mecânica;

INSTRUÇÕES PARA APLICAÇÃO DOS PRODUTOS

PREPARO DOS PRODUTOS

- Cada produto deve ser preparado nas proporções indicadas na tabela de proporção abaixo em massa, utilizar kit de mistura fornecido ou balança. Os sistemas possuem dois componentes, A e B, que devem ser misturados no momento da utilização.
- Em seguida proceder a mistura dos componentes A e B nas quantidades necessárias para a aplicação, durante 2 minutos.
- Misture quantidades pequenas dos produtos. Preferencialmente o que vai ser utilizada em 30 minutos no máximo.
- Após a mistura do componente A, a reação de polimerização se inicia imediatamente e não cessa.
- Essa reação é exotérmica (libera calor), a temperatura da mistura ficará em torno de 45°C.
- Se o material possuir umidade, haverá expansão do aglomerante. Para não ocorrer esse efeito, é aconselhado uso de prensa.

ESTOCAGEM DOS PRODUTOS

Armazenar em local coberto seco e longe de fontes de calor, de ignição, nas embalagens originais e intactas. Não estocar junto com oxidantes fortes como cloro líquido ou oxigênio concentrado. A validade é de 3 (três) meses.

LIMPEZA DE FERRAMENTAS UTILIZADAS NA APLICAÇÃO

Antes da cura utilizar xilol ou outro solvente indicado pelo fabricante, após a cura somente com limpeza mecânica.

RECOMENDAÇÕES DE SEGURANÇA

- Diluir somente com solventes indicados pelo fabricante caso haja necessidade. O produto vendido não contém solventes.
- Manter as embalagens fechadas, longe de fonte de calor, e fora do alcance de crianças e animais domésticos.
- Manter o ambiente ventilado durante aplicação e secagem.
- Utilizar EPIs adequados para a manipulação e aplicação (óculo de segurança, luvas, máscara protetora).

- Em caso de contato com a pele ou olhos, lavar com água em abundância., em caso de ingestão procurar imediatamente um medico informando sobre o tipo de produto ingerido, descrito na ficha técnica dos produtos.

TABELA DE PROPORÇÃO

Sistema	Componente A	Componente B
AG101	1	1
AG151	1	1,5
AG201	1	2
AG251	1	2,5
AG301	1	3

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

CARACTERÍSTICAS DO AGLOMERANTE DE POLIURETANO

E N S A I O	R E S U L T A D O
Densidade aparente do sistema	1,2 kg/L
Dureza shore A após cura inicial	40/60
Dureza shore A após cura total	95
Variação da dureza - mais de 50 C	20/30 pontos
Temperatura máxima de trabalho	80 C
Temperatura mínima de trabalho	-25 C
Efeitos de raios solares	sem alteração
Efeito de ácidos fortes diluídos	nenhuma ocorrência
Efeito de ácidos fortes concentrados	resistência moderada
Efeito de álcalis	pouco atacado
Alongamento	10%
Tensão na ruptura	3.000 psi
Secagem da superfície a 25 C	3 a 4 horas
Resiliência	Máx 10 %
Ancoragem ao cimento	30kg/cm
Ancoragem à metais	28kg/cm
Resistência a óleos e graxas	excelente
Resistência aos solventes clorados	moderada/baixa
Resistência a combustíveis	excelente
Absorção de água por imersão (NBR 9778)	
	%
Pedaços de concreto	4,7 – 5,7
Pedaços de concreto aglomerado	0,2 – 0,3
Absorção de água por capilaridade (NBR 9779)	
	g de água/cm ²
Pedaços de concreto	0,63-0,64
Pedaços de concreto aglomerado	0,0
Penetração de água sob pressão de 0,7 Mpa (NBR 10787)	
	mm
Pedaços de concreto	10,0
Pedaços de concreto aglomerado	0,0
Desgaste por abrasão (L.A. Falcão Bauer – C79)	
	mm
500 m	
Pedaços de concreto	0,5
Pedaços de concreto aglomerado	0,6
1000 m	
Pedaços de concreto	0,9
Pedaços de concreto aglomerado	1,2
Toxicidade aguda DL50 via oral (Método Litchfield e Wilcoxon)	
	Atóxico (> 5g/Kg)
Irritação cutânea primária (Método Draize)	Não irritante
Irritação ocular (Método Draize e US Consumer Prod. Safety Com.)	Não irritante

Ficha Técnica Componente A

1. Descrição

- **Produto:** Isocianato di ou polifuncional. Contém mistura e 4,4'difenilmetano diisocianato.
- **Aspecto:** Líquido marrom escuro
- **Densidade:** 1,24 (aproximadamente)

2. Riscos

Fogo: Produto não inflamável.

Saúde: Produto irritante para pele e olhos. Pode causar irritação em contatos prolongados com a pele.

Meio Ambiente: Insolúvel em água, com a qual reage liberando CO₂. Produz resíduo inerte e não-biodegradável.

3. Em caso de acidente

Vazamento: Utilizar material absorvente e descarte de acordo com as Leis locais. Descontamine o local com solução contendo 0,5% de detergente e 5% de hidróxido de amônio (5-10% de carbonato de sódio pode ser utilizado.)

Fogo: Extinção com espuma, CO₂ e pó químico e água.

4. Envolvimento de pessoas

Em caso de ingestão e inalação, não provoque vômito, procurar orientação médica. Em contato com pele e olhos: Lavar com água e sabão neutro em abundância.

5. Informações ao médico

O produto não possui antídoto específico, proceder com tratamento sintomático. LD oral > 5.000 mg/Kg.

Ficha Técnica Componente B

1. Descrição

- **Produto:** Poliól para aglomerante, derivado de óleos vegetais. Pode possuir cargas minerais e pigmentos.
- **Aspecto:** Líquido colorido, com odor característico.
- **Densidade:** 1,0 (aproximadamente).

2. Riscos

Fogo: Produto não inflamável.

Saúde: Produto pouco irritante para pele e olhos. Pode causar irritação em contatos prolongados com a pele.

Meio Ambiente: Não causa efeitos adversos a longo prazo para o meio ambiente. Água residuais para incêndio não causa poluição. Solúvel em água, com resíduos biodegradáveis.

3. Em caso de acidente

Vazamento: Utilizar material absorvente e descarte de acordo com as Leis locais. O local pode ser limpo com água e detergente.

Fogo: Extinção com espuma, CO₂ e pó químico e água.

4. Envolvimento de pessoas

Em caso de ingestão e inalação não provoque vômito. Procurar orientação médica. Em contato com pele e olhos: Lavar com água e sabão neutro em abundância.

5. Informações ao médico

O produto não possui antídoto específico, proceder com tratamento sintomático. Pouco tóxico por ingestão.