

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

ZEUSA FRANCISCA SOUZA DA SILVA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE
SISAL E POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO VEGETAL**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2018

ZEUSA FRANCISCA SOUZA DA SILVA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE
SISAL E POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE VEGETAL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Área de Concentração: Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Mauro Nascimento

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Freitas Berti

CURITIBA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S586p Silva, Zeusa Francisca Souza da
2018 Processamento e caracterização de compósito de sisal
e poliuretano derivado de óleo vegetal / Zeusa Francisca
Souza da Silva.-- 2018.
80 f.: il.; 30 cm.

Texto em português, com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2018.

Bibliografia: p. 55-64.

1. Compósitos poliméricos. 2. Sisal (Fibra). 3.
Poliuretano. 4. Óleo de mamona. 5. Engenharia de materiais.
6. Engenharia mecânica - Dissertações. I. Nascimento,
Eduardo Mauro do, orient. II. Berti, Lucas Freitas, coorient.
III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, inst.
IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 620.1

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 319

A Dissertação de Mestrado intitulada: **Processamento e caracterização de compósito de sisal e poliuretano derivado de óleo de mamona**, defendida em sessão pública pela Candidata **Zeusa Francisca Souza da Silva**, no dia 28 de março de 2018, 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. Dr. Eduardo Mauro Nascimento - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Sérgio Luiz Henke - UFPR

Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi - UTFPR

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

AGRADECIMENTOS

A minha família em especial minha mãe por ser meu maior exemplo de determinação.

Ao meu noivo por todo carinho, paciência e companheirismo principalmente nas horas mais difíceis.

Ao Orientador Prof. Dr. Eduardo Mauro Nascimento e Coorientador Prof. Dr. Lucas Berti pelo incentivo, conversas e apoio ao trabalho.

Ao Prof. Paulo Bittencourt do Laboratório de Análises Térmicas da UTFPR campus Medianeira pela disponibilização dos equipamentos e auxílio na realização dos ensaios.

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas - LAMAQ em especial a técnica Rúbia Camila Ronqui Bottini, pela disponibilidade do equipamento e auxílio para realização dos ensaios.

Ao Laboratório de Polímeros e Compósitos - LAPOC campus Curitiba pela disponibilidade dos equipamentos e espaço físico, necessários para a realização dos experimentos, em especial ao aluno Lucas Gebauer.

A todos do PPGEM que de alguma forma contribuíram para o andamento deste trabalho.

Ao DAMEC pela infraestrutura e equipamentos disponibilizados.

À indústria Kehl por atender minha necessidade.

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

Aos amigos Ane Rovani, Carlos Farias, Valquiria Yurie, Yamid Nunez, Suellen Ferreira, Alex Cunha, Kassia Escher, Liza Lopes por tudo.

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

A todos que de certa forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Silva, S. F., Zeusa. **Processamento e Caracterização de Compósito de Fibras de Sisal e Poliuretano derivado de Óleo Vegetal**. 2018, 80f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

O uso de materiais poliméricos na indústria e em diversos setores tem como objetivo desenvolver materiais com características específicas que possam reduzir gastos e serem eficientes. Uma das desvantagens de materiais que são desenvolvidos e processados na indústria petroquímica principalmente, são os compósitos orgânicos voláteis (COV), que são derivados de fontes fósseis, causando danos ao meio ambiente e aos usuários que o manipulam. Uma alternativa é substituir esses materiais por componentes que não sejam prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Utilizando fibras naturais que não são tóxicas, de baixo custo e de fácil acesso, em específico a fibra de sisal e o poliuretano derivado do óleo de mamona, proporcionam características renováveis e não apresentam teores de solventes em sua composição química. Nesta pesquisa foram investigadas quais os melhores parâmetros de temperatura, tempo e pressão para desenvolver um compósito via compressão manual que seja biodegradável, renovável e livre de solventes. O compósito foi caracterizado pelos seguintes ensaios: flexão em 3 pontos, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, radiação UVA e UVC, densidade absorção e espessura. A condição que indicou o melhor valor em resistência mecânica para o preparo do compósito foi a amostra preparada em 70°C, 90 minutos e 4 MPa que apresentou uma tensão de flexão de $83,00 \pm 9,28$ MPa. As microanálises de MEV relevaram o comportamento dos corpos de prova após o ensaio de flexão. A boa adesão fibra/matriz contribuiu para uma resistência elevada de flexão.

Palavras-chave: Compósito. Fibras de sisal. Poliuretano. Condições de preparo.

ABSTRACT

Silva, S. F., Zeusa. **Processing and Characterization of Sisal Fiber Composite with Polyurethane derived from Vegetal Oil**. 2018, 80f. Master Dissertation – Post Graduation Program in Mechanical and Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2018.

The use of polymer materials in industry and in various sectors aims to develop material with specific characteristics that can reduce cost and be efficient. One of the disadvantages of materials that are developed and processed in the petrochemical industry are volatile organic compounds (VOC) that are derived from fossils and may cause damage to the environment and users who manipulate them. An alternative is to replace these materials with ones that are not harmful to human health and the environment. This research investigated the best temperature, time and pressure parameters to develop a biodegradable, renewable and solvent-free composite by manual compression. Using natural fibers, specifically the sisal fiber that are non-toxic, low cost and can be easily obtained and the polyurethane derived from castor oil, a resin that presents renewable characteristics and does not present solvents in its chemical composition. The composites were characterized by the following tests: three point bending, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, UVA and UVC radiation, absorption density and thickness. The condition that indicated the best value in mechanical strength for the preparation of the composite was the sample prepared at 70 °C, 90 minutes and 4 MPa. The sample presented a flexural tension of $83,00 \pm 9,28$ MPa. The SEM analyses revealed the behavior of the bending test. The good fiber/ matrix adhesion contributed to a high flexural strength.

Keywords: Composite. Sisal Fibers. Polyurethane. Conditions of preparation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de Materiais Compósitos	17
Figura 2 - Modelo de deformação da matriz com uma fibra envolvida sujeita a aplicação de tração.....	20
Figura 3 - Compósitos reforçados com: (a) fibras descontínuas unidirecionais, (b) fibras descontínuas aleatórias e (c) fibras contínuas unidirecionais.....	20
Figura 4 - Estrutura química da lignina	24
Figura 5 - Formação do grupo uretano pela reação entre os grupos isocianato e álcool.	26
Figura 6 - Reação da obtenção do pré-polímero de uretano, formando a partir de um polioliol e diisocianato.....	26
Figura 7 - Reação da obtenção do pré-polímero de uretano, formando a partir de um polioliol e diisocianato.....	27
Figura 8 - Estrutura do ácido ricinoleico.	28
Figura 9 - Constituição de uma Fibra Vegetal.....	31
Figura 10 - Estrutura química de alofanato e biureto.	25
Figura 11 - (a) Fibra de sisal em corda. (b) fibras de sisal cortadas e dispersas.....	28
Figura 12 - Fluxograma da caracterização e preparo das amostras.	29
Figura 13 - Placa do compósito de sisal e PU derivado do óleo de mamona.	30
Figura 14 - Molde de preparo dos compósitos.	30
Figura 15 - Corpo de prova para realização do ensaio de flexão do compósito de sisal e PU derivado do óleo de mamona.....	31
Figura 16 - Ilustração do corpo de prova para o ensaio de flexão em 3 pontos.	32
Figura 17 - (a) e (b) Micrografia do comprimento da fibra de sisal utilizada no preparo do compósito após a secagem em 50°C durante 24 horas. (c) e (d) Micrografia da largura da fibra de sisal dispersa.....	36
Figura 18 - (a) Micrografia da superfície da fibra de sisal in natura. (b) Micrografia da fibra de sisal in natura destacando suas imperfeições e formatos retangulares.....	37
Figura 19 - Curvas obtidas para análise termogravimétrica do sisal e do poliuretano.	38
Figura 20 - (a) Espectro de Infravermelho por FTIR da fibra dispersa de sisal (b) Espectro de Infravermelho por FTIR do poliuretano.	40
Figura 21 - (a) Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 60°C (b) Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 70 °C (c)	

Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 80 °C de acordo com o método.	41
Figura 22 - (a) e (b) Micrografia do compósito preparado de 70 °C 60 minutos e 4 MPa.	42
Figura 23 - (a) Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 60 °C (b) Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 70 °C (c) Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 80 °C de acordo com o método 2.	43
Figura 24 - (a) e (b) Espectro de infravermelho por FTIR dos compósitos preparados de acordo com o método 1, preparado com o polioliol misturados as fibras de sisal antes do pré-polímero (c) e (d) Espectro de infravermelho por FTIR dos compósitos preparado com o polioliol e pré- polímeros adicionados juntos.	44
Figura 25 - Espectro de Infravermelho por FTIR para o compósito 70°C, 90minutos e 4 MPa, sobreposto ao espectro do PU e da fibra dispersa de sisal. Fonte: Autoria Própria.	48
Figura 26 - (a) Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de 70°C, 90 minutos e 4 MPa, poliuretano e sisal (b) Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito 24 h e 4 MPa poliuretano e sisal.	49
Figura 27 - (a) e (b) Micrografia da fratura do compósito de fibras de sisal de 70°C, 90 minutos e 4 MPa em fratura criogênica.	51
Figura 28 - (a) e (b) Micrografia da fratura do compósito de fibras de sisal de 24h e 4 MPa.	52
Figura 29 - Curvas tensão versus deformação das amostras de (a) 60° C, 70 °C, 80 °C e Temperatura Ambiente.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo de propriedades mecânicas de compósitos com fibras e partículas encontrados na literatura.....	24
Tabela 2- Propriedades do poliuretano.....	27
Tabela 3- Características da fibra de sisal utilizada.	28
Tabela 4- Planejamento dos compósitos.	31
Tabela 5- Condições para análise termogravimétrica.....	34
Tabela 6- Valores médios obtidos do ensaio de flexão.	45
Tabela 7- Resultados obtidos do ensaio de densidade, absorção e inchamento em espessura.	46

LISTA DE SÍMBOLOS

l	Comprimento da fibra
l_c	Comprimento crítico da fibra
d	Diâmetro da fibra
σ_f^*	Limite de Resistência a Tração da Fibra
τ_c	Tensão de cisalhamento entre a Fibra e a Matriz
L	Distância entre apoios- Ensaio de Flexão
®	Marca Registrada
σ	Tensão aplicada na deformação do compósito
μm	Micrometro

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
SiC	Carboneto de Silício
ASTM	American Society for Testing and Materials
BCa	Bentonita cálcica
COV's	Componentes Orgânicos Voláteis
DAQUI	Departamento Acadêmico de Química
DEA	Dietanolamina
FC	Fibras de celulose
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
TA	Temperatura Ambiente
TEA	Trietanolamina
TGA	Análise Termogravimétrica (Termogravimetric Analysis)
PEKK	Poli(éter-cetona-cetona)
PU	Poliuretano
PTt	Pressão, Temperatura, tempo
PPR	Polipropileno Reciclado
PPV	Polipropileno Virgem
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NCO	Isocianato
NAOH	Hidróxido de Sódio
NaBH ₄	Borohidreto de Sódio
OH	Hidroxila
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1. DEFINIÇÃO DE COMPÓSITOS	17
3.2. COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS.....	19
3.3. INTERFACE FIBRA / MATRIZ	22
3.4. MATRIZES POLIMÉRICAS	24
3.5. MATRIZES DE POLIURETANO	25
3.5.1. Poliuretano derivado do óleo de mamona.....	27
3.5.2. Moldagem por Compressão	29
3.6. FIBRAS NATURAIS	30
3.6.1. Fibras de Sisal	33
3.6.2. Influência da temperatura, tempo e compactação mecânica.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. MATERIAIS	27
4.1.1. Poliuretano	27
4.1.2. Fibras de Sisal	27
4.2. PREPARO DO POLIURETANO.....	28
4.2.1. Pré-polímero e polioliol misturados separados	28
4.2.2. Pré-polímero e polioliol misturados juntos	29
4.2.3. Preparo dos compósitos.....	30
4.3. MÉTODOS	32

4.3.1. Flexão a 3 pontos	32
4.3.2. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	32
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	33
4.3.4. Determinação da Densidade do Compósito	33
4.3.5. Análise Térmica	33
4.3.6. Inchamento em Espessura e Absorção de Água	34
4.3.7. Caracterização Morfológica por fratura criogênica	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1. Caracterização dos Materiais	36
5.1.1. Fibras de sisal	36
5.1.2. Análise Térmica Sisal/ PU	37
5.1.3. Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho	39
5.2. Ensaio de Flexão	40
5.3. Densidade, Absorção e Inchamento em Espessura	46
5.4. Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho dos Compósitos	48
5.5. Análise Térmica dos Compósitos	49
5.6. Caracterização Morfológica por Fratura Criogênica	50
6. CONCLUSÕES	53
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	54
8. REFERÊNCIAS	55
ANEXO A	65
ANEXO B	66

1. INTRODUÇÃO

Compósitos poliméricos são formados a partir da combinação de dois ou mais componentes, formando um material com propriedades superiores aos componentes separadamente [1]. Desde a década de 60 foram introduzidos na indústria aeroespacial e ampliando para diversos outros setores. Com diferentes aplicações podem ser utilizados na indústria têxteis, moveleira, naval, construção civil, equipamentos eletrônicos, comerciais entre outros [2].

Em aplicações que requeiram o uso de materiais compósitos reforçados com fibras sintéticas que desempenhem funções estruturais, pavimentação rodoviária e apresentarem valores superiores de resistência mecânica comparadas as fibras vegetais [3], entretanto, materiais que são originados da indústria petroquímica são tóxicos, geram impactos ambientais, exigem um tempo de degradação prolongado e podem causar riscos à saúde dos usuários que os manipulam pois, apresentam solventes em sua composição química [4] e quando inalados em pequenas quantidades podem causar dores de cabeça, irritação aos olhos, náuseas e tonturas [5–7].

Uma alternativa para substituir materiais que causam danos à saúde humana e podem prejudicar o meio ambiente são os polímeros “verdes” constituídos a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis. Durante sua síntese, processamento ou decomposição produzem menor impacto ambiental quando comparados aos polímeros convencionais [8]. São materiais biodegradáveis e podem ser integrados à natureza novamente sem danos [9].

Para que isso aconteça é necessário utilizar-se de matérias de fontes renováveis como é o caso de fibras vegetais e adesivo derivados de óleos vegetais. As fibras vegetais, em específico a fibra de sisal e o poliuretano derivado do óleo de mamona, por serem de fácil acesso, baixo custo e apresentam propriedades mecânicas satisfatórias, são exemplos de materiais que não apresentam solventes e riscos à saúde [10]. Desta forma o processamento e a caracterização deste compósito poderá tornar-se uma nova opção de material para engenharia, com grande potencial de aplicação na indústria automotiva [11].

Uma das dificuldades no desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras vegetais e que não utilizam nenhum tipo de tratamento químico na fibra é a incompatibilidade entre a fibra/matriz em matrizes termoplásticas [12]. Entretanto, as fibras vegetais apresentam em sua superfície hidroxilas disponíveis para reação o que as tornam úteis em sistemas termorrígidos, tal como a poliuretano, onde o grupo hidroxila da fibra pode reagir com o grupo de isocianato do poliuretano

Outra condição a ser estudada é o processo de preparo de compósitos. Quando são preparados em temperatura ambiente podem demorar para cristalizar devido ao tempo de cura da matriz polimérica, por isso utilizou-se parâmetros como temperatura, pressão e tempo para melhorar o preparo e adquirir as mesmas ou propriedades superiores quando preparados sem o controle desses parâmetros.

O objetivo desta pesquisa foi desenvolver o compósito de sisal e poliuretano derivado do óleo de mamona, analisar as melhores condições de processamento, variando os parâmetros de temperatura, de tempo e de pressão de compactação. Após definidos os parâmetros será preparado outro compósito em temperatura ambiente utilizando o mesmo valor de pressão obtido como parâmetro. Os compósitos foram caracterizados por ensaio de flexão em 3 pontos, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, por análise termogravimétrica, por densidade, por absorção de água e inchamento em água e microscopia eletrônica de varredura.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa tem como objetivo geral avaliar os parâmetros de pressão, temperatura e tempo utilizando moldagem manual para o desenvolvimento de compósito de sisal e poliuretano derivado de óleo vegetal. O estudo se propõe analisar o comportamento mecânico, caracterizações morfológicas e térmicas do compósito desenvolvido.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o método de preparo de compósitos, considerando dois métodos e utilizando resistência mecânica como critério de seleção;
- Definir e avaliar as condições de processamento do compósito: pressão, temperatura e tempo (PTt);
- Avaliar a condição em PTt com temperatura ambiente;
- Avaliar o comportamento do compósito na condição do diagrama PTt e em temperatura ambiente e com absorção de água e inchamento;
- Analisar o comportamento térmico da fibra, poliuretano e dos compósitos produzidos;
- Analisar a interface fibra/matriz do compósito.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. DEFINIÇÃO DE COMPÓSITOS

Compósitos são definidos como a combinação física de dois ou mais materiais com propriedades, composições e estruturas distintas, formando um material que contém duas ou mais fases, sendo denominadas: matriz e reforço [1]. Estas devem apresentar características e propriedades que sejam superiores aos constituintes separados, podendo ser em relação ao comportamento mecânico, propriedades elétricas, redução de peso e características óticas [13].

A matriz possui como características principais: ser uma fase contínua (podendo ser metálica, cerâmica e polimérica) responsável pela junção do reforço; e responsável pela distribuição de esforços. Dentre as matrizes, as obtidas com materiais poliméricos são muito utilizadas por serem leves e de melhor processabilidade[14]. A função do reforço em matrizes poliméricas geralmente visa melhorar as propriedades mecânicas do polímero [15].

Entretanto, a segunda fase também pode ter função de preenchimento, como objetivo de reduzir custos nos materiais compósitos, sem grande influência em outras propriedades de interesse. De acordo com a classificação de compósitos, estes podem ser do tipo estrutural, reforçados por partículas ou fibras, conforme fluxograma apresentado na Figura 1.

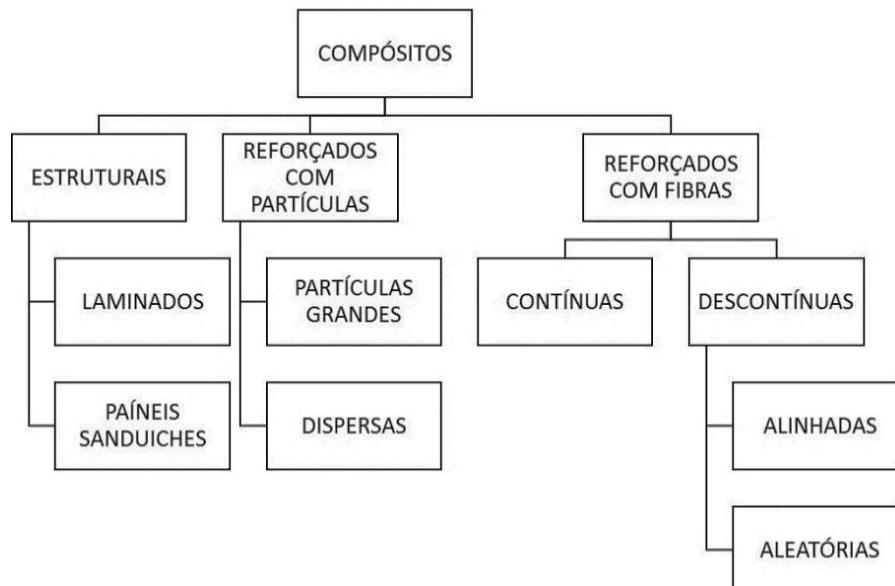


Figura 1 - Classificação de Materiais Compósitos **Fonte: Adaptado de [1]**

Os compósitos estruturais podem ainda ser subdivididos em painéis sanduíches ou painéis laminados. Desta forma, os compósitos denominados painéis sanduíches são formados por duas folhas separadas por um recheio (espumas rígidas, materiais inorgânicos e favos de

mel), enquanto que os compósitos laminados são várias camadas de folhas coladas em diferentes posições [1].

Os compósitos reforçados por particulados são subdivididos em compósitos reforçados por partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão. Como por exemplo, o compósito feito de matriz de alumínio com partículas de carboneto de silício (Al-SiC).

Compósitos reforçados por fibras, apresentam maior resistência do que os compósitos particulados, pois as fibras atuam como agentes de reforços mais eficientes quando comparadas com as partículas, as fibras apresentam razão de aspecto que constitui uma relação entre comprimento e diâmetro [16]. As fibras podem ainda serem sintéticas ou naturais, orientadas ou de orientação aleatória, curtas ou longas [17]. Estas são capazes de suportar esforços mecânicos maiores do que a matriz cooperando para que ocorra maiores transferências de tensões [18]. Quanto ao comprimento da fibra (l), existe uma relação entre este valor e um comprimento crítico (l_c)¹ que relaciona:

- $l = l_c$: não há área suficiente entre a fibra e a matriz, logo não acontece a transferência máxima de carga.
- $l < l_c$: pode ocorrer o rompimento da fibra, fazendo com que a esta seja arrancada da matriz [19].
- $l > l_c$: a transferência de esforços acontece de maneira eficiente ocorre o rompimento das fibras, fazendo com que o compósito aumente a resistência mecânica [16].

Alguns autores realizaram a caracterização do comprimento crítico das fibras utilizadas em suas pesquisas, como Polleto et al. [20] que investigou o comprimento da fibra de sisal com matriz de poliestireno. Os autores avaliaram os compósitos com diferentes comprimentos de fibras, sendo longas (19 mm) e curtas (0,595 mm) e quanto ao teor de fibras utilizados (10, 20, 30 e 40 %). Observaram que as propriedades mecânicas aumentaram com o teor de fibras e o comprimento da mesma. Os compósitos com fibras longas de sisal apresentaram resultados superior aos compósitos de fibras curtas.

Joseph et al [21] também analisou a influência das propriedades mecânicas de compósitos com matriz poliéster reforçados com sisal em função da quantidade mássica e dos tamanhos das fibras de sisal. Caracterizaram a resistência mecânica a tração, módulo de elasticidade e o alongamento do compósito durante a deformação. Nesta análise foi constatado

¹Comprimento adequado da fibra para exercer a função reforço na matriz.

que a resistência a tração aumentou linearmente com o aumento do teor de fibras. Além disso determinaram que o comprimento crítico para esses compósitos foi entre 35 e 45 mm.

Em outro estudo Martins et al [22], realizou a caracterização mecânica e térmica de compósitos policloreto de vinila reforçados com fibras de sisal. Várias caracterizações e ensaios foram realizados, dentre eles o comprimento da fibra de sisal (3, 6 ou 10 mm) para o compósito. O autor concluiu que o compósito produzido com 6 mm de comprimento apresentou desempenho superior em relação aos comprimentos de 3 e 10 mm e relatou que o comprimento de 10 mm pode ter promovido menor dispersão da fibra na matriz polimérica.

3.2. COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS

Quando se utiliza compósitos reforçados com fibras alguns parâmetros como resistência e o módulo de elasticidade são analisados em relação a densidade relativa do material. Segundo Callister [1] o comportamento mecânico de um compósito reforçado com fibras não depende somente do comprimento desta, mas de como a tensão será aplicada ao reforço pela matriz.

O comprimento crítico da fibra é necessário para que haja resistência e endurecimento do compósito. Este comprimento pode ser calculado de acordo com a Equação 1 [1] onde l_c é o comprimento crítico, σ_f^* limite de resistência à tração da fibra, d é o diâmetro da fibra e τ_c resistência de ligação entre a fibra e a matriz.

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2\tau_c} \quad (1)$$

Na Figura 2, encontra-se a ilustração de quando uma carga é aplicada no material e a ligação reforço-matriz cessa nos extremos da fibra, ocasionado em um modelo de deformação da matriz. As fibras podem ser longas ou curtas, contínuas ou descontínuas alinhadas ou dispersas, podendo ser exibidas de várias formas. Conforme ilustrado no esquema abaixo da Figura 3.

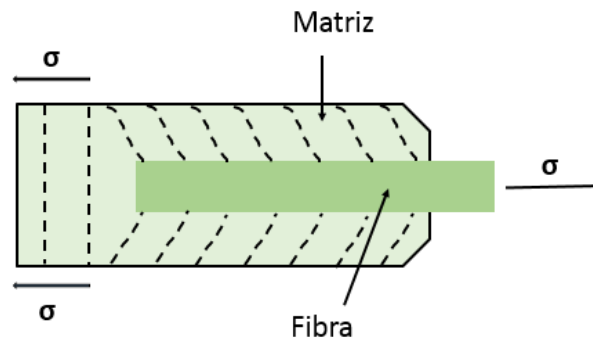


Figura 2 - Modelo de deformação da matriz com uma fibra envolvida sujeita a aplicação de tração. Fonte: Adaptado de [1]

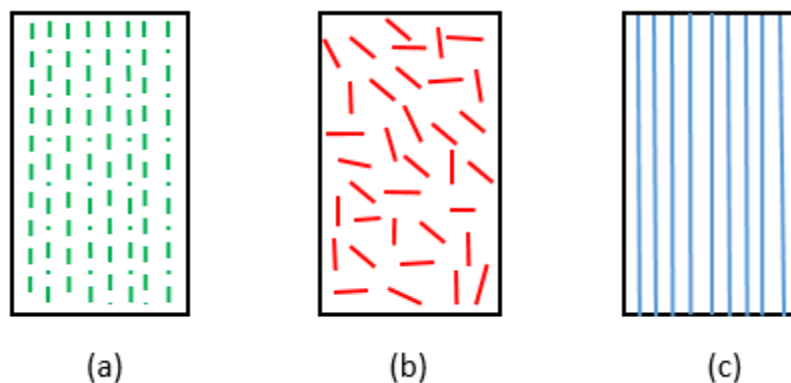


Figura 3 - Compósitos reforçados com: (a) fibras descontínuas unidirecionais, (b) fibras descontínuas aleatórias e (c) fibras contínuas unidirecionais. Fonte: Adaptado [1]

A resistência e outras propriedades dos compósitos é influenciado pelo arranjo e orientação das fibras em relação umas as outras. Além disso, a concentração e a distribuição destas tem um fator preponderante na resistência. Este é influenciado pela forma, distribuição, proporção e tamanho das fibras. Necessita-se uma distribuição volumétrica para que ocorra o preenchimento total entre as fibras evitando os menores índices de vazios possíveis no material [1].

Quando os materiais compósitos são reforçados com fibras contínuas, os resultados mecânicos são dependentes do comportamento tensão-deformação do reforço e da matriz, das frações volumétricas de ambos e a direção em que a tensão é aplicada [23]. Isso faz com que compósitos reforçados com fibras contínuas apresentem maior rigidez e resistência a tração em direção ao reforço.

Entretanto os compósitos reforçados com fibras descontínuas apresentam menor desempenho quando comparados as fibras contínuas. Isto pode ser explicado porque as extremidades das fibras são pontos de concentrações de tensões, o que faz com que aconteça tensões cisalhantes na interface. Porém, são fáceis de manuseio durante seu processamento e podem utilizadas de maneiras complexas [14].

A versatilidade de aplicações é uma característica de materiais compósitos, pois podem ser empregados em diversas áreas devido as propriedades químicas, mecânicas e físicas que podem ser resultadas pelas combinações de diferentes matrizes e reforços [24].

Com base na funcionalidade e aplicações desses materiais, alguns estudos relacionaram diferentes tipos de fibras naturais e diversas matrizes poliméricas. Fiorelle *et al.* [25] avaliaram a viabilidade da produção de painéis aglomerados utilizando bagaço de cana de açúcar com poliuretano derivado do óleo de mamona. Os autores definiram os comprimentos das fibras com 5 e 8 mm para o desenvolvimento do compósito. Constatou-se que o compósito de 8 mm de comprimento mostrou melhor adesão entre a fibra e a matriz, obtendo uma densidade de $1,0 \text{ g/cm}^3$ e propriedades mecânicas satisfatórias para manufatura dos painéis no setor da construção civil, moveleiro, comércio e indústria.

Neto et al [25], estudaram o compósito de poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado com tecido de juta. Foram utilizados bentonita cálcica (BCa) e bentonita sódica (BNa) na produção dos compósitos. Os autores notaram que quantidades menores de 5 % em peso de BNa e BCa não produziram modificações nas propriedades avaliadas de forma significativa em ambas as amostras. Notaram que as amostras com teores de fibra de 35 % em massa e BCa obtiveram valores maiores de módulo de elasticidade e resistência a tração (961,2 e 32,36) MPa respectivamente quando comparados com as amostras preparadas com o mesmo teor de fibra e BNa (814,3 e 25,04) MPa.

Simonassi et al [26], estudaram o compósito de matriz poliéster com fibras de rami. O reforço foi utilizado em proporções de 10, 20 e 30 % em volume. Os autores observaram um aumento de resistência à flexão e tração no compósito contendo 30% em volume de rami (212 ± 12 e 89 ± 9) MPa respectivamente quando comparados com as amostras com 0 % de rami (63 ± 7 e 53 ± 4 MPa respectivamente). Também observaram boa adesão na interface e que a fibra de rami serviu para dificultar a propagação de trincas.

Pires et al [26] investigou o efeito do tratamento alcalino no comportamento mecânico de fibras de juta em compósitos de matriz epóxi. Este observou que os compósitos com as fibras tratadas obtiveram valores superiores de propriedades mecânicas quando comparadas aos compósitos que não sofreram modificações químicas nas fibras e as amostras de resina sem reforço. Os compósitos com fibras sem modificações resultaram valores próximos de ruptura à da resina sem reforço, podendo ser uma opção viável para aplicações não estruturais como enchimento [26].

Marinho [27] desenvolveu e avaliou o compósito de poliuretano derivado do óleo de mamona com diferentes proporções em peso de 10, 15, e 20 % de partículas de bambu e PU. Constatou-se que com a adição de valores com proporções diversas de PU obteve-se resultados satisfatórios em propriedades físicas de densidade, teor de umidade, variação de volume, destacando-se na redução do índice de absorção de água. Observou-se também que à adição da PU gerou elevada dureza superficial para os compósitos.

Spadetti [28] avaliou as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de polipropileno reciclado (PPR) e virgem (PPV) com até 40 % em peso de fibras de celulose (FC). O autor observou que as amostras de PPR e PPV apresentaram resultados semelhantes entre si quanto suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. A adição de fibra (FC) nos compósitos PPR e PPV em 20 e 30 % em volume melhorou a resistência mecânica sendo os valores de módulo de elasticidade ($197,7 \pm 19$ e $322,7 \pm 32$) MPa e ($200,5 \pm 20$ e 284 ± 28) MPa respectivamente, garantindo uma boa adesão entre a interface fibra matriz.

3.3. INTERFACE FIBRA / MATRIZ

A adesão entre uma fibra e uma matriz polimérica em um compósito é muito importante para que se obtenha elevada resistência mecânica, visto que o esforço externo aplicado sobre a matriz polimérica deverá ser transmitido e distribuído para o reforço (fibras)[14]. Quando no processamento do compósito houver uma falha na adesão entre as fases envolvidas na interface haverá uma tendência de diminuir a resistência mecânica do material [14].

A interface fibra/matriz apresentará uma adesão satisfatória dependendo na prática de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface e das forças coesivas (adesividade) nesta região. Estes dois fatores são reciprocamente dependentes pois, é necessário que haja suficiente área de contato entre os componentes para que se tenha uma adesividade entre as fases. A molhabilidade de uma superfície depende da energia superficial e da área superficial de contato [14].

Existem alguns mecanismos que podem ser aplicados de forma a melhorar a adesão entre as fases, dentre eles destacam-se:

- Absorção e molhamento: neste mecanismo ocorre o molhamento da fibra por meio do polímero. É necessário que a superfície da fibra não contenha água [15];
- Ligação química: é o mecanismo mais eficiente de adesão entre compósitos. É realizada por aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga. Por sua dupla funcionalidade cria-se uma junção entre a fibra e a matriz [15].

- Interdifusão: As condições de solubilidade devem ser próximos dos constituintes (matriz e fibra) para que ocorra uma ligação entre as duas superfícies por difusão de moléculas de uma fase na outra [29].
- Atração eletrostática: a resistência de interface depende da densidade de cargas elétricas. As superfícies devem apresentar cargas elétricas opostas. [30].
- Adesão mecânica: neste método o polímero realiza o preenchimento total da superfície da fibra, não deixando que contenha vazios [31].

De qualquer maneira, para haver uma boa adesão entre os materiais é necessário que haja afinidade química entre as fases que compõem os componentes da fibra de reforço e da matriz polimérica pois, quanto maior for a adesão, melhor será a transferência de tensão aplicada ao compósito e melhores serão as propriedades mecânicas do mesmo [32].

Dentre os tratamentos químicos ou físicos mais utilizados nas superfícies das fibras orgânicas em matrizes poliméricas, podem ser citados banhos com agentes de acoplamentos ou tratamento alcalino [12]. Nestes métodos, a hemicelulose, celulose e a lignina são extraídas das fibras orgânicas, o que gera mudanças morfológicas superficiais e dos grupos reacionais da fibra o que pode não ocasionar a interação com a matriz polimérica [33].

A maior dificuldade de obter compósitos utilizando materiais de fontes renováveis é a adesão entre a interface fibra/matriz. A maioria das fibras são de natureza polar e hidrofílicas e a matriz polimérica apolar e hidrofóbica, fazendo com que gere baixa adesão e possíveis concentração de ambos no compósito. A falta de adesão irá diminuir a resistência mecânica do compósito, visto que a matriz polimérica não poderá distribuir a tensão da fase contínua para as fibras que deveriam atuar como reforço [34].

A solução encontrada para melhorar a adesão interface matriz/fibra é o uso de fibras naturais sem tratamento químico e sem adição de aditivos de acoplamentos [35]. Uma vez que, os isocianatos (NCO) presentes no poliuretano reagirá com a hidroxila (OH) presentes na fibra, podendo reagir com a hemicelulose, celulose e a lignina [36]. De modo que, a lignina conforme a Figura 4 apresenta em sua estrutura grupos alifáticos e aromáticos. Também estão presentes anéis que podem ser ligados com diferentes ligações [36,37]. Os grupos funcionais de hidroxila, carbonila entre outros grupos presentes nesta macromolécula que podem atuar como ligações químicas entre a fibra e a matriz, gerando adesão entre as fases e ocasionado um melhor desempenho nas propriedades do material [38].

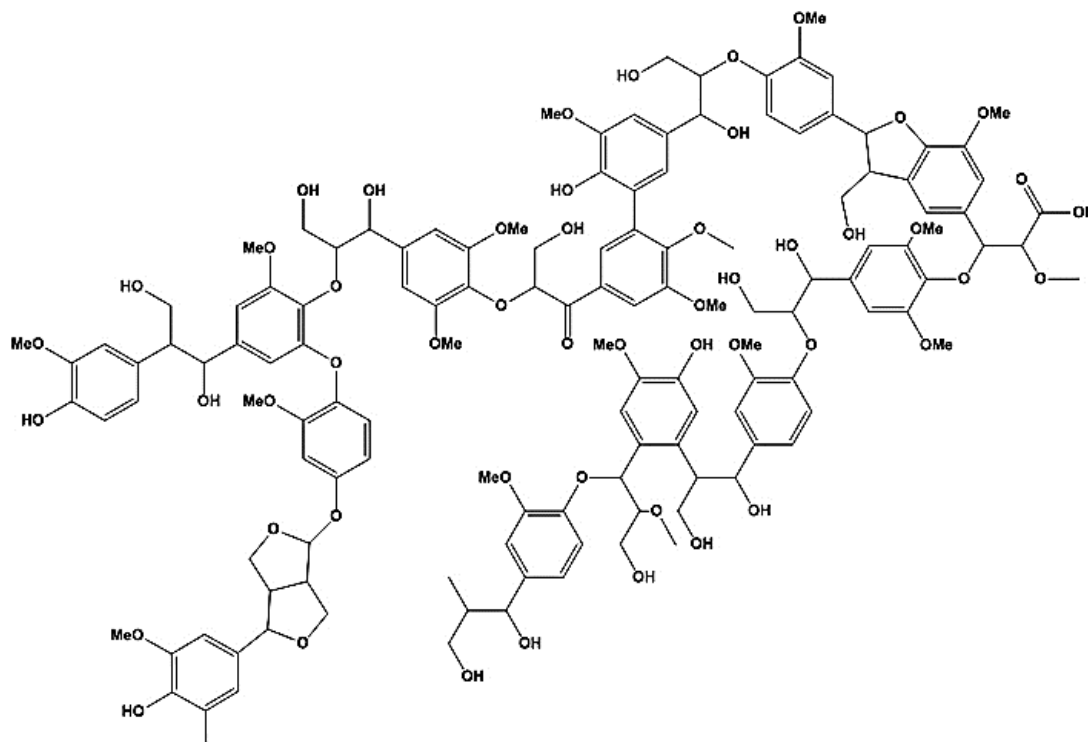


Figura 4 - Estrutura química da lignina

Fonte: Adaptado de [37]

3.4. MATRIZES POLIMÉRICAS

De acordo com Canevalloro [39], polímeros são macromoléculas que são formadas pela repetição regular de pequenas unidades químicas denominadas “*meros*”, unidas por ligações internas, covalentes ao longo da cadeia polimérica. A palavra polímero se origina do grego poli (muitos) e *meros* (repetições).

Os polímeros podem ser classificados devido a sua origem (natural ou sintético), sua estrutura molecular (lineares, ramificados e ligações cruzadas), tal como seu comportamento mecânico (elastômero, plástico ou fibra) e comportamento térmico (termoplástico e termorrígido) [40].

Quanto ao comportamento mecânico de polímeros temos os denominados elastômeros que se deformam elasticamente, porém se tornam reversíveis, como a borracha. Os denominados plásticos apresentam um comportamento plástico, resultando em uma fratura dúctil [39]. E as fibras, resultam em uma deformação frágil e caracterizam-se devido a razão entre o seu comprimento e o seu diâmetro [40].

Em seus comportamentos térmicos, os polímeros são denominados termoplásticos, fundem-se quando aquecidos e solidificam-se quando resfriados, são maleáveis e o processo é

reversível. Os termorrígidos, têm estrutura reticulada, com ligações cruzadas tornando-se infusíveis insolúveis [41], como a resina epóxi, fenólica, poliéster e o poliuretano.

Matrizes poliméricas podem ser obtidas tanto de derivados de indústria petroquímica ou de fontes renováveis. Entretanto, quando são de origens fósseis causam danos ao meio ambiente e aos usuários que os manipulam pois apresentam solventes em sua estrutura química [2].

A maioria dos polímeros utilizam em sua composição química componentes orgânicos voláteis (COV's) que são a maioria dos solventes e combustíveis em geral [42]. A agência Nacional do Petróleo (ANP) [43], resolução n° 24 de 6 de setembro de 2006, define solvente sendo:

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 [43].

Por serem voláteis os solventes são emitidos de forma direta (processos de tratamentos, manufatura) ou indiretamente (atmosfera). São tóxicos e a quantidade de uso é regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [44]. Na Resolução 400, n° 170 de 2000 estão definidos os parâmetros para a qualidade do ar internos em ambientes que utilizam climatização artificial. Orienta-se a substituição de produtos que possuem COV e formaldeídos em sua composição química.

Estes podem causar danos à saúde como irritações nos olhos, dores de cabeça, fadiga, náuseas, perdas auditivas [5–7] e serem prejudiciais ao meio ambiente, já que são substâncias voláteis que evaporam em temperatura ambiente e além disso apresentam propriedades cancerígenas e mutagênicas [45]. O tolueno, xileno, benzeno e formaldeídos são exemplos de solventes que podem causar tais danos até mesmo o desenvolvimento de células cancerígenas [46,47].

3.5. MATRIZES DE POLIURETANO

A escolha da matriz polimérica é fundamental para o compósito polimérico reforçado com fibras naturais. Dentre as possibilidades (soja, milho, girassol, canola)[48–50] encontram-se as matrizes obtidas a partir do poliuretano derivado de fontes naturais.

O poliuretano foi desenvolvido por Otto Bayer em 1937, com a finalidade de diversas aplicações comerciais como isolante térmico, implantes ósseos, diversos painéis, absorção

sonora e adesivos [51]. O termo poliuretano, também conhecido por (PU), pode ser obtido através de combinações entre diferentes tipos de aditivos [51] isocianatos e polióis [4].

Nota-se que uma das reações elementares principal nas sínteses dos poliuretanos, resulta em um processo de poliadição² entre um grupo (N=C=O) com um grupo que contenha uma função OH, formando o grupo uretano, conforme esquema apresentado na Figura 5.

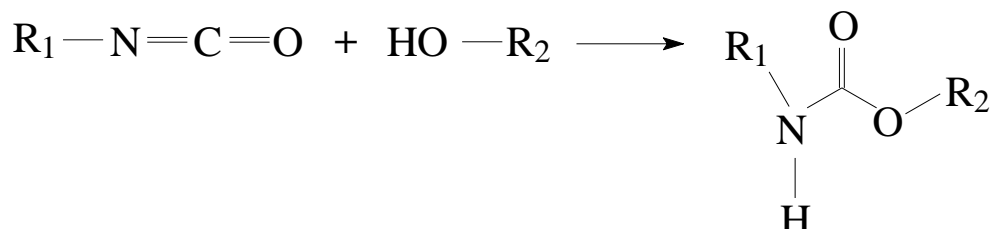


Figura 5 - Formação do grupo uretano pela reação entre os grupos isocianato e álcool. **Fonte: Adaptado de [4].**

A síntese do poliuretano pode ser obtida por dois métodos: o primeiro método denominado de *one shot* ou uma etapa consiste em misturar todos os compostos: isocianato, polioliol, extensores de cadeia e aditivos em uma única etapa. Entretanto, nesse processo o isocianato poderá reagir com quaisquer elementos do sistema [4]. Já o segundo método, o poliuretano é formado em duas etapas. A primeira consiste em uma pré-polimerização de um diisocianato com um polioliol formando um pré-polímero, que possui baixas concentrações de NCO como mostra a Figura 6.

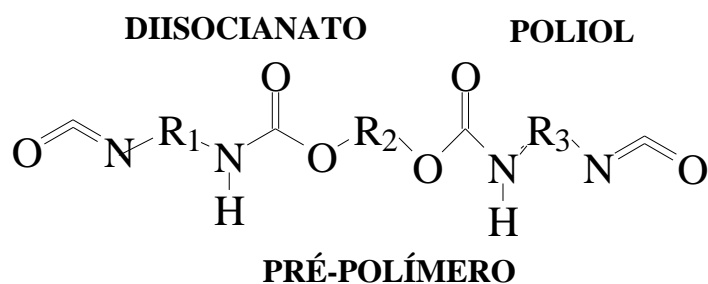


Figura 6 - Reação da obtenção do pré-polímero de uretano, formando a partir de um polioliol e diisocianato. **Fonte: Adaptado de [52].**

Na segunda etapa, para o fim da reação adiciona-se um extensor de cadeia para equilibrar a reação química, com o excesso do isocianato, fazendo com que a massa molecular aumente. O isocianato livre reage com o extensor de cadeia terminando a polimerização³, como ilustrado na Figura 7.

² Ou polimerização por adição termo utilizado para a formação de polímeros. Caracterizam-se por formarem uma macromolécula linear e se forma em três estágios, iniciação, propagação e terminação.

³ Reação que ocorre entre um ou mais monômeros para a formação da cadeia polimérica por unidades repetidas.

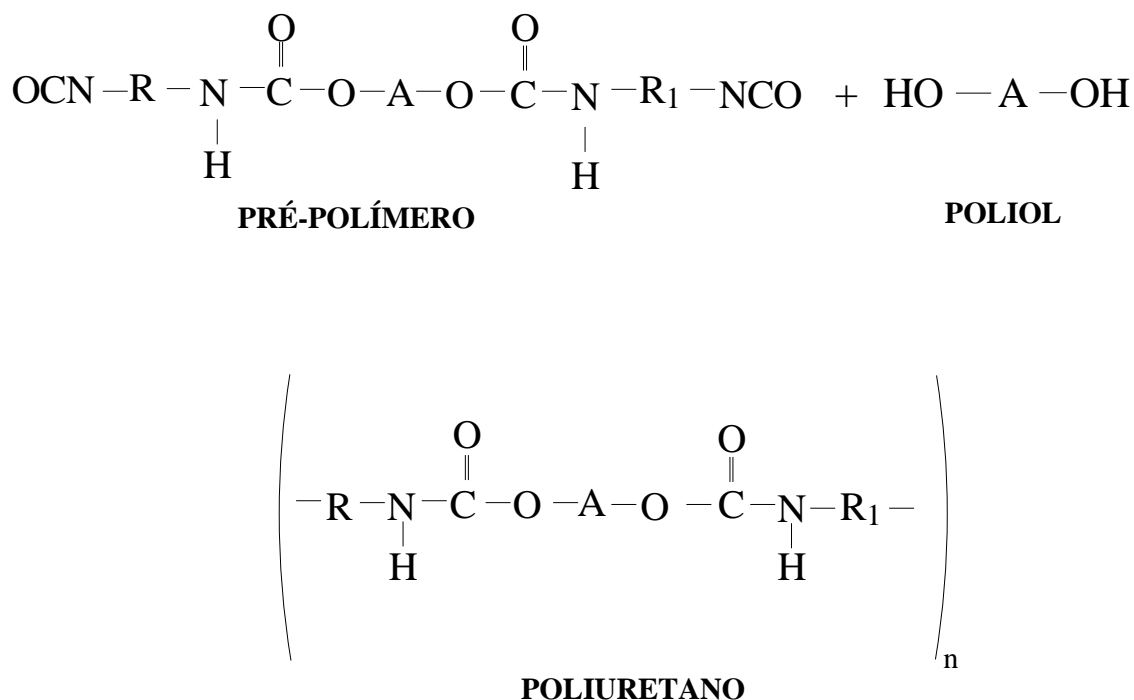


Figura 7 - Reação da obtenção do pré-polímero de uretano, formando a partir de um polioliol e diisocianato. **Fonte:** Adaptado de [53]

Diferentes polióis podem ser utilizados no processo de síntese. Podendo ser polióis sintéticos, tais como, poliésteres, poliéteres e polibutadieno, policarbonatos [4] ou polióis a base de óleos naturais como o de soja, canola, amido de batata, milho, girassol e mamona [48–50]. Os poliuretanos baseados em polióis naturais não causam danos ambientais, apresentam baixo custo e são de origens renováveis.

3.5.1. Poliuretano derivado do óleo de mamona

Considerado um polioliol poliéster natural, o óleo de mamona, é formado por aproximadamente 90% de ácido ricinoléico. Este ácido é oriundo da extração da planta *Ricinus Communis* e é composto por 18 carbonos, contendo carbonila no 1° carbono, instauração 9° e hidroxila no 12° carbono conforme mostra a Figura 8 [54].

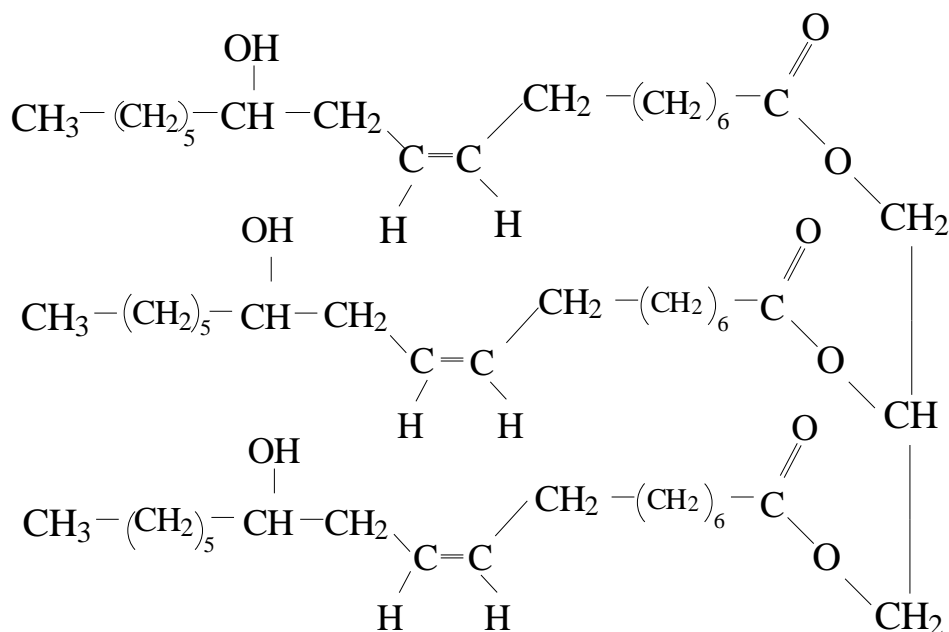


Figura 8 - Estrutura do ácido ricinoleico. Fonte: Adaptado de [54].

A composição do poliuretano derivado do óleo de mamona possui na sua estrutura ácidos graxos oriundos de óleos vegetais, o que o torna capaz de sofrer ações metabólicas de microrganismos. Outras características desta matriz estão em: não apresentar solvente em sua composição, é biodegradável e derivado de fonte renovável, pode ser preparado em temperatura ambiente, resistente ao calor e a água [55]. A versatilidade deste material permite que o mesmo possa ser utilizado em implantes de ósseos, adesivos, revestimentos internos para caminhões, absorção sonora, isolantes térmicos, podem ser utilizados em diferentes tipos de painéis (aglomerados, estruturais e compensados) entre outras aplicações [10].

Lopes [56] estudou o desenvolvimento e a caracterização de poliuretanas preparadas a partir de óleos de linhaça e maracujá, com o objetivo de obter espumas com propriedades biodegradáveis e diversificadas. A autora observou na análise microscópica que as PU's apresentaram porosidades mais definidas e homogeneidade, sendo polióis promissores para síntese de PU's.

Já Cardoso [57] pesquisou sobre o preparo de poliuretanas com origem em óleo de mamona e dietanolamina analisando sua aplicação em circuitos eletrônicos. Foram obtidos dois tipos de poliuretanas, sendo uma a partir de dietanolamina DEA (tipo D) e a outra por trietanolamina TEA (tipo T). O autor concluiu que os polióis podem ser obtidos por meio de reações de esterificação entre o óleo de mamona e etanolaminas, mesmo sem o uso de catalisador a partir de 120 °C. Na análise reológica, foram observados que polióis do tipo D, produziram poliuretanas com propriedades mecânicas e dureza superiores aos do tipo T. A

mistura de DEA resultou também em boas propriedades elétricas, enquanto o tipo T apresentou constante dielétrica de 3,0 não notando alterações significativas. Concluindo a viabilidade do uso de poliuretano em componentes eletroeletrônicos

Cangemi [55] estudou a biodegradação da espuma de poliuretano derivado do óleo de mamona na interação com microrganismos de agentes biológicos que degradam gorduras. O autor concluiu que a espuma de poliuretano apresentou características biodegradáveis, por ser de origem vegetal.

Kloss [58] analisou a síntese e caracterizou a biodegradação de poliuretanos de origem (ϵ - caprolactona) diol, usando o fungo *Pleurotus sajor-caju*. A autora observou que todas as amostras sofreram parcialmente biodegradação, já que resultaram em perda de massa e sofreram alterações consideráveis na superfície. Notou-se também que poliuretanos com 1,4-butanodiol degradaram menos dos que os reticulados. E a amostra que mais se biodegradou foi a de poliuretano com sacarose com 31% de teor de segmento livre.

3.5.2. Moldagem por Compressão

De acordo com Arno Blass [59] a moldagem por compressão é feita por prensas hidráulicas, sendo este processo o mais adequado para termorrígidos. A moldagem por compressão pode ser:

- Manual: onde não se utiliza nenhum tipo de automatização e consiste na intervenção humana para a compressão e a descompressão. Neste processo é importante destacar qual a pressão que será exercida para que o preenchimento do molde ocorra e comprimir o material para que não resulte porosidade.
- Semiautomática: a abertura e a extração do material podem ser controladas pela prensa hidráulica. Restando apenas para o operador acionar válvulas, retirar o material moldado e realizar a limpeza.
- Automática: visa reduzir custo com mão de obra e regularizar todo o ciclo de moldagem.

A técnica de moldagem por compressão é comumente utilizada para termorrígidos, este método permite maior volume de produção, qualidade de superfície do compósito e o uso das fibras com diversas formas, porque não danifica as fibras durante o processamento [52].

Prasad [60] utilizou retalhamento e moldagem manual no desenvolvimento do compósito de poliéster e jowar com pressão de 0,05 MPa sobre o molde por 24 horas. Após cura dos compósitos foi feita em 70 °C por 2 horas após a remoção do molde.

Barros [61], fez-se o uso de moldagem por compressão por 24 horas no preparo dos compósitos híbridos de vidro e sisal. Após a moldagem os laminados foram curados em estufa por 60 °C por 48 horas. Concluiu que a condição de processamento para o preparo do compósito foi satisfatória.

Paiva [62] estudou o compósito de matriz fenólica com fibras vegetais. Os parâmetros utilizados para a compressão do compósito fenólico/ fibras de bagaço foram 90 minutos sob pressão de 50 kgf/cm² e os compósitos de lignina-fenol com fibras de bagaço 120 min por 50 kgf/cm², ambos em 125 °C.

Já Mazur [62] empregou moldagem por compressão a quente em compósitos de fibra de carbono/ Poli(éter-cetona-cetona)PEKK. Para a pré compactação foi utilizado pressão de 1,3 MPa e em seguida o sistema foi aquecido a 30 °C. (temperatura de amolecimento da matriz) dando início a consolidação e permanecendo nesta primeira etapa por 25 minutos. A segunda etapa, a pressão foi elevada para 6 MPa em 30 °C por 1 hora. E por último resultou no resfriamento natural do sistema ainda sob pressão de 6 MPa.

3.6. FIBRAS NATURAIS

As fibras naturais são compostas por células alongadas e entrelaçadas. Este entrelaçamento é o que permite estudar e avaliar algumas propriedades e características como alongamento de ruptura, densidade, tensão e módulo [63]. As fibras naturais podem ter origens animal (obtida da secreção de alguns insetos como é o caso da seda), mineral (rochas e silicato) e vegetais [13]. Esta última, pode ser dividida em: fibras de casca (ex: juta (*Corchorus capsularis*), rami (*Boehmeria nivea*), cânhamo (*Cannabis ruderalis*) Kenaf (*Hibiscus cannabinus*), fibras de folhas (abacaxi (*Ananas comosus*), sisal (*Agave sisalana*)), fibra de frutos (fibra de coco (*Cocos nucífera*)) e fibras de talos (bambu (*Bambusoideae*), arroz (*Oryza sativa*) e trigo (*Triticum aestivum*)) [64]. As fibras vegetais são formadas por cinco constituintes básicos: celulose, hemicelulose, pectina, lignina e extrativos, conforme mostra a Figura 9.

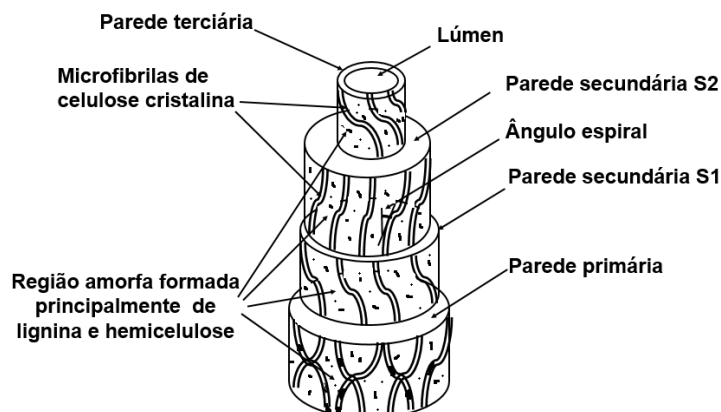


Figura 9 - Constituição de uma Fibra Vegetal. **Fonte:** Adaptado de [65].

A celulose é um polissacarídeo, composto por carbono, oxigênio, e hidrogênio e apresenta fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$. A celulose é o componente mais importante das fibras, pois compõe a base estrutural da parede celular da fibra vegetal e é responsável por sua resistência mecânica, devido principalmente ao seu alto grau de polimerização e cristalinidade [66].

A hemicelulose é um polissacarídeo formado pela polimerização de vários açúcares, incluindo xilose, glucose, galactose, arabinose e manose [64]. Estes açúcares formam diversas estruturas poliméricas que podem se combinar com a porção de celulose ou com a lignina, dependendo do tipo da planta. Esse componente fornece elasticidade e a flexibilidade a estrutura da planta [67]. A pectina é um polissacarídeo, abundante em ácido galacturônico e possui função aglutinante das fibras [68].

A lignina é formada por constituintes aromáticos e alifáticos que se juntam e formam a parede celular. A lignina possui como funcionalidade sustentar a rigidez da parede celular, protegendo-a de danos químicos e físicos [69]. A taxa de concentração de lignina pode influenciar nas propriedades mecânicas, na morfologia, na flexibilidade, na taxa de hidrólise e na estrutura das fibras vegetais [70].

Por fim, os extrativos (constituem 3% - 10%) são compostos orgânicos que não fazem parte da parede celular. São responsáveis pelas características nas plantas como: a resistência natural à degradação, cor, sabor e cheiro [66]. Os extrativos possuem facilidade de serem extraídos com o uso de água, solventes voláteis a vapor ou solventes orgânicos.

Em relação as propriedades, as fibras naturais apresentam características inferiores quando comparadas com fibras sintéticas, pois alguns fatores podem alterar as propriedades das fibras sendo eles: o clima, umidade, características do solo, processamento limitado em baixas temperaturas (200 °C) e a idade das fibras [71].

Apesar disto, quando comparadas com fibras sintéticas, as fibras naturais podem ser utilizadas como reforços em matrizes poliméricas quando não exijam uma resistência tão elevada [72]. Devido a este fator e a outros como biodegradabilidade, material de fonte renovável, baixo custo, atoxidade vários estudos estão sendo realizados utilizando fibras naturais, com o objetivo de produzir compósitos mais ecologicamente corretos.

Leão [73] estudou sobre tratamentos superficiais em fibras de coco para aplicações de materiais compósitos utilizando matriz de polipropileno. Nas modificações químicas estudadas houve a redução dos constituintes (lignina e hemicelulose), além de modificações na coloração das fibras e redução de impurezas, resultando em melhor adesão entre a matriz e a fibra.

Prasad [60] investigou as propriedades mecânicas dos compósitos de poliéster, reforçados com fibras de jowar, sisal e bambu. O material foi preparado por retalhamento e processo manual, utilizando 40% de fração volumétrica das fibras. Neste estudo, as fibras de sisal e bambu foram utilizadas para comparar as propriedades mecânicas.

O autor verificou que as fibras de jowar apresentaram resistência à tração de 302 MPa, módulo de elasticidade de 6,99 GPa e densidade de 922 kg/m³. Comparando com as demais fibras, ele notou a fibra de jowar apresentou resistência a flexão e módulo de elasticidade (134 MPa – 7,87 GPa) superiores as fibras de sisal (99,5 MPa – 2,49 GPa) e bambu (128,5MPa - 3,7 GPa). O autor concluiu que as fibras de jowar apresentam propriedades superiores às fibras de sisal e bambu.

Barbosa [74] estudou as propriedades mecânicas, térmicas e as características morfológicas da fibra de buriti (extraídas do pecíolo), e de compósitos com resina epóxi e poliéster, utilizando a fibra de buriti. Dentre as várias caracterizações e ensaios, observou-se que quanto menor forem os valores de diâmetros das fibras, obtém-se valores de densidade, módulo de elasticidade e a resistência a tração superiores. Ele também avaliou na irradiação gama do compósito, observando a decomposição da celulose, tornando-as menos resistentes. No ensaio de impacto, as fibras apresentaram energia de 20 a 30% superiores há outras fibras vegetais.

Já Tomczak [75] direcionou sua pesquisa nas propriedades químicas físicas, térmicas e mecânicas da fibra de curauá, em especial, avaliando a influência do diâmetro e do comprimento da fibra. O autor notou que aumentando o diâmetro da fibra de curauá de 26 para 64 µm reduziu-se o valor da resistência na tração da fibra foi de 310 a 87 MPa e o módulo de elasticidade de 96 para 34 MPa e sem alteração na deformação entre 4,40 - 4,94%. Em relação ao comprimento da fibra ao aumentar de 5 e 25 mm verificou-se que há redução de resistência a tração de 223 para 173 MPa e um aumento no módulo de elasticidade de 26,6 para 51,8 GPa.

Na análise de FTIR, foram observadas características estruturais, como o alongamento de cadeias das ligações O-H e C-H dos componentes químicos desta fibra, assim como a UV-visível resultou em absorções de UV da lignina e a presença de alguns ácidos. Na análise térmica foi possível ver a degradação dos componentes da fibra (hemicelulose, lignina e celulose) em atmosfera de nitrogênio enquanto na atmosfera de oxigênio os componentes não foram identificados devido a sobreposição de reações entre 320-350 °C [75].

Em outra pesquisa, Tomczak [76] caracterizou as fibras de coco e curauá, sendo as propriedades mecânicas determinadas de acordo com a influência do diâmetro das fibras. Concluiu-se que as fibras de coco resultaram em valores inferiores de resistência mecânica comparadas as fibras de curauá, apresentaram um aumento na tensão de ruptura (128,7 MPa a 155,4 MPa) enquanto que o módulo de elasticidade e deformação na ruptura não variaram. Entretanto, as fibras de curauá obtiveram um aumento na tensão de ruptura de (1.784,6 para 2.174,7 MPa).

Na análise microscópica as fibras de curauá apresentaram fratura frágil enquanto as fibras de coco, fratura dúctil, considerando que em ambas a velocidade não influenciou o modo de fratura. O autor também verificou que a água contida nas fibras apresentou função plastificante. E que eliminando a água da estrutura das fibras ocasiona em um aumento do módulo de armazenamento. Por fim, a combinação da fibra de curauá (que apresentou resistência mecânica superior) com a fibra de coco (que garante tenacidade) são alternativas promissoras para a produção de materiais compósitos [76].

3.6.1. Fibras de Sisal

A fibra de sisal, também classificada como *Agave sisalana* é nativa da Península de Yucatan, no México. O cultivo do sisal é adaptado em regiões semiáridas, capazes de suportarem secas e temperaturas elevadas. [77]

No Brasil, o maior produtor é a Bahia responsável por 80% de sua produção. O cultivo de sisal torna-se para a população da região uma forma de desenvolvimento social e econômico, por meio de atividade ecologicamente correta, com benefícios de qualidade de vida da população local [78].

O sisal é uma planta que apresenta sistema radicular fibroso⁴ em formato de tubo. Sua estabilidade térmica é limitada assim como diversas fibras vegetais, sendo vulneráveis a reações que causam degradações quando expostas em altas temperaturas [63]. Suas fibras são extraídas de folhas rígidas, lisas e verdes com cerca de 10 cm de largura e 150 cm de comprimento podendo atingir até 12 m de altura [79].

A fibra lignocelulósica, apresenta diversas características com interessantes propriedades mecânicas, baixo custo, provenientes de matérias-primas renováveis, biodegradável, baixa densidade e atóxica [80]. Pode-se classificar o sisal no grupo das fibras estruturais, pois resultam em rigidez, e permite sustentação às folhas[14].

Em média, a composição da fibra de sisal é formada por até 8 % de lignina, 78 % de celulose, 10% de hemicelulose, e extrativos. Entretanto, estes valores estão relacionados com a idade da planta, o tipo de cultivo, solo entre outros fatores [81]. Seu teor de cinzas apresenta-se na faixa de 3 a 3,5 % em sua composição e possui densidade das fibras em torno de 1260 g/cm³ [82].

Quando a fibra de sisal é industrializada, ela é transformada em cordas, barbantes, vassouras, além de outras aplicações no artesanato. No setor automotivo por exemplo, pode ser utilizada para substituir produtos não renováveis e podem ser usados em revestimentos internos de cabine, encostos de banco, tetos e para-choques [83].

Além dessas aplicações, podem ser citadas também o uso na indústria de móveis, de polpa para papel, de geotêxteis, construção civil, no desenvolvimento de filtros, papel dielétricos entre outros produtos [84].

A fibra de sisal pode ser utilizada de diferentes formas, quando combinadas com materiais poliméricos. Fibras de sisal, têm sido usadas no setor da construção civil como estudou Izquierdo [85] que avaliou blocos de concreto oco reforçados com fibras de sisal para aplicação estrutural.

O autor concluiu que a fibra de sisal aumentou a ductilidade dos blocos quando ligadas as laterais de falha e que resistem à perda de continuidade do material. No entanto, observou-se que combinação de fibras de sisal em blocos de concreto não melhorou as propriedades mecânicas (resistência a compressão e módulo elástico), sendo ainda necessários testes de durabilidade de elementos estruturais para blocos de concreto e fibras de sisal.

⁴ Característica de ser fibroso, fasciculado (folhas ou raízes reunidas em feixes). Surgido da base do pseudocaule (roseta)[81].

Spinacé et al [86] estudou a substituição de fibras de vidro por fibras de sisal e curauá em compósitos de poliolefinas. Na pesquisa foram comparadas as propriedades de polietileno de alta densidade em massa com fibras curtas de sisal ou curauá com e sem adição de agentes de acoplagem. O autor concluiu que em ensaio de impacto não houve diferenças quanto aos compósitos reforçados com sisal e curauá.

Porém, os compósitos de polietileno de alta densidade e polipropileno reforçados com fibras de curauá apresentam resultados superiores na resistência à flexão e tração, constatando que as fibras de sisal, por sua fragilidade, se quebram desde o processo de moagem o que altera significativamente a eficiência no compósito.

Santos et al [87] pesquisou sobre o uso de agregado miúdo reciclado em matrizes cimentícias para compósitos reforçados com fibras de sisal. Foram produzidos e avaliados quanto a resistência mecânica (compressão axial e tração por compressão diametral), compósitos com 4 e 6% de fibras de sisal e 40 mm de comprimentos. O autor conclui que é viável o uso de fibras de sisal com 4 e 6%, em matriz reciclada para o desenvolvimento de compósitos, visto que o menor valor obtido para compressão foi de 15 MPa.

Silva [88] estudou as propriedades mecânicas do compósito de poliuretano derivado do óleo de mamona e fibras de sisal curtas distribuídas aleatoriamente. Foram utilizadas fibras de sisal com 10 % de hidróxido de sódio e fibras sem tratamento químico. A autora notou que nas propriedades mecânicas foram superiores nos compósitos com fibras de sisal tratadas comparados aos compósitos sem tratamento. Na morfologia da fibra, também foi observado que as fibras de sisal que receberam o tratamento, obtiveram melhor aderência entre a fibra/matriz sem causar danos a estrutura da fibra.

Barros [61] analisou o comportamento mecânico de compósitos de poliéster reforçados com manta de vidro e tecido de sisal com objetivo de atender as necessidades da indústria automotiva com menor custo e massa específica. A autora obteve como resultado no módulo de elasticidade em flexão 7700 ± 951 MPa, módulo de elasticidade em tração $4500 \pm 294,3$ MPa e resistência ao impacto $113,8 \pm 42,8$ kJ/m². Valores superiores aos encontrados na literatura com a mesma matriz e fibra.

Martin et al. [89] investigou as propriedades químicas, físicas térmicas e estruturais da fibra de sisal da espécie *Agave sisalana*. A caracterização da fibra de sisal foi realizada de acordo com a região ao longo o comprimento da fibra na folha, cortadas em 4 partes iguais em faixas de comprimento 0-30 cm (denominada de basal), 30-60 cm, 60-90 cm e 90-120 cm (denominada apical).

Na caracterização química o autor observou que ocorreu uma diminuição da concentração de lignina e da hemicelulose, tanto na parte basal quanto na parte apical referente ao comprimento de (90-120) cm da fibra em torno de 33 e 35% respectivamente. A fibra de sisal indicou melhores propriedades no comprimento (30-60) cm tanto na resistência a tração 671 ± 274 MPa como no módulo de elasticidade 25 ± 4 GPa.

O valor de menor desempenho foi apresentado na região (90-120) cm com 360 ± 129 MPa e 17 ± 3 GPa a resistência a tração e módulo de elasticidade respectivamente. Os autores concluíram que a região mais resistente está localizada entre (30-60) cm relacionado à base da fibra de sisal e o menor desempenho está na região apical com (90-120) cm. As fibras apresentaram boa estabilidade térmica até a temperatura de 250°C.

Na Tabela 1 reúne dados de algumas propriedades mecânicas, encontrados na literatura, de materiais compósitos de diferentes matrizes poliméricas, levando em consideração o comprimento e o teor de fibra quando encontrado. Estes compósitos foram desenvolvimentos sob diferentes parâmetros e condições de preparo. De modo geral, os dados foram introduzidos nesta pesquisa para possíveis comparações e para se ter um conhecimento geral da resistência mecânica de outros estudos.

Tabela 1 - Resumo de propriedades mecânicas de compósitos com fibras e partículas encontrados na literatura. **Fonte: Autoria Própria.**

Forma da fibra utilizada	Tamanho Fibra (mm)	Teor Fibra (%)	Matriz Polimérica	Resistência a tração (MPa)	Resistência a flexão (MPa)	Resistência ao impacto (kJ/m²)	Módulo de elasticidade Flexão (GPa)	Absorção de água (%)	Estabilidade Térmica (°C)	Referências
Dispersa	5	30	Poliéster	26,68 ± 0,67	--	--	2,13 ± 0,08	--	--	[21]
Dispersa	10	--	Poliuretano	38,4-120,0	22,9-147,0	9,9-30,0	1,9-6,4	1,7-15,6	--	[14]
Partículas	1,25	20	PP	28,62 ± 0,13	49,74 ± 1,39	34,60 ± 2,56	2,17 ± 0,05	--	--	[86]
Partículas	1,25	20	PEAD	22,71 ± 0,10	35,27 ± 1,02	65,5 ± 2,37	1,79 ± 0,31	--	--	
Dispersa	5	80	Poliuretano	--	30,14 ± 3,62	10,46 ± 3,4	2,25 ± 0,23	--	--	
s/ irradiar										
Tecido	2	--	Poliuretano	--	80,33 ± 1,08	8,73 ± 1,3	4,40 ± 0,19	--	200	[90]
s/ irradiar										
Tecido	2,3	--	Epóxi	36,1 ± 1,18	74,5 ± 6,80	--	3,86 ± 0,12	--	--	[91]
Tecido	2,4	44	Poliuretano	--	1,6 ± 0,16	--	--	--	--	
Tecido	2,4	33	Fenólico	--	10,7 ± 1,1	--	--	--	--	[92]

3.6.2. Influência da temperatura, tempo e compactação mecânica

O estudo de parâmetros como a temperatura, o tempo e a pressão utilizada são fundamentais para obter-se o produto final. Quando se trata de alta temperatura pode ocasionar na degradação das fibras que pode ocorrer alterações nas propriedades mecânicas como mudança da estrutura, coloração e evaporação de substâncias voláteis, ocasionando vazios e reduzindo resistência do material [93].

Outro fator que deve ser controlado é a formação de alofanatos e biuretos cuja formação se dá de acordo com a Figura 10, podem causar degradações em matrizes poliméricas e isso acontece devido à reação de polimerização ser exotérmica, gerando reações secundárias [94]. Ligações uretânicas acabam reagindo com isocianatos, formando ligações de alofanatos, que se constituem em temperaturas superiores de 110°C e ligações de biuretos, que se encontram na faixa entre 100 – 150 °C [4].

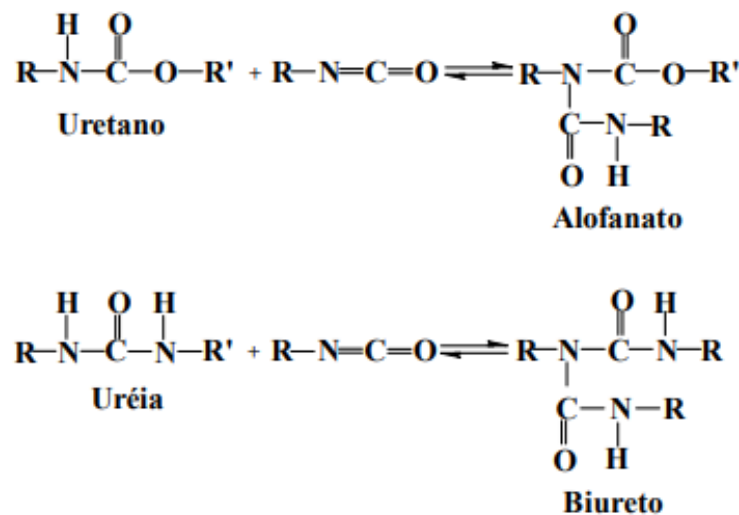


Figura 10 - Estrutura química de alofanato e biureto.

Fonte: Adaptado de [4]

A compactação mecânica de materiais compósitos está relacionada ao modo como as fibras são molhadas pelo polímero que se dispersa por toda cavidade do molde. Quando a pressão aplicada é elevada, esta pode também causar degradação das fibras. Caso a pressão seja insuficiente, a resina não penetra em todas as cavidades do molde, reduzindo a distribuição e homogeneidade da mistura [14].

O tempo de polimerização ou a chamada “cura” depende do polímero escolhido. Além de representar o intervalo de tempo que o compósito é comprimido a espessura final. O tempo mínimo de prensagem é definido de acordo com a transferência de calor, o tempo de cura da

resina, a distribuição uniforme e a espessura do material [41]. Hermawan [95] investigou a influência da temperatura de processamento e tratamentos químicos no compósito de polipropileno reforçados com fibras de kenaf. O material foi preparado por moldagem a quente e realizado resistência a tração. As temperaturas foram variadas em 175°C, 185°C e 195°C. O autor concluiu que a temperatura ideal para os compósitos de fibras não tratadas ($77,6 \pm 9,4$) MPa e modificadas quimicamente ($109,5 \pm 12,2$ MPa) foi de 185°C. O autor também observou que em 195°C diminuiu a resistência do compósito em (30-60 %) em fração de volume, devido a degradação que ocorreu na fibra, resultando em fraca adesão entre os componentes.

Chang [93] investigou a influência das variáveis do processo de materiais moldados por transferência de resina (RTM) trabalhando com epóxi e fibras de vidro. As temperaturas estudadas para o pré-aquecimento do molde foram de 25°C, 50°C e 75°C. O autor concluiu que a influência desta temperatura nas propriedades mecânicas das peças de RTM foram menores em relação ao nível de vácuo, pressão de injeção e temperatura da resina.

No mesmo estudo Chang [93] também analisou a influência da temperatura inicial da resina, utilizando como parâmetros 25°C, 32°C e 40°C. O autor observou que a temperatura inicial se torna eficaz pois reduz a resistência do fluxo da resina e melhora a penetração da mesma por interstícios de reforços, reduzindo a quantidade de vazios e melhorando a qualidade do produto final.

Kaynak [96] investigou o efeito da temperatura em RTM nas propriedades mecânicas de placas de compostagem de resina epóxi e fibras de vidro. Foram utilizadas seis temperaturas de molde (25, 40, 60, 80, 100 e 120 °C), temperaturas iniciais da mistura da resina (15 e 28°C). O autor concluiu que a temperatura que apresentou menor índices de vazios e propriedades superiores foi 60°C (resistência a tração: 417 MPa, resistência a flexão: 553 MPa e resistência ao impacto Charpy: 267 kJ/m²). Em altas temperaturas notou-se o favorecimento de vazios e o aumento de bolhas no material.

Paes [97] estudou chapas de partículas de *Pinus elliottii* coladas com resina poliuretana sobre diferentes combinações de pressão e temperatura. As pressões analisadas foram de (2,0; 3,0; 3,5; e 3,5 MPa) e temperatura (90; 90; 50; e 60°C) respectivamente. O autor concluiu que as chapas que foram feitas nas pressões 3,0 e 3,5 MPa em temperaturas de 90 e 60°C, apresentaram valores superiores de densidade (890 e 840 kg/m³), valores medianos de inchamento 2 h (8,19 e 7,65% em peso) e valores superiores de resistência (14,42 e 11,43 MPa) e rigidez (1636,38 e 1364,23 MPa) em relação as outras condições.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Poliuretano

A resina utilizada para esta pesquisa foi adquirida pela Kehl® Indústria e Comércio LTDA- ME, cujo nome comercial é aglomerante AG101. O poliuretano apresenta-se na forma de um biocomponente, composto de um pré-polímero e de um poliál nomeados pelo fabricante como componentes A e B respectivamente. Na Tabela 2 seguem algumas informações disponibilizadas pelo fabricante (Anexo B).

Tabela 2- Propriedades do poliuretano. **Fonte: Adaptado de [98]**

Propriedades físico-químicas	Valores
Proporção dos componentes A e B (em peso)	1:1
Tempo para realizar a mistura	2 minutos
Tempo máximo para realizar a mistura	30 minutos
Tipo de reação	Exotérmica
Densidade	1.200 kg/m ³
Temperatura máxima de trabalho (°C)	80
Temperatura mínima de trabalho (°C)	-25
Efeitos de raios solares	Sem modificações
Tempo de cura da superfície	3 a 4 horas

4.1.2. Fibras de Sisal

As fibras de sisal utilizadas para o preparo do compósito foram adquiridas na Comercial Embalagens da cidade de Curitiba-PR. Uma vez que as fibras de sisal não foram adquiridas direto com o produtor, é desconhecido se as mesmas passaram por algum tipo de tratamento até a chegada ao consumidor final. Para este estudo a fibra foi apenas cortada manualmente em pedaços com aproximadamente 6 mm de comprimento; posteriormente foram levadas para secagem em estufa a 50 °C por 24 horas antes do preparo do compósito. Para o desenvolvimento dos compósitos não foi realizado tratamento químico nas fibras de sisal.

A Tabela 3 apresenta algumas informações relacionadas a fibra de sisal utilizada. A Figura 11 ilustra as fibras de sisal prontas para o preparo do compósito de fibras curtas dispersas.

Tabela 3- Características da fibra de sisal utilizada. **Fonte: Adaptado de [99].**

Informações	Dados
Origem	Bahia
Cor	Natural
Espessura (mm)	3,0
Composição	100 % de fibras de sisal

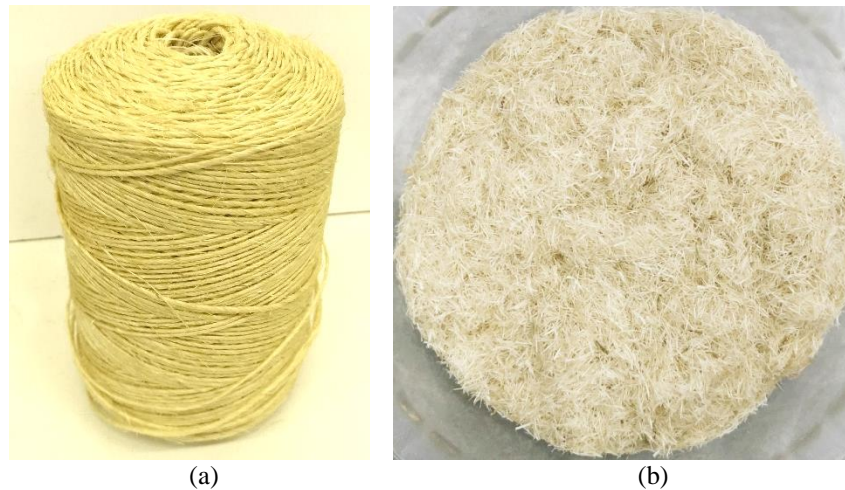


Figura 11 - (a) Fibra de sisal em corda. (b) fibras de sisal cortadas e dispersas. **Fonte: Autoria Própria**

4.2. PREPARO DO POLIURETANO

Devido a características próprias dos materiais compósitos baseados em matrizes derivadas do poliuretano com fibras naturais, o modo de preparo destes pode influenciar consideravelmente nos resultados obtidos. Desta forma foram realizadas duas metodologias de preparo dos compósitos.

4.2.1. Pré-polímero e polioliol misturados separados

O poliuretano foi obtido por meio da mistura do pré-polímero (componente A) já contendo as fibras de sisal dispersas e homogêneo com o polioliol (componente B). Os

componentes foram adicionados em um recipiente plástico e misturados até adquirirem homogeneidade. Uma proporção mássica de 1:1, para o pré-polímero e o polioliol foi utilizado. A cura do poliuretano foi realizada de acordo, com a Tabela 3, onde estão os parâmetros escolhidos nesta pesquisa. Este processo foi chamado de Método 1.

4.2.2. Pré-polímero e polioliol misturados juntos

Neste caso o poliuretano foi obtido por meio da mistura do pré-polímero (componente A) e do polioliol derivado do óleo de mamona (componente B) juntos. Os componentes foram adicionados em um recipiente plástico e foram misturados com a fibra de sisal até adquirirem homogeneidade. Uma proporção mássica de 1:1 para o pré-polímero e o polioliol foi utilizada. A cura foi realizada de acordo com a Tabela 4 onde estão os parâmetros escolhidos nesta pesquisa. Este novo processo foi chamado de Método 2.

A Figura 12 mostra um fluxograma com todas as etapas do processo de obtenção e caracterização das amostras.

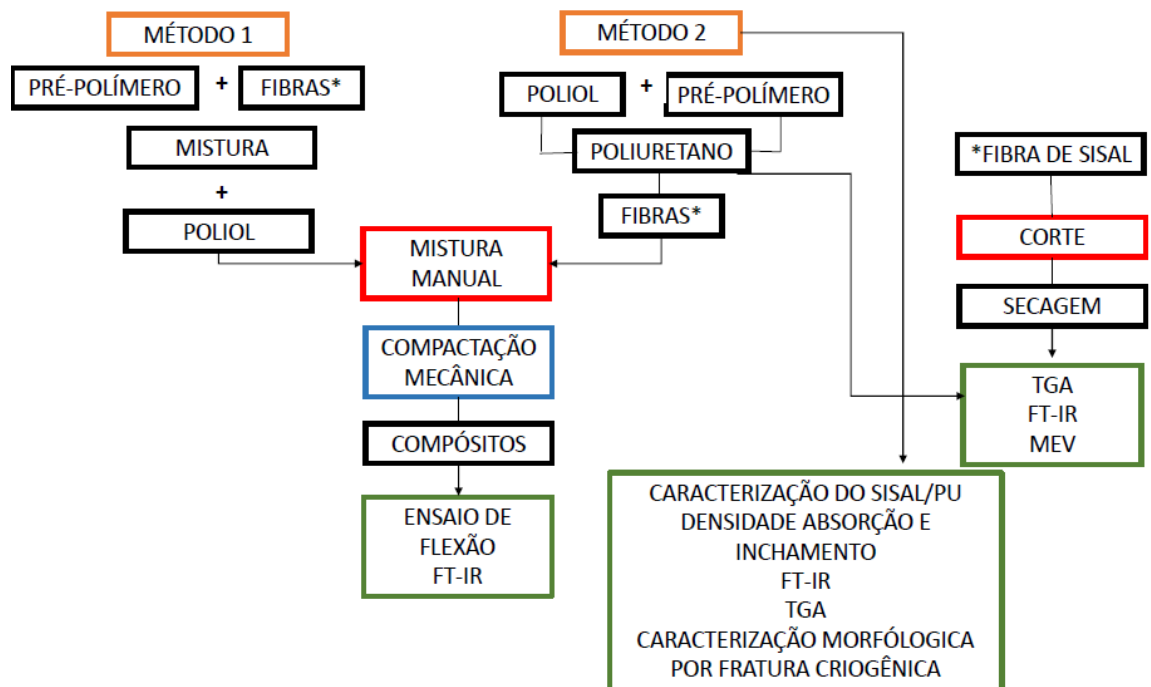


Figura 12 - Fluxograma da caracterização e preparo das amostras. **Fonte: Autoria Própria.**

4.2.3. Preparo dos compósitos

Os compósitos foram fabricados manualmente, misturados em uma proporção de 60% de fibras de sisal e 40% de poliuretano utilizando a técnica de moldagem por compactação mecânica. A Figura 13 mostra a placa de compósito já compactada em uma prensa hidráulica com dimensões de (185 x 128 x 29) mm e a Figura 14 mostra o molde de compactação.

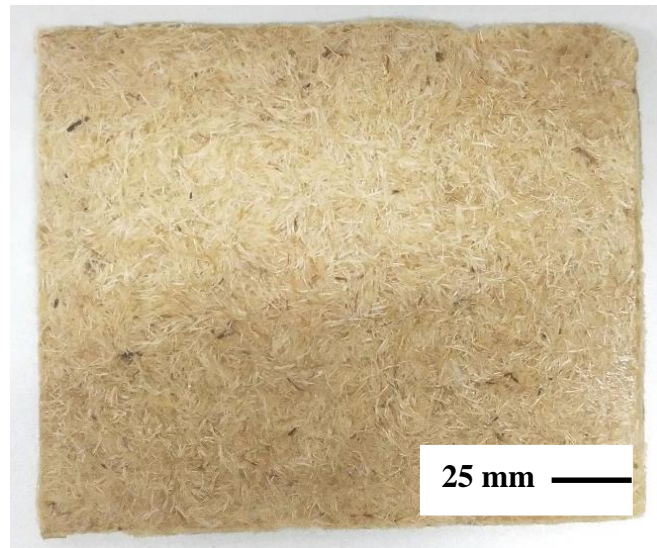


Figura 13 - Placa do compósito de sisal e PU derivado do óleo de mamona. **Fonte: Autoria Própria.**



Figura 14 - Molde de preparo dos compósitos. **Fonte: Autoria Própria.**

Foram produzidas placas destes compósitos com variações de temperatura (60, 70 e 80 °C), tempo (30, 60 e 90 minutos) e pressão (2, 3 e 4 MPa) durante o processo de cura, sendo que a retirada do compósito da prensa hidráulica foi realizada apenas após 24 horas, para garantir a secagem da matriz polimérica. Não foi aplicado vácuo no processo de mistura do poliuretano. Após a obtenção das placas das amostras, as mesmas foram cortadas em dimensões

de 12,7 x 127,0 e 3,2 mm de acordo com a norma ASTM D790-96 conforme mostra a Figura 15 para a realização dos ensaios de flexão em 3 pontos.

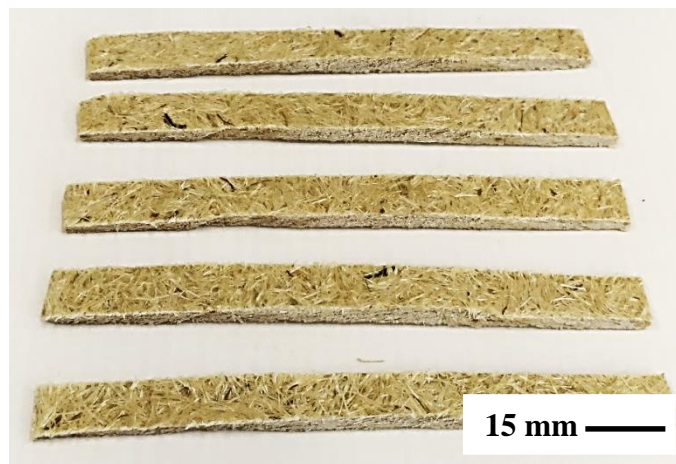


Figura 15 - Corpo de prova para realização do ensaio de flexão do compósito de sisal e PU derivado do óleo de mamona. **Fonte: Autoria Própria.**

A melhor condição de processamento do compósito foi definida por meio do ensaio de flexão a 3 pontos sendo realizado para cada condição de acordo com a Tabela 4. O compósito que apresentou resistência superior as demais condições foi definido como condição específica e a partir deste foi realizada a amostra padrão. Esta amostra padrão foi submetida em temperatura ambiente, por 24 h utilizando a pressão mais apropriada da condição específica. Foram preparados 7 corpos de prova para o ensaio de flexão em 3 pontos. A Tabela 4, mostra a ordem de preparo dos compósitos de acordo com a temperatura, pressão e tempo estabelecidos.

Tabela 4- Planejamento dos compósitos. **Fonte: Autoria Própria**

Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (Minutos)		
60	2	30	60	90
	3			
	4			
70	2	30	60	90
	3			
	4			
80	2	30	60	90
	3			
	4			

4.3. MÉTODOS

4.3.1. Flexão a 3 pontos

Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios EMIC DL10000 do Laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR campus Curitiba. O ensaio de flexão em 3 pontos foi realizado de acordo com a norma ASTM D790-96 [100], que descreve o método realizado em materiais poliméricos com ou sem reforço. Segundo a norma, a resistência não pode ser determinada para amostras que não falham na superfície para deformações de até 5%. Neste ensaio o corpo de prova foi posicionado sobre dois apoios distanciados a 90 mm e aplicou-se uma carga no ponto central, conforme mostra a Figura 16.

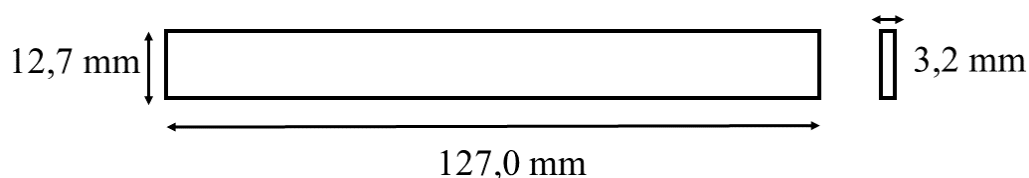


Figura 16 - Ilustração do corpo de prova para o ensaio de flexão em 3 pontos. **Fonte: Adaptado de** [52].

A célula de carga utilizada foi de 5000 N e velocidade de ensaio de aproximadamente 3,0 mm/min. Os valores da resistência a flexão foram obtidos a partir da média aritmética de 7 amostras. A principal característica avaliada neste ensaio é a resistência dos compósitos, sendo esta a máxima tensão que as fibras externas possam suportar [100]. O resultado deste método foi utilizado para definir as melhores condições de preparo de compósito de sisal e poliuretano derivado do óleo de mamona.

4.3.2. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas no laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) UTFPR, campus Curitiba. As análises foram realizadas em um espectrômetro da marca Varian, modelo 640-IR, com resolução 4 cm^{-1} e faixa de leitura de 4000 a 650 cm^{-1} . As medidas foram obtidas com auxílio do suporte de refletância total atenuada - ATR da marca Pike, modelo Miracle com cristal de seleneto de zinco (ZnSe).

As amostras analisadas foram obtidas por raspagem do compósito, ou seja, foi feito o pó do material para se obter maior contato de superfície. Esta técnica foi realizada para analisar as ligações, grupos funcionais, espectro vibracional nas fibras in natura, no poliuretano e verificar a função uretano nos compósitos.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura de marca Zeiss, modelo EVO MA15, localizado no Centro Multiusuário de Caracterizações de Materiais- CMCM da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Curitiba.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar: i) a adesão interfacial entre a matriz de poliuretano e as fibras ii) a superfície da fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de flexão em 3 pontos e iii) o aspecto da seção transversal obtida por fratura criogênica.

4.3.4. Determinação da Densidade do Compósito

O ensaio foi realizado de acordo com a norma EM 323:2002 [101]. Os compósitos foram cortados em 50 x 50 x 4,5 mm para realização do ensaio. Em seguida, foram determinadas as medidas de largura e comprimento com micrometro externo de capacidade 0-25 mm da marca Digimess pesados em balança de marca Shimadzu, modelo AY220, precisão 0,0001 g. A medição da densidade permite verificar o desempenho físico-mecânico do compósito.

A determinação da densidade foi realizada por meio da Equação 5.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5)$$

Onde:

ρ = densidade do corpo de prova (kg/m³);

M = massa do corpo de prova (g);

V = volume do corpo de prova (m³);

4.3.5. Análise Térmica

A termogravimetria (TGA) foi realizada para analisar as fibras in natura, o polímero puro e os compósitos. As análises foram realizadas no laboratório de química da UTFPR, campus Medianeira. Utilizando um termogravímetro simultaneous DTA-TG apparatus, modelo DTG-60H, marca Shimadzu e preparadas de acordo com a Tabela 5. O objetivo de avaliar a estabilidade térmica e o padrão de decomposição do material [102].

Tabela 5- Condições para análise termogravimétrica. **Fonte: Autoria Própria.**

Especificações	Valores
Massa da amostra	2,0 a 4,0 mg
Faixa de Temperatura	Até 700 °C
Taxa de aquecimento	10 °C/min
Atmosfera de Nitrogênio	50ml / min

4.3.6. Inchamento em Espessura e Absorção de Água

Os ensaios inchamento em espessura e absorção foram feitos de acordo com a norma EM 317: 2002 [103]. O ensaio de inchamento em espessura foi realizado após a imersão das amostras em água, com profundidade de 25 mm ± 5 mm em temperatura ambiente de 25 °C ± 1°C, durante 2h e 24h. Os corpos de prova foram pesados em balança analítica e medidos com micrômetro da marca Digimess com resolução de 0,001 mm, antes e depois da imersão em água.

O inchamento em espessura e absorção de água foram calculados de acordo com as Equações 6 e 7 respectivamente.

$$I = \frac{E_1 - E_0}{E_0} * 100 \quad (6)$$

Onde:

I= inchamento em espessura (%), E₁ = espessura final (mm), E₀ = espessura inicial (mm).

$$A = \frac{M_1 + M_0}{M_0} * 100 \quad (7)$$

Onde:

A = absorção de água (%), M₁ = massa final (g) e M₀ = massa inicial (g)

Esta análise foi realizada com objetivo de verificar i) a uniformidade do produto ii) verificar os possíveis vazios que podem ser encontrados no compósito favorecendo o armazenamento da água iii) e a espessura final do material após imerso em água.

4.3.7. Caracterização Morfológica por fratura criogênica

O ensaio de fratura criogênica foi realizado, realizado na Universidade Federal do Paraná (UFPR), por meio da imersão dos corpos de prova em nitrogênio líquido durante 10 minutos. Em seguida foi feito uma aplicação de esforço mecânico manualmente para realizar a fratura. Neste ensaio foi analisado o comportamento da fratura do compósito quando submetido a baixas temperaturas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos Materiais

5.1.1. Fibras de sisal

Pode-se verificar na Figura 17 em (a) e (b) que as fibras de sisal apresentaram comprimento em torno de 6 mm e na Figura 17 (c) e (d) mostram os valores de largura da fibra, entre 227,9 - 411,0 μm .

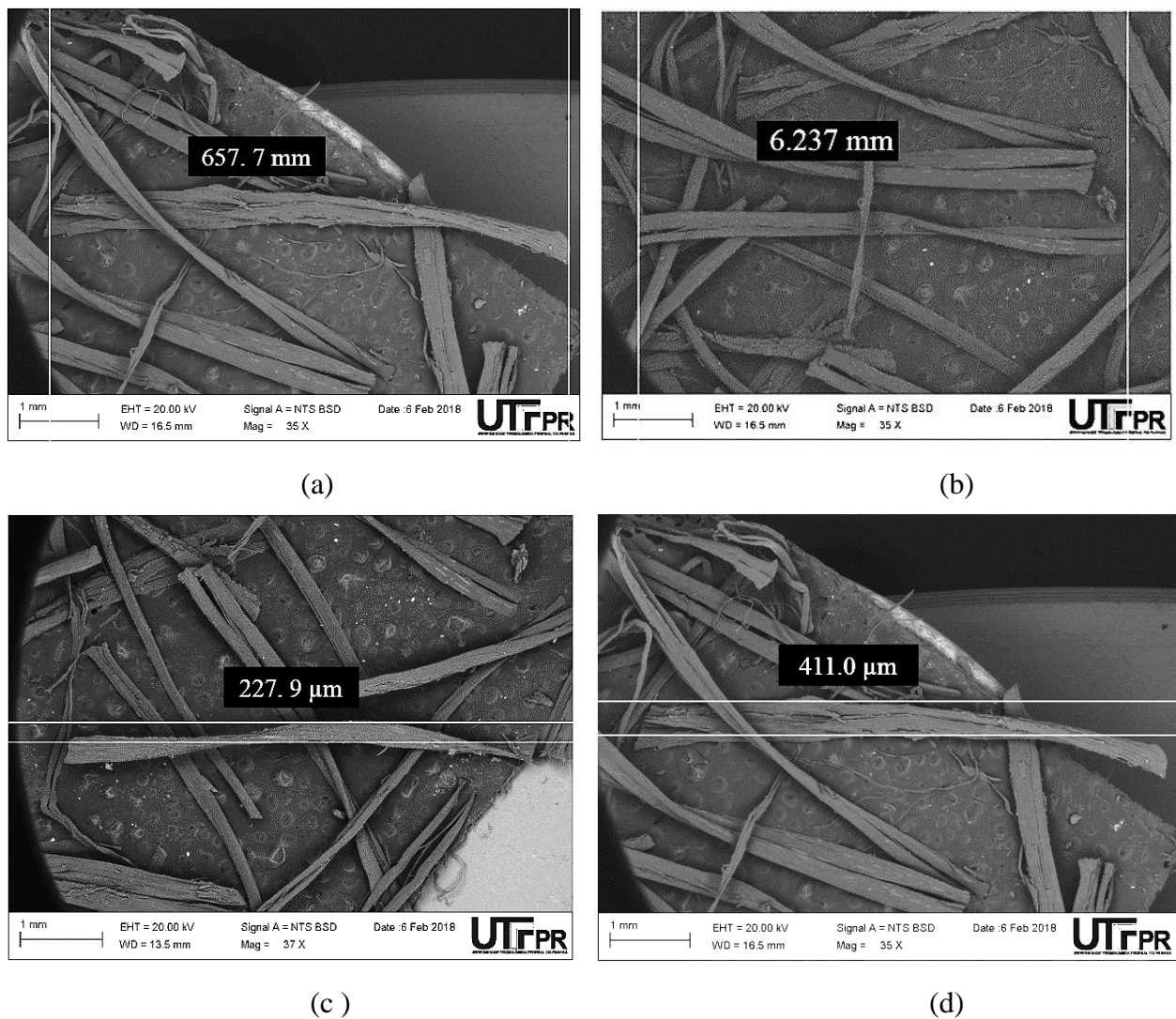


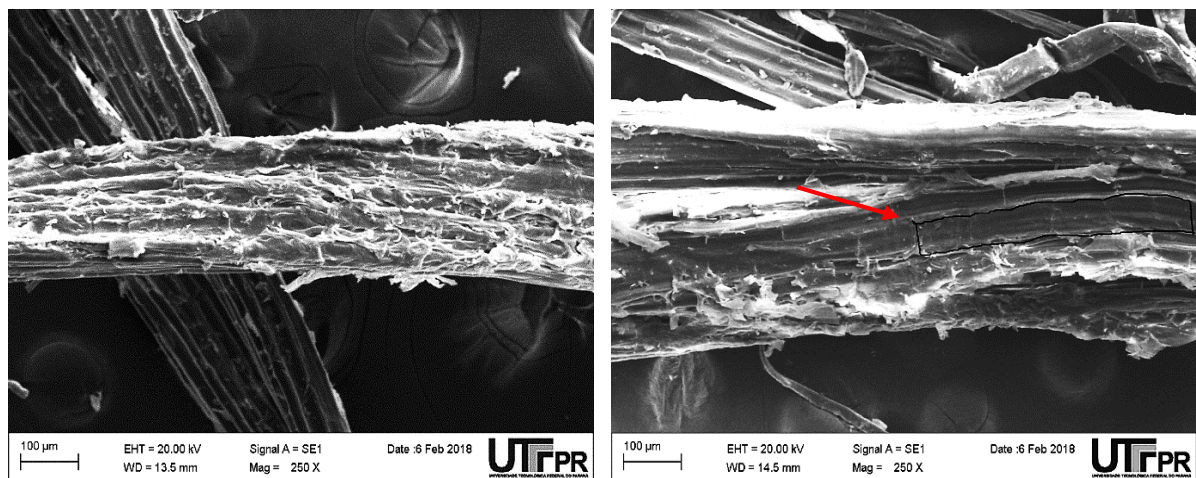
Figura 17 - (a) e (b) Micrografia do comprimento da fibra de sisal utilizada no preparo do compósito após a secagem em 50°C durante 24 horas. (c) e (d) Micrografia da largura da fibra de sisal dispersa. **Fonte: Autoria Própria.**

O comprimento da fibra é um fator importante na resistência do compósito. Martins et al [22] ao caracterizar um compósito de poli cloreto de vinila, utilizando fibras de sisal como reforço mostraram que a resistência mecânica apresentou resultados superiores quando as fibras

de sisal foram cortadas com um comprimento de 6 mm. Neste trabalho procurou-se adequar o comprimento das fibras de sisal a valores próximos de 6 mm de acordo com o encontrado na literatura.

A Figura 18 (a) mostra a superfície da fibra de sisal na condição *in natura*. Pode-se notar imperfeições e resíduos presentes na superfície da fibra. Em destaque um formato retangular na Figura 18 (b) apresenta linhas transversais decorrentes das células de parênquima que envolvem a fibra [104]. As células de parênquimas são constituintes presentes nas folhas de sisal em grandes quantidades [14]. A superfície da fibra apresenta rugosidades, imperfeições, sendo características inerentes à sua superfície. A rugosidade pode auxiliar na adesão mecânica entre fibra e matriz polimérica. Pode-se também encontrar na superfície das fibras de sisal, ácidos graxos e camada de ceras [14].

De modo geral, é possível notar que as fibras de sisal não receberam tratamento químico para o preparo dos compósitos. Visto que, qualquer tratamento químico utilizado remove a lignina, hemicelulose e outros constituintes fazendo com que a superfície da fibra apresente aspecto liso [105].



(a)

(b)

Figura 18 - (a) Micrografia da superfície da fibra de sisal *in natura*. (b) Micrografia da fibra de sisal *in natura* destacando suas imperfeições e formatos retangulares. **Fonte: Autoria Própria.**

5.1.2. Análise Térmica Sisal/ PU

A análise termogravimétrica teve como objetivo analisar a estabilidade térmica da fibra de sisal e do poliuretano, visto que, a fibra de sisal foi seca em estufa à 50 °C por 24 horas. A Figura 19 indica as curvas obtidas na análise termogravimétrica de fibra dispersa de sisal e do poliuretano.

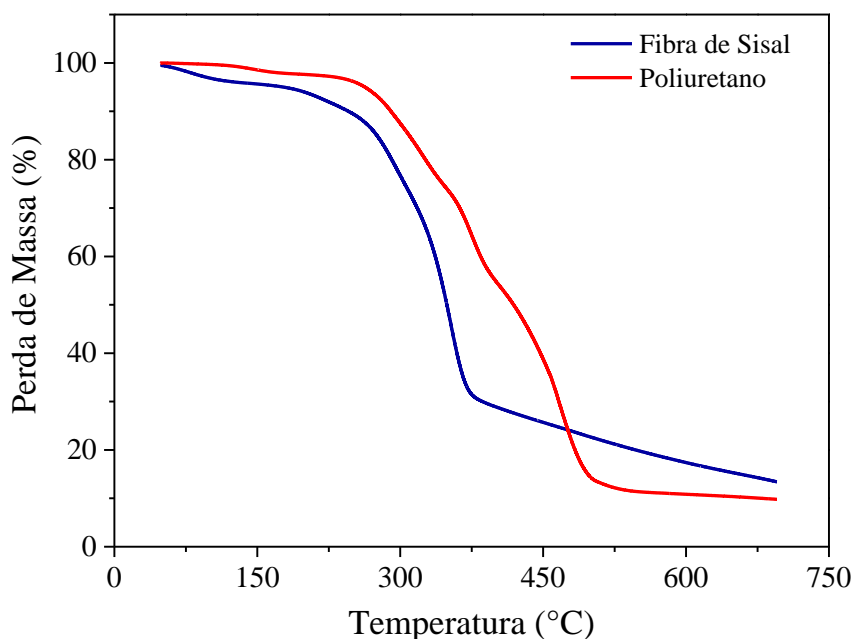


Figura 19 - Curvas obtidas para análise termogravimétrica do sisal e do poliuretano. **Fonte: Autoria Própria.**

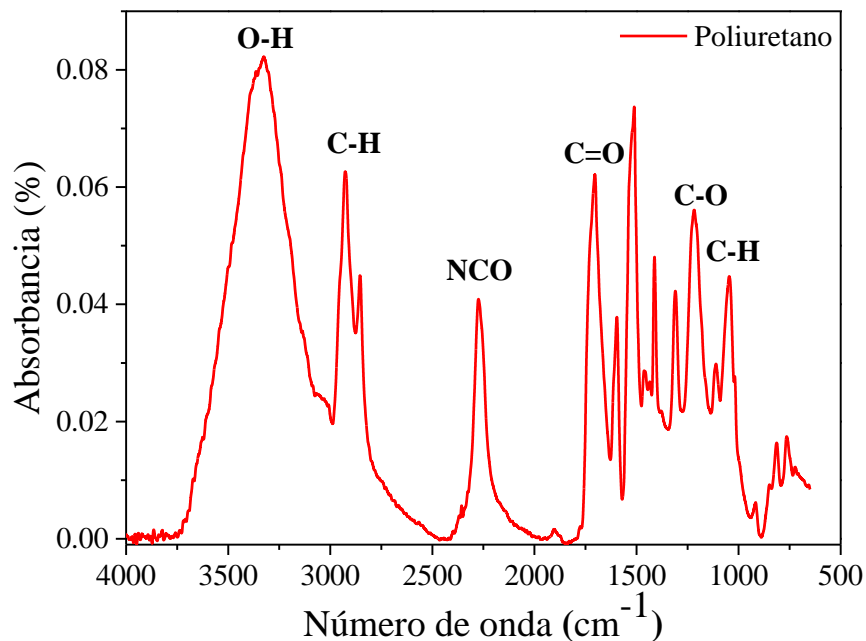
Pode-se notar que a perda de massa inicia-se em 50°C prosseguindo até 250 °C, fator que é atribuído à presença de água [106]. Em seguida pode-se notar outra ocorrência térmica que inicia-se em 255 °C até 370 °C, características à degradação da celulose e hemicelulose [107]. A degradação da lignina inicia-se em 375 °C a 470 °C e após esta temperatura a degradação ocorre lentamente [89]. Sendo em 375 °C a temperatura final da degradação das fibras, o que permite que o preparo do compósito seja realizado até as condições de 80 °C, estabelecida para este estudo. A lignina é o constituinte mais complexo para se degradar, que pode-se observar com o prolongamento desta degradação [107]. Resultados semelhantes foram observados por Martin et al [89] e Vasco [90].

Considerando a curva do PU notou-se à ausência de solventes voláteis em sua estrutura química, visto que não houve perda de massa entre 50 °C e 100 °C. O poliuretano apresentou início de perda de massa de água e ocorrências térmicas em 254°C e até a aproximadamente 600 °C esta degradação ocorre em três estágios distintos [108]. O primeiro estágio está relacionado à degradação das ligações uretanas entre 254-360 °C. O segundo corresponde ao prepolímero (segmento rígido do PU) iniciando em 360 °C e término em 390 °C e o terceiro referente ao polioliol (segmento flexível) que se inicia em 390 °C e terminando em 600 °C. Cujos resultados foram observados por Merlini [16].

5.1.3. Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho

A caracterização por espectrometria de absorção teve como objetivo investigar a composição da fibra de sisal e do poliuretano. A identificação destes componentes antes do processamento do compósito poderá fornecer subsídios mostrando se os compósitos mantiveram-se com suas características. A Figura 20 (a) apresenta o espectro obtido por meio desta técnica para amostra de fibra dispersa de sisal. Observa-se que neste espectro ocorrem picos de alta intensidade na faixa de 3400- 3200 cm^{-1} que segundo Lopes [105] é atribuído a vibração axial característico das hidroxilas.

Entretanto, nas bandas de 1600- 1735 é atribuído ao grupo de carbonilas existente na lignina e hemiceluloses [109]. O desaparecimento da banda de 1505 cm^{-1} indica a remoção da hemicelulose (C=C). Em 1600 e 1250 característicos de ligação C=O, presentes na lignina da fibra. Em 1375 cm^{-1} a remoção de constituintes não celulósicos ou estiramentos de ligações (C-H) em anéis aromáticos [110]. A banda em 897 cm^{-1} é característica da composição da celulose.



(a)

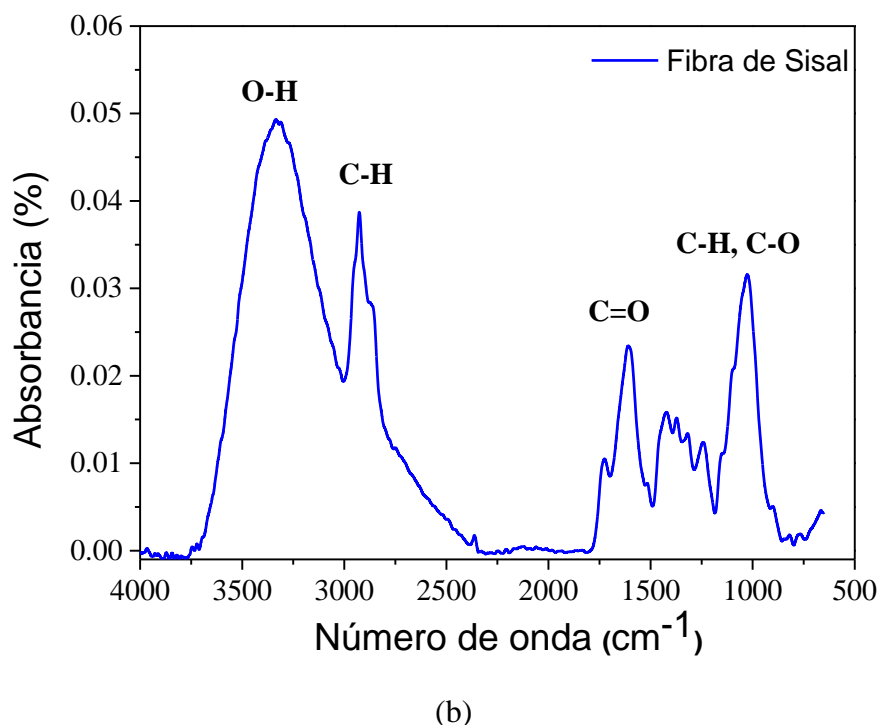


Figura 20 - (a) Espectro de Infravermelho por FTIR da fibra dispersa de sisal (b) Espectro de Infravermelho por FTIR do poliuretano. **Fonte: Autoria Própria.**

Na Figura 20 (b) pode-se observar em 3225 cm^{-1} bandas que correspondem aos grupos hidroxilas (OH) (citar ref.). Regiões cujos picos 2800 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} estão atribuídos à estiramentos simétricos e assimétricos de ligação C-H com a carbonila [111]. A ligação relacionada ao isocianato (NCO) apresentou alta intensidade na região de 2250 cm^{-1} . As bandas de uretanas encontram-se entre 1725 , 1575 e 1525 cm^{-1} são referentes à bandas típicas de estiramentos C=O, C-H. [112]. Estas regiões também foram observadas por Vasco [90] e Almeida [111].

Na análise de infravermelho foi possível verificar o constituinte OH da hidroxila presente na superfície da fibra de sisal que mesmo passando pela secagem em 50 °C , compactação mecânica a quente a 70 °C não houve alteração em sua estrutura. No poliuretano pode-se observar a banda de ligação uretana. Principais responsáveis para que aconteça a interação entre a fibra e a matriz polimérica.

5.2. Ensaio de Flexão

As propriedades de resistência a flexão do compósito estudado neste trabalho são apresentadas nas Figuras 21 (a), (b) e (c). Os gráficos de resistência mecânica *versus* tempo do conjunto de amostras preparado em 60 °C , 70 °C e 80 °C processados de acordo com o método 1 em que o pré-polímero foi adicionado nas fibras de sisal antes do polioli.

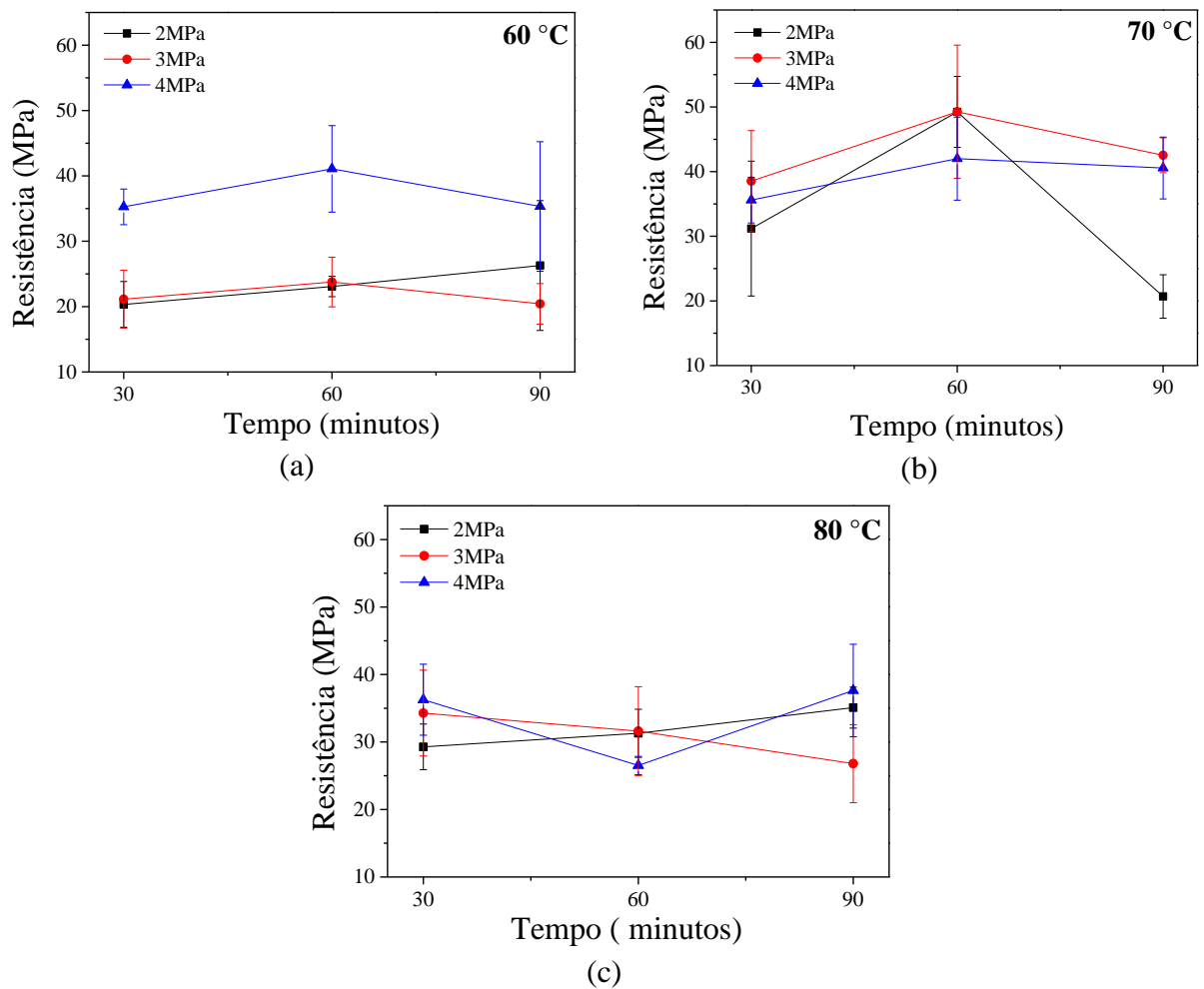
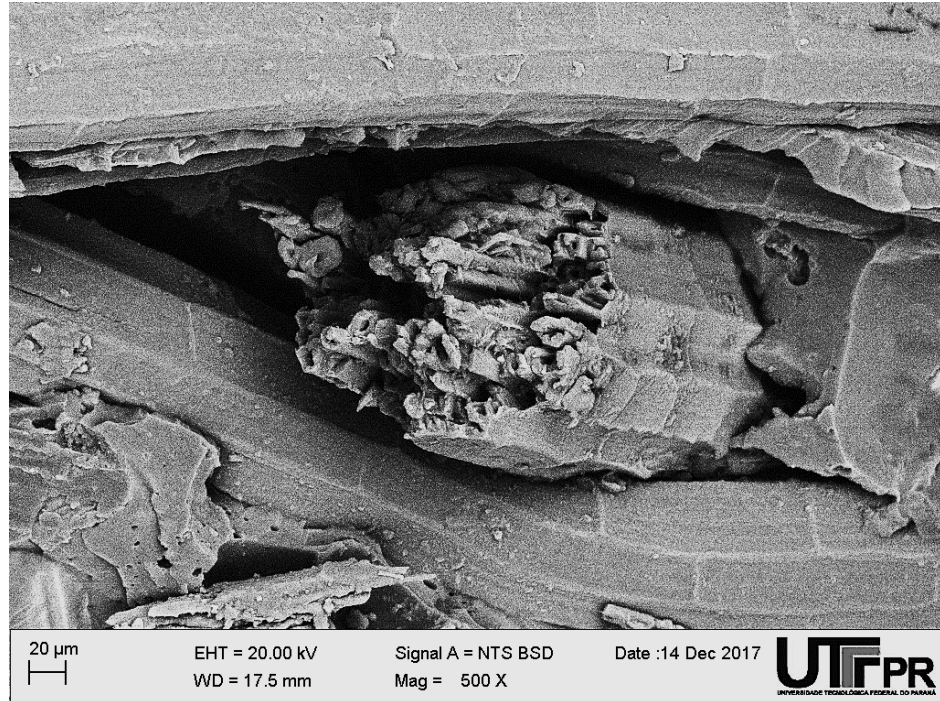
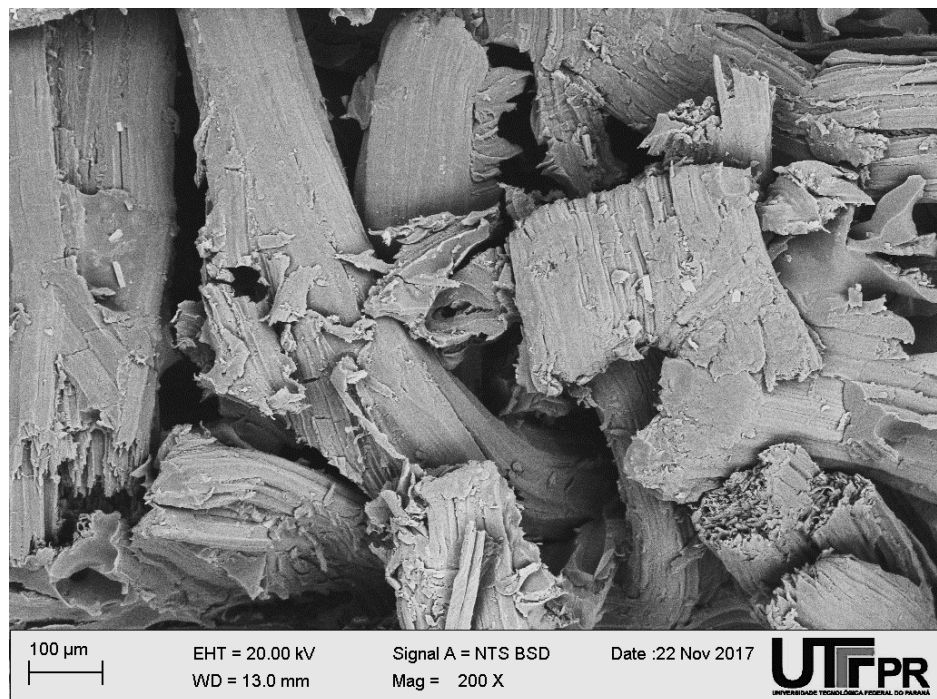


Figura 21 - (a) Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 60°C (b) Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 70 °C (c) Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 80 °C de acordo com o método. **Fonte: Autoria Própria.**

As amostras utilizadas neste ensaio foram processadas misturando o pré-polímero nas fibras dispersas e em seguida foi adicionado o polioli. Este processo se demonstrou insatisfatório pois apresentou resultado de resistência mecânica inferiores aos relatados na literatura [11,21,88,113]. Estes valores estão entre $27,42 \pm 5,06$ MPa, $38,84 \pm 6,10$ MPa $32,11 \pm 4,68$ MPa respectivamente para os compósitos 60°C, 70°C e 80°C. Estes valores podem ser atribuídos a não reação do pré-polímero com o polioli para a formação do poliuretano, conforme pode-se notar nas micrografias da Figura 22 (a) e (b).



(a)



(b)

Figura 22 - (a) e (b) Micrografia do compósito preparado de 70 °C 60 minutos e 4 MPa. **Fonte: Autoria Própria.**

Nota-se que os valores de resistência apresentados na Figura 23 (a), (b) e (c) foram superiores quando comparados com os valores das Figuras 22 (a), (b) e (c). O aumento da resistência pode ter ocorrido devido ao modo de preparo do poliuretano para a fabricação do compósito. Neste caso, o processo de preparação do poliuretano foi obtido com o pré-polímero

e o polioli misturados juntos e acrescentados nas fibras dispersas de sisal para obtenção do compósito.

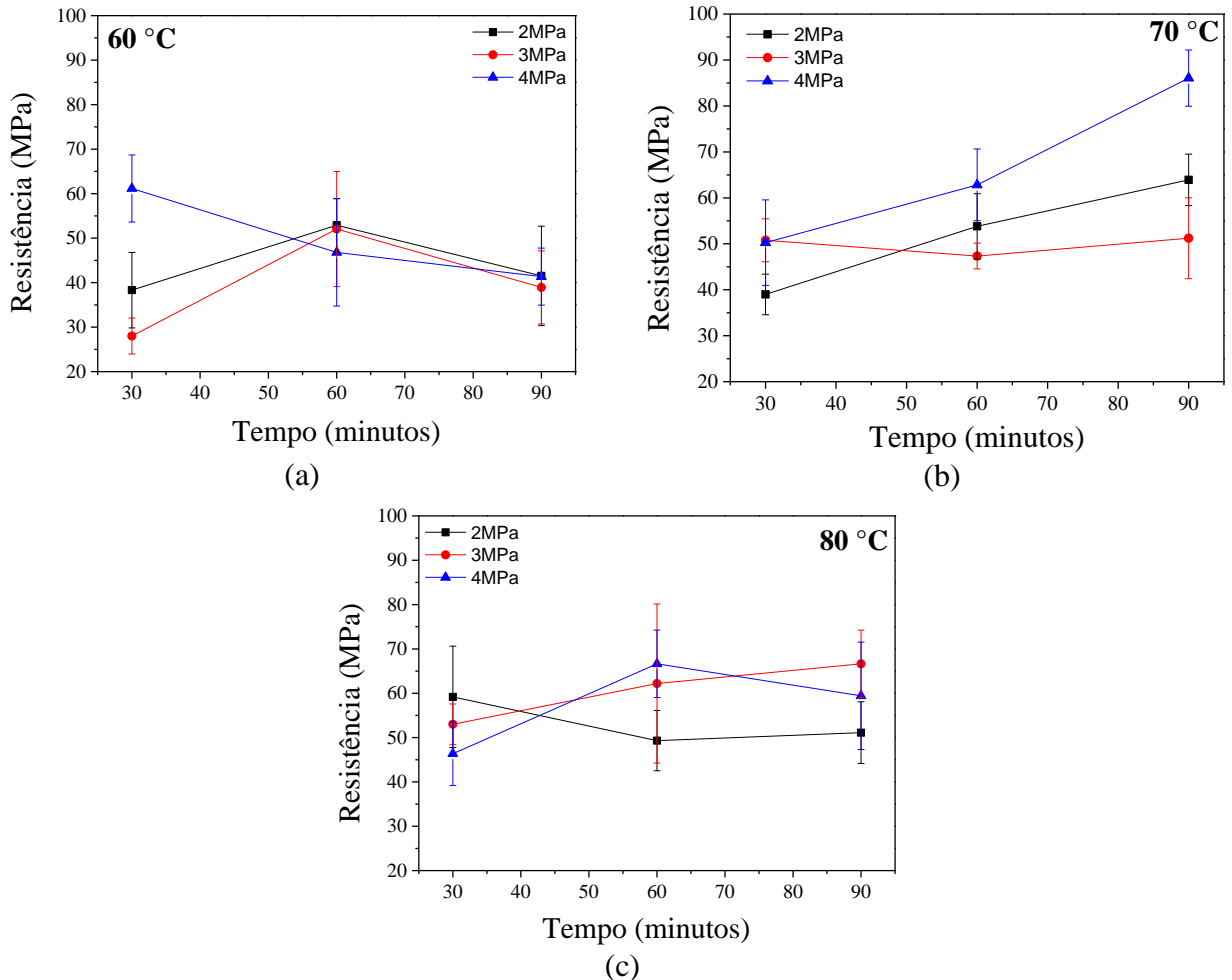


Figura 23 - (a) Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 60 °C (b) Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 70 °C (c) Curva de resistência mecânica versus tempo do compósito preparado em 80 °C de acordo com o método 2. **Fonte: Autoria Própria.**

Neste processo a função (OH) ou OH livre do polioli reagiu adequadamente com NCO do pré-polímero que garantiu a homogeneidade e uniformidade do poliuretano durante a fabricação do compósito. Isto pode ser observado na Figura 24 (a), (b), (c) e (d) com os resultados da análise de FTIR onde nota-se uma diferença nos picos de OH dos compósitos fabricados antes e depois da mistura.

De acordo com a análise de dados pode-se definir como melhores parâmetros de processamento na temperatura de 70 °C, pressão de 4 MPa e tempo de 90 minutos para o preparo do compósito de sisal e poliuretano derivado de óleo vegetal.

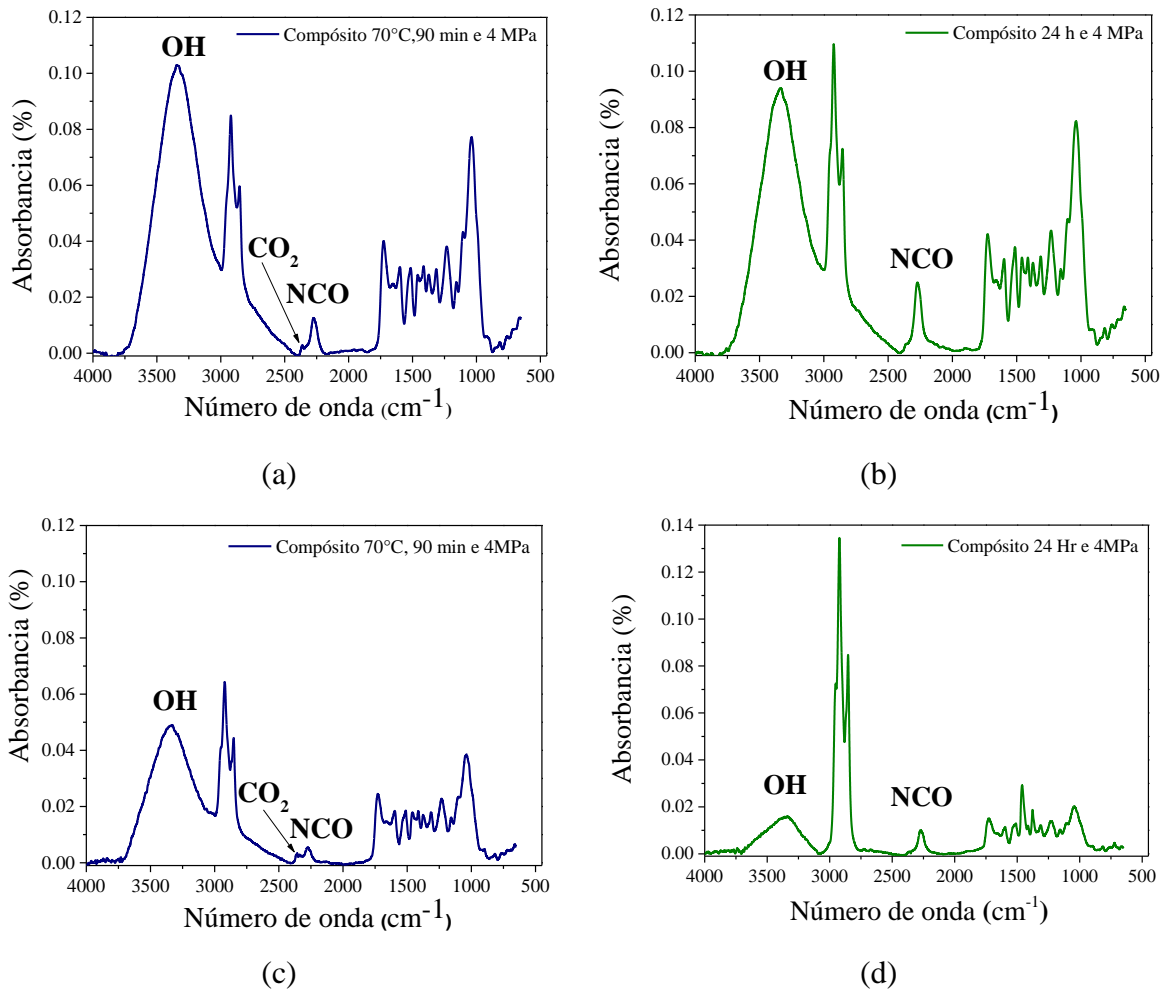


Figura 24 - (a) e (b) Espectro de infravermelho por FTIR dos compósitos preparados de acordo com o método 1, preparado com o polioli misturados as fibras de sisal antes do pré-polímero (c) e (d) Espectro de infravermelho por FTIR dos compósitos preparado com o polioli e pré-polímeros adicionados juntos. **Fonte: Autoria Própria.**

A relação do grupo NCO/OH envolve as principais reações entre o pré-polímero e o polioli, sendo estas responsáveis pela polimerização do poliuretano. Quando são realizadas reações com excesso de isocianatos, podem ocorrer reações paralelas, formando alofanatos e biuretos que tendem a aumentar o entrecruzamento entre as cadeias, e deixar o material mais rígido [4]. Entretanto, quando se apresenta-se o excesso de hidroxilas, ocorre a diminuição das cadeias entrecruzadas causando o amolecimento do polímero [114]. Pode-se observar o mesmo comportamento com o compósito preparado em 24 horas, 4 MPa em temperatura ambiente.

Realizando o método 2, misturando o pré-polímero e o polioli juntos obteve-se resultados superiores ao método 1. e dentre os parâmetros estabelecidos para definir as melhores condições de temperatura, tempo e pressão resultou-se nos valores nos gráficos em (Anexo A) dos quais os valores se encontram na Tabela 6.

Tabela 6- Valores médios obtidos do ensaio de flexão. Fonte: **Autoria Própria**

Parâmetros	Valores médios de tensão de flexão
60 °C 60 minutos 2 MPa	54.89 ± 6.00
70 °C 90 minutos 4MPa	83.00 ± 9.28
80 °C 60 minutos 4 MPa	66.78 ± 8.12
24 horas, 4MPa	35,86 ± 7,20
Temperatura Ambiente	

Pode-se notar que a condição de 70 °C, 90 minutos e 4 MPa apresentou valores de tensão máxima de flexão $83,00 \pm 9,28$ superiores aos valores $54,89 \pm 6,00$ MPa e $66,78 \pm 8,12$ MPa das condições de 60 °C e 80 °C respectivamente. As curvas mostram dispersões nos valores de tensão de flexão como também de deformação máxima indicando que durante a mistura manual a dispersão das fibras na matriz polimérica resultou em maior ou menor concentração de fibras ou do poliuretano em uma determinada área do molde. Também é possível observar que as curvas de flexão do compósito de fibras dispersa de sisal com poliuretano em todas as condições apresentaram comportamento dúctil.

A condição de 24 horas, 4 MPa em temperatura ambiente com $35,86 \pm 7,20$ Mpa, apresentou valores de tensão máxima inferiores aos de 70 °C 90 minutos e 4 MPa resultando em $83,00 \pm 9,28$ MPa. Isso pode ser explicado ao tempo de polimerização do poliuretano que não ocorreu com a influência da temperatura durante a compactação mecânica. Isto indica que o tempo de cura da matriz polimérica é dependente da temperatura pois, esta auxilia na ausência de umidade, acelera o processo de polimerização aumentando a viscosidade do polímero.

O tempo de compactação mecânica com o auxílio da temperatura facilita na retirada das bolhas no compósito o que resultou um aumento na resistência a flexão. Em alguns estudos tem-se resultados de materiais compósitos com o a distribuição e teor de fibras diversos relacionado a esta pesquisa.

Vasco [90] encontrou no compósito de sisal e PU valores de resistência a flexão para fibras dispersas de aproximadamente 5 mm de comprimento 30 ± 3 MPa e utilizando o tecido de sisal 80,3 MPa. Silva [14] obteve em sua pesquisa valores de resistência a flexão de aproximadamente 25 MPa para compósitos de PU derivada do óleo de mamona utilizando 35 % em volume com fibras dispersas de sisal sem tratamento químico.

Spinacé et al. [86] em seu trabalho com compósitos de polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD), utilizando fibras de sisal com 20 % em volume de fibras. Os valores obtidos para o compósito sisal/ PP foi de 49, 74 MPa e 35,27 MPa para o compósito sisal /PEAD para tensão de flexão. Barros et al. [61] obteve para o compósito de compósitos de laminados híbridos de vidro/sisal $150,2 \pm 18,05$ MPa para o limite de resistência a flexão.

Milanesse [91] realizou a caracterização de o compósito de sisal/epóxi por RTM e obter como média de resistência a flexão $74,5 \text{ MPa} \pm 6,80$. Entretanto, os valores variam para 7 corpos de prova entre $65,4 - 83,2 \text{ MPa}$. Nesta pesquisa os compósitos resultaram em valores superiores encontrados na literatura, pois foram realizados com 60 % de fibras de sisal sem o uso de tratamento químico e agentes de acoplamento.

5.3. Densidade, Absorção e Inchamento em Espessura

Na Tabela 7 apresentam-se os resultados dos ensaios de densidade, absorção e inchamento em espessura dos compósitos. A densidade da fibra de sisal de acordo com Spinacé [86] 1588 kg/m^3 e Mukhejee [115] 1450 kg/m^3 . E o poliuretano 1.200 Kg/m^3 de acordo com o fabricante. A densidade dos compósitos ficou entre $1035,02$ e $1101,68 \text{ kg/m}^3$, sendo estatisticamente iguais entre si. Nota-se que sem a temperatura houve um aumento na densidade do compósito preparado em 24 h e 4 MPa, em temperatura ambiente.

Tabela 7- Resultados obtidos do ensaio de densidade, absorção e inchamento em espessura. **Fonte: Autoria Própria.**

Amostra	Densidade (Kg/m ³)	Absorção 2h (%)	Absorção 24h (%)	Inchamento 2h (%)	Inchamento 24h (%)
70° C	$1035,02 \pm 100,13^a$	$6,34 \pm 0,74^a$	$9,10 \pm 1,25^b$	$2,18 \pm 1,11^a$	$24,11 \pm 2,80^a$
24h	$1101,68 \pm 91,88^a$	$7,03 \pm 0,42^a$	$16,95 \pm 0,88^a$	$5,35 \pm 1,11^a$	$25,54 \pm 2,33^a$

*Valores seguidos de letras iguais na mesma coluna são considerados iguais pelo teste Tukey HDS a 95% de confiabilidade.

Nota-se que o comportamento de absorção de água nos compósitos preparados em 24 h, 4 MPa em temperatura ambiente foi maior quando comparado ao compósito em 70°C, 90 minutos e 4 MPa isto pode estar atribuído ao processo de cura do compósito que não sofreu influência da temperatura o que pode ter ocasionado em um índice maior de umidade do que o compósito desenvolvido em 70°C, 90 minutos e 4 MPa.

Outro fator a ser observado são os vazios no interior do material, já que não houve a utilização de vácuo durante o processamento dos compósitos e a presença de bolhas em ambos os materiais utilizando matriz poliuretano é inerente ao processamento deste polímero. O poliuretano é uma matriz polimérica com natureza hidrofóbica [16], logo a absorção de água no compósito acontece por meio das fibras de sisal. As fibras de sisal absorvem água por serem materiais hidrofílicos [64]. Portanto, quanto maior o teor de fibras de sisal, maior a quantidade de água absorvida pelas fibras, aumentando o índice de absorção de água. O mesmo

comportamento pode ser observado no inchamento em espessura 2 e 24 h com a presença de espaços vazios encontrados no interior do material.

Com base nesses resultados pode-se afirmar que o compósito processado em 70°C, 90 minutos e 4MPa adquiriu resistência mecânica de $83.00 \pm 9,28$ MPa atribuído ao uso da temperatura, a menor quantidade de vazios em seu interior acarretando menor índice de absorção quando comparado ao compósito de 24 h e 4 MPa.

Silva [14] obteve no compósito de sisal PU derivado do óleo de mamona valores de absorção entre 1,7 e 15,6 %. Marinho et al. [27] obtiveram como resultado de índice de absorção máxima de água e inchamento para o compósito de partículas de bambu com PU valores ($68,3 \pm 12,33$ e $16,3 \pm 0,58$ %) para 10% de sisal e Pu em peso, ($33,7 \pm 1,88$ e $15,6 \pm 2,70$ %) pra o compósito de 15% em peso e ($22,9 \pm 2,89$ e $12,3 \pm 1,69$) para o compósito de 20% em peso.

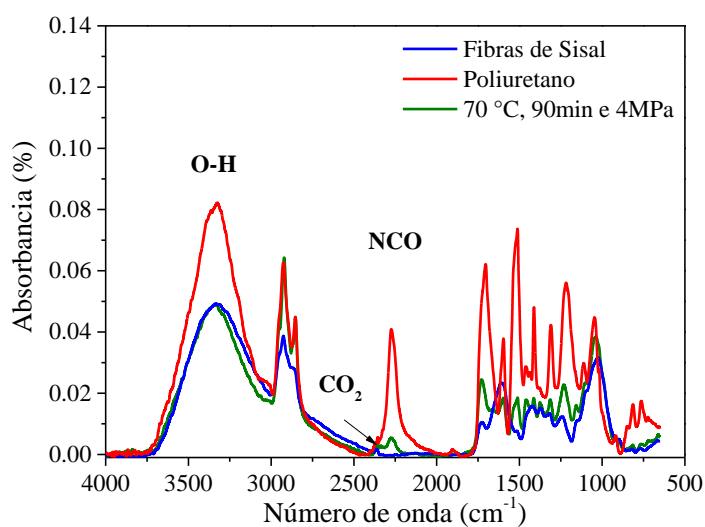
Andrizani et al. [116] encontraram para o compósito de poliéster com fibras de sisal de comprimento 1 cm valores de ($23,8 \pm 10,0$ %) para 3 cm ($22,5 \pm 7,1$) e 5 cm ($23,9 \pm 9,6$ %) sema utilização de tratamento químico. Soares [117] obteve para o compósito de curauá e PU sem tratamento químico valores de absorção e inchamento em espessura $54,01 \pm 13,30$ % e $36,07 \pm 8,60$ %, valores superiores aos encontrados nesta pesquisa.

Miranda et al.[118] na caracterização de compósito de PU reforçado com diferentes teores de curauá e sisal obtiveram resultados para absorção e inchamento em espessura de (9.42 ± 0.94 %) para 50% de fibra sisal, ($10,86 \pm 0,75$ %) para 75 % de fibras de sisal e ($10.95 \pm 0,63$ %) para o compósito preparado com fibras de sisal.

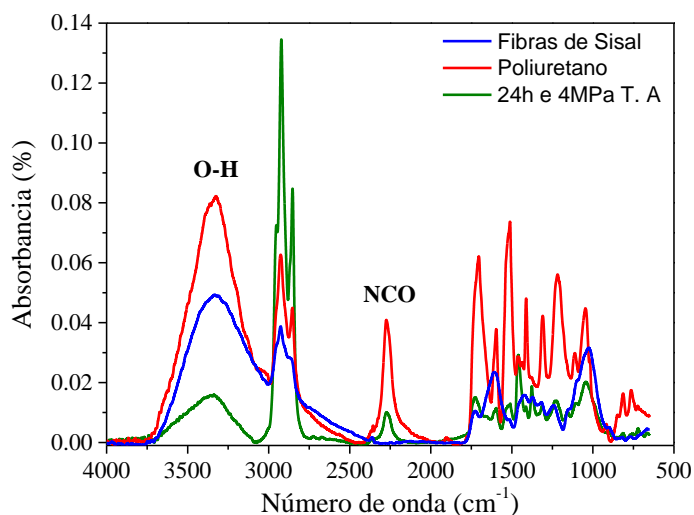
5.4. Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho dos Compósitos

Foram observadas as temperaturas de início e término de perda da massa da fibra dispersa de sisal, poliuretano e dos compósitos 70°C, 90 minutos, 4 MPa e 24 h, 4MPa em temperatura ambiente. A taxa de aquecimento influencia na temperatura de decomposição. Foi utilizada a taxa de 10°C/min no aquecimento de todas as amostras estudadas, sendo a taxa adequada para realizar a caracterização segundo Franco [119] e Plepis [108].

Na Figura 25 (a) e (b) apresenta o espectro de FTIR do compósito de fibra de sisal dispersa e poliuretano derivado do óleo de mamona realizado em 70°C 90 minutos e 4MPa e do compósito 24 h e 4 MPa sobreposto aos espectros da fibra dispersa e do PU.



(a)



(b)

Figura 25 - Espectro de Infravermelho por FTIR para o compósito 70°C, 90minutos e 4 MPa, sobreposto ao espectro do PU e da fibra dispersa de sisal. Fonte: Autoria Própria.

Pode-se observar que no compósito preparado em 70°C, 90 minutos e 4 MPa, também ocorreu redução da banda do grupo isocianato em 2270 cm^{-1} . Entretanto, pode-se notar uma banda de hidroxila em 3340 cm^{-1} em alta intensidade efeito que pode ser atribuído à temperatura em que as fibras de sisal sofrerem durante o processo de compactação mecânica [111].

Na Figura 25 (b) 24 horas, 4 MPa em temperatura ambiente apresentou uma redução típica do grupo isocianato (NCO) em 2265 cm^{-1} , e da hidroxila, em 3338 cm^{-1} em comparação com as bandas de hidroxila da fibra dispersa de sisal e do grupo de isocianato do poliuretano.

5.5. Análise Térmica dos Compósitos

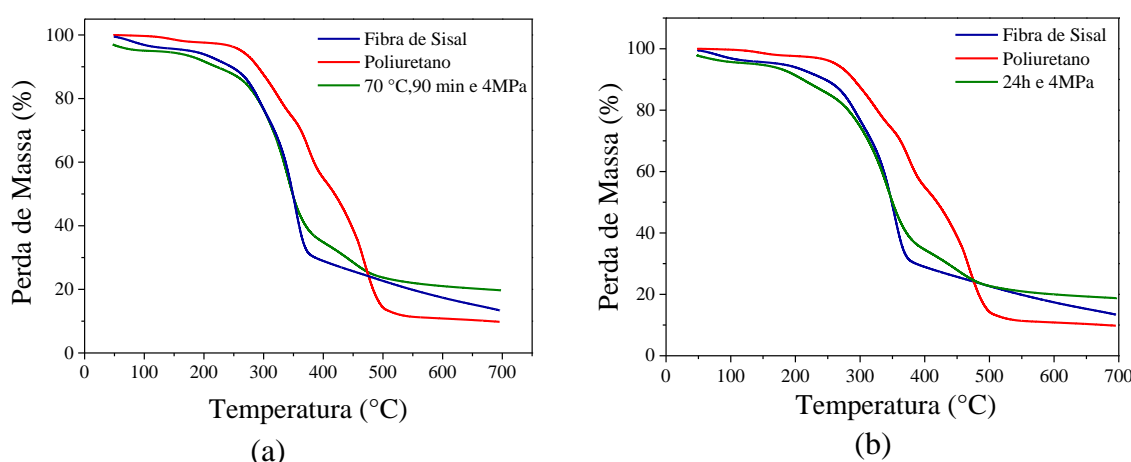


Figura 26 - (a) Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de 70°C, 90 minutos e 4 MPa, poliuretano e sisal (b) Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito 24 h e 4 MPa poliuretano e sisal. **Fonte: Autoria Própria.**

Observa-se que na Figura 26 (a) o comportamento térmico do compósito de fibras dispersas de sisal preparado 70°C, 90 minutos e 4 MPa e a fibra de sisal apresentam comportamento térmico semelhante. O compósito apresentou o primeiro evento térmico em aproximadamente 47°C e término em 150°C, o que pode ser atribuído a perda de água ocasionando na decomposição de substâncias presentes na superfície da fibra com término em 170 °C. Em seguida ocorreu outro evento térmico seguindo até 470°C.

O comportamento térmico do material está relacionado de acordo com seus constituintes. Sendo a fibra de sisal, um material orgânico e com maior fração (60% em peso) presente no material compósito, nota-se que o final da curva do compósito é semelhante a curva do poliuretano o que pode estar atribuído a degradação total da fibra restando apenas o polímero. O material obtido após o segundo evento de perda de massa citado continua a decompor-se até o final da análise, fato este observado pela não estabilidade da curva TGA do material. O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 26 (b) semelhante ao compósito de 70 °C, 90 minutos e 4 Mpa, apresentando evento térmico em 47°C com término

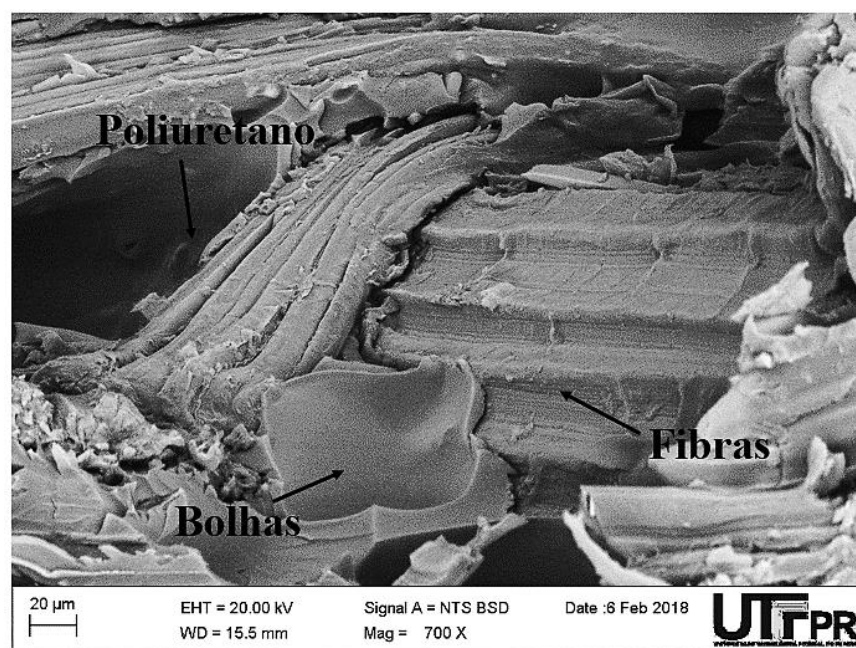
em 165°C, fator atribuído a perda de água. Em seguida ocorreu outro evento em 170°C com término em 473°C.

5.6. Caracterização Morfológica por Fratura Criogênica

A qualidade da adesão entre a fibra e a matriz polimérica é importante, já que, esta influência nas propriedades do compósito. As amostras ensaiadas foram imersas no nitrogênio líquido a fim de verificar a fratura do material sem que a estrutura interna seja modificada, pois caso este compósito seja utilizado em ambientes com temperaturas negativas, este material pode sofrer alterações em suas propriedades mecânicas e morfológicas.

A Figura 27 (a) e (b) indicam a micrografia de MEV da fratura do compósito de fibras dispersas em 70°C 90 minutos e 4 MPa em fratura criogênica. Na micrografia do compósito pode-se observar a presença de bolhas, da adesão entre o poliuretano e a fibra, o que conclui que houve compatibilidade entre a matriz polimérica e o reforço. Também é possível analisar o molhamento das fibras pelo poliuretano, apesar da presença bolha que é inerente a matriz polimérica. Constata-se a presença de vazios no compósito que atuam como concentrações de tensão e faz com que diminua a resistência do material.

Na Figura 27 (b) apresenta outra região onde ocasionou a adesão fibra/matriz e observa-se a extremidade da fibra dispersa de sisal que exercer função de concentração de tensões, região apresenta características de fratura frágil, o que pode ocasionar em início de trincas em pontos específicos em volta da extremidade da fibra.



(a)

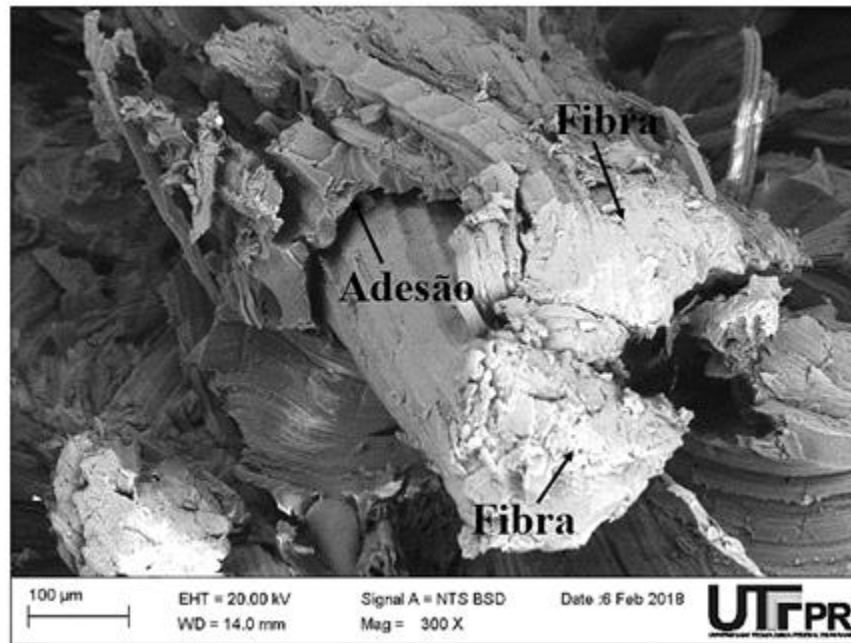
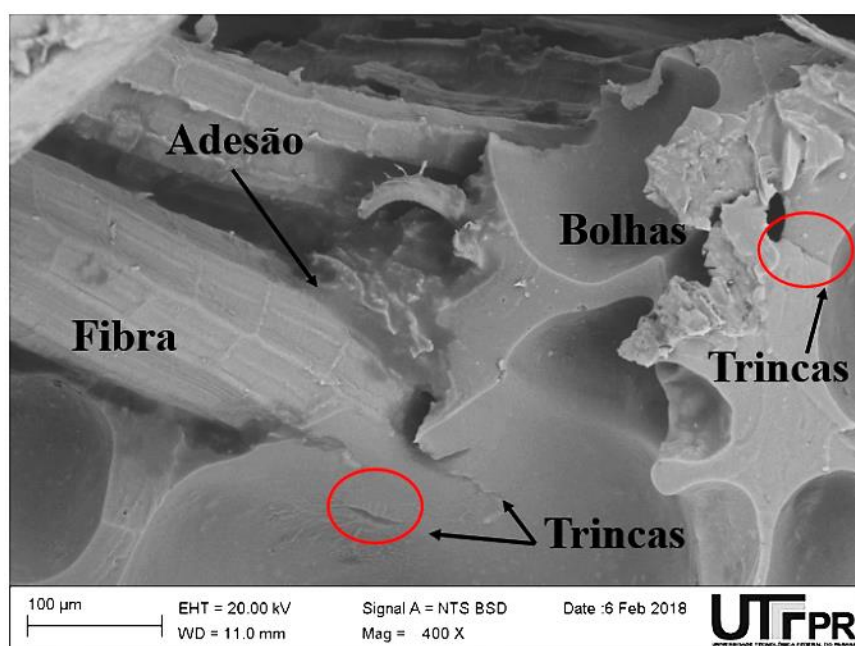
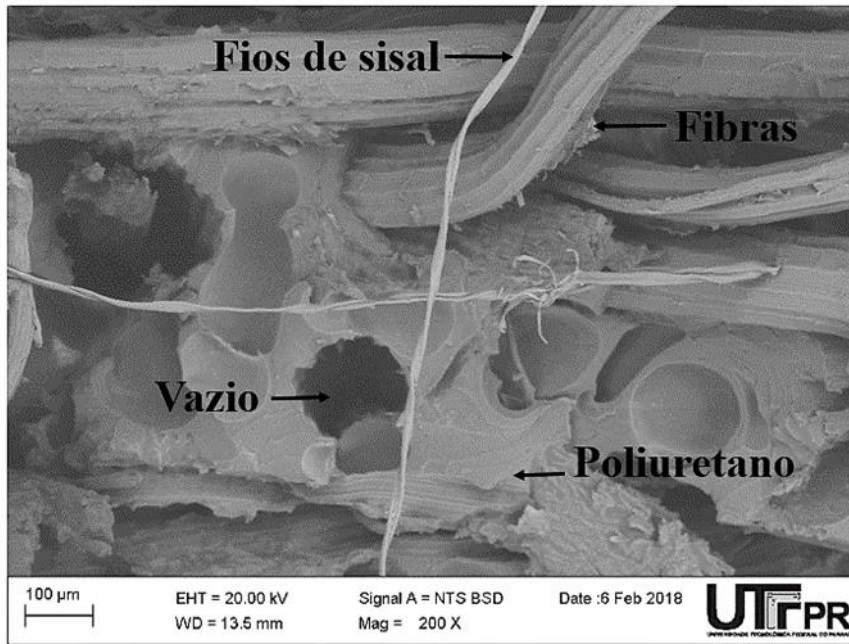


Figura 27 - (a) e (b) Micrografia da fratura do compósito de fibras de sisal de 70°C, 90 minutos e 4 MPa em fratura criogênica. **Fonte: Autoria Própria.**

Pode-se notar a presença de bolhas, que é característica do poliuretano e de vazios, que podem ser devido ao não recobrimento homogêneo das fibras quando adicionadas à matriz polimérica e também à tendência das fibras de armazenar água devido a sua estrutura vegetal. Vazios e bolhas são evidências de inícios de trincas em pontos ao redor da extremidade e o início de propagação na Figura 28 (a) e (b) do compósito preparado em 24 h e 4 MPa em temperatura ambiente. Apesar de vazios e bolhas nota-se adesão entre o reforço e a matriz.



(a)



(b)

Figura 28 - (a) e (b) Micrografia da fratura do compósito de fibras de sisal de 24h e 4 MPa. **Fonte: Autoria Própria.**

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho o compósito de fibras dispersas de sisal e poliuretano derivado do óleo de mamona foi investigado em relação ao seu processamento e caracterização, como objetivo de definir os parâmetros de temperatura, tempo e pressão adequados para obtenção deste material. Com base nos resultados obtidos, as conclusões são:

- Entre os compósitos preparados com a metodologia misturando o pré-polímero e o polioliol juntos, observou-se que os parâmetros utilizados para o desenvolvimento do compósito para a condição 70 °C, 90 min e 4 MPa resultou em $83,00 \pm 9,28$ MPa valor que foi superior aos demais compósitos preparados nas temperaturas de 60 e 80°C resultando em $54,80 \pm 6,00$ e $66,78 \pm 8,12$ MPa respectivamente. Para o compósito de 24 h e 4 MPa a resistência mecânica foi inferior à $35,86 \pm 7,20$ quando comparado ao compósito processados em 70 °C, 90 min e 4MPa.
- Por meio da análise térmica pode-se concluir que os compósitos apresentaram um início de perda de massa em aproximadamente 50 °C e estabilidade térmica a partir de 180 C. A temperatura utilizada no processamento do compósito que apresentou a melhor resistência foi a de 70 °C, pois os componentes da fibra de sisal e do poliuretano não perderam as suas características.
- A partir da análise de espectrometria de infravermelho verificou-se no compósito de 70 °C, 90 minutos e 4 MPa ocorrência de interação dos radicais NCO do poliuretano com os radicais hidroxilas presentes na superfície das fibras de sisal, que garante a adesão entre a interface entre fibra e matriz polimérica.
- Para testes de fratura criogênica foi possível observar a adesão entre a interface fibra/matriz característica importante para diversas propriedades do compósitos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados obtidos seguem sugestões para trabalhos futuros:

- Obter compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona com tecido de sisal ou utilizando outras fibras vegetais com os parâmetros desta pesquisa, com objetivo de avaliar a resistência mecânica.
- Avaliar as condições internas como temperatura e umidade, afim de verificar se há alteração no material.
- Analisar o compósito de sisal e poliuretano derivado do óleo de mamona com equipamentos semiautomáticos para verificar se há mudanças no comportamento mecânico do compósito.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Callister, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5º ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [2] Ventura, A.M.F.M. **Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas**. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, v. 21, n. n.3/4, p. 10–19, 2009.
- [3] Hejazi, S.M. *et al.* **A simple review of soil reinforcement by using natural and synthetic fibers**. *Construction and Building Materials*, v. 30, p. 100–116, 2012. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.11.045
- [4] Vilar, W.. **Química e Tecnológica dos Poliuretanos**, 3 ed. Consultoria, V. Rio de Janeiro, 2004.
- [5] Fuente, A. e McPherson, B. **Organic solvents and hearing loss: The challenge for audiology**. *International Journal of Audiology*, v. 45, n. 7, p. 367–381, 2006. DOI: 10.1080/14992020600753205
- [6] Brauch, H. *et al.* **VHL mutations in renal cell cancer: does occupational exposure to trichloroethylene make a difference?** *Toxicology Letters*, v. 151, n. 1, p. 301–310, 2004. DOI: 10.1016/j.toxlet.2003.12.074
- [7] Baelum, J.D; Andersen I, M.L. **Acute and subacute symptoms among workers in the printing industry**. *British Journal of Industrial Medicine*, v. 39, p. 70–75, 1982.
- [8] John, M.J. e Thomas, S. **Biofibres and biocomposites**. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.05.040
- [9] Brito, G.F. *et al.* **Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011. DOI: 1809-8797
- [10] Cangemi, J.M., Santos, A.M. dos e Claro Neto, S. **Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil**. *Química Nova na Escola*, v. 31, n. 3, p. 159–164, 2009. Disponível em: http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br/arquivos/File/2010/artigos_teses/quimica/poliuretano_polimero_versatil.pdf
- [11] Li, Y., Mai, Y.-W. e Ye, L. **Sisal fibre and its composites: a review of recent developments**. *Composites Science and Technology*, v. 60, n. 11, p. 2037–2055, 2000. DOI: 10.1016/S0266-3538(00)00101-9
- [12] Poletto, M. **Compósitos termoplásticos com madeira - uma breve revisão**. *Revista*

- Interdisciplinar de Ciência Aplicada.v. 2, p. 42–48, 2017.
- [13] Saheb, N. e Jog, J. **Natural Fiber Polymer Composites : A Review**. Advances in polymer technology, v. 2329,n. July, p. 351–363, 2015. DOI: 10.1002/(SICI)1098-2329(199924)18
- [14] Silva, R.V. da. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 139f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo - USP. 2003. DOI: 10.11606/T.88.2003.tde-29082003-105440
- [15] Rabello, M.S. **Aditivação de Polímeros**. Ed.Artliber Cidade, 2000.
- [16] Merlini, C. **Análise Experimental de Compósitos de Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona e Fibras de Bananeira**. 102 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2011.
- [17] Pacheco-Torgal, F. e Jalali, S. **Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review**. Construction and Building Materials, v. 25,n. 2, p. 575–581, 2011. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.07.024
- [18] Silvestre, Filho, G.D. **Derivado De Óleo De Mamona Reforçado Por Fibra De Carbono : Contribuição Para O Projeto De Hastes De Implante De Quadril**. 136p. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2001.
- [19] Monteiro, S.N. *et al.* **Efeito da Interface Fibra / Matriz Sobre a Resistência de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Coco Effect of the Fiber / Matrix Interface on the Strength of Polymeric Composites Reinforced with Coir Fibers**. Revista Matéria, p. 395–402, 2006. DOI: 1517-7076
- [20] Poletto, M. *et al.* **Influência do Comprimento das Fibras nas Propriedades Mecânicas e Térmicas de Compósitos de Poliestireno e Fibras de Sisal**. In: *10º Congresso Brasileiro de Polímeros*. Foz do Iguaçu, 2009.
- [21] Joseph, K., Medeiros, E.S. e Carvalho, L.H. **Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal**. Polímeros, v. 9,n. 4, p. 136–141, 1999. DOI: 10.1590/S0104-14281999000400023
- [22] Martins, G.S. *et al.* **Caracterização Mecânica e Térmica de Compósitos de Poli (Cloro de Vinila) Reforçados com Fibras de Sisal**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14,n. 5, p. 326–333, 2004. DOI: 10.1590/S0104-14282004000500010
- [23] Monteiro, S.N. e D'Almeida, J.R.M. **Ensaio de Pullout em fibras lignocelulósicas: uma metodologia de análise**. Matéria (Rio de Janeiro), v. 11,n. 3, p. 189–196, 2006. DOI: 10.1590/S1517-70762006000300004

- [24] L.C Pardini, F.L.N. **Compósitos Estruturais: Ciências e Tecnologia**, Edgard Blu. São Paulo, 2006.
- [25] Fiorelli, J. *et al.* **Sugarcane bagasse and castor oil polyurethane adhesive-based particulate composite**. *Materials Research*, v. 16,n. 2, p. 439–446, 2013. DOI: 10.1590/S1516-14392013005000004
- [26] Simonassi, N.T. *et al.* **Reinforcement of Polyester with Renewable Ramie Fibers**. *Materials Research*, p. 1–9, 2017. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2016-1046
- [27] Nelson, P.M. *et al.* **Caracterização física e térmica de compósito de poliuretano derivado de óleo de mamona associado com partículas de bambu**. *Polímeros*, v. 23,n. ahead, p. 0–0, 2013. DOI: 10.1590/S0104-14282013005000007
- [28] Spadetti, C. *et al.* **Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose**. *Polímeros*, v. 27,n. spe, p. 84–90, 2017. DOI: 10.1590/0104-1428.2320
- [29] Hull, D.C.T.. **An Introduction to Composite Materials**, 2^o ed. Press, C. U. (org.) New York: University of Cambridge, 1996.
- [30] Mazur, R.L. *et al.* **Avaliações térmica e reológica da matriz termoplástica PEKK utilizada em compósitos aeronáuticos**. *Polímeros*, v. 18,n. 3, p. 237–243, 2008. DOI: 10.1590/S0104-14282008000300009
- [31] Pires, N.E. **Efeito do Tratamento de Superfície em Fibras de Juta no Comportamento Mecânico de Compósitos de Matriz Epóxi**. 58 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2009.
- [32] Joseph, S. *et al.* **A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres**. *Composites Science and Technology*, v. 62,n. 14, p. 1857–1868, 2002. DOI: 10.1016/S0266-3538(02)00098-2
- [33] Merlini, C., Soldi, V. e Barra, G.M.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, 2011. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2011.08.008
- [34] Azevedo, E.C. *et al.* **Instrumented indentation applied to the mechanical characterization of polyurethane derived from castor oil | Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona**. *Polimeros*, v. 19,n. 4, p. 336–343, 2009. DOI: 10.1590/S0104-14282009000400014
- [35] Väisänen, T. *et al.* **Utilization of agricultural and forest industry waste and residues**

- in natural fiber-polymer composites: A review.** Waste Management, v. 54, p. 62–73, 2016. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.04.037
- [36] Breunig, M. *et al.* **Direct liquefaction of lignin and lignin rich biomasses by heterogenic catalytic hydrogenolysis.** Biomass and Bioenergy, v. 111, p. 352–360, 2018. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.06.001
- [37] Zhu, H. *et al.* **Lignin depolymerization via an integrated approach of anode oxidation and electro-generated H₂O₂ oxidation.** RSC Advances, v. 4,n. 12, p. 6232, 2014. DOI: 10.1039/c3ra47516f
- [38] Munz, E.D. **Psychotherapie in der Psychiatrie.** Nervenheilkunde, v. 36,n. 10, p. 800–805, 2017. DOI: 10.1007/s13398-014-0173-7.2
- [39] Canevalloro, Júnior, S.. **Ciências dos Polímeros, 2º ed.** Editora: Artiber (org.) São Paulo, 2006.
- [40] Mano, E.B. **Introdução a Polímeros, 2º ed.** Blücher, E. (org.) São Paulo, 1999.
- [41] Fleming, R.J. **An introduction to polymer physics.** 2003. DOI: 10.1017/CBO9780511801280
- [42] Cunningham, D. **Estimation of VOC emissions.** Journal of Cleaner Production, v. 3,n. 4, p. 225–228, 1995. DOI: 10.1016/0959-6526(96)00003-0
- [43] Agência Nacional do Petróleo. **Autorização para o exercício da atividade de distribuição de solventes e a sua regulamentação.** Resolução nº 24 de 06 de setembro de. 2006.
- [44] (ANVISA), A.N. de V.S. **Resolução nº 480.** p. 23 de Setembro, 1990.
- [45] Release, P. **International Agency for Research on Cancer. Press release 153, 2004.** p. 153, 2004.
- [46] Companhia Ambiental do Estado de São paulo -CETESB. **Avaliação de Benzeno; Tolueno; o-Xileno; m, p-Xileno e Etilbenzeno na Atmosfera da Estação de Monitoramento de Pinheiros - Município de.** São Paulo, 2016.
- [47] Symanski, E. *et al.* **Demographic, Residential, and Behavioral Determinants of Elevated Exposures to Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes Among the U.S. Population: Results from 1999–2000 NHANES.** Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, v. 72,n. 14, p. 903–912, 2009. DOI: 10.1080/15287390902959706
- [48] Monteavaro, L.L. **Poliuretanas a partir de polióis de óleo de soja.** 91f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2005.
- [49] Chowdhury, Jayadev; Fouhy, K. **Vegetable oils : From table to gas tank.** Chemical

- Engineering. v 100, n° 2, p. 35, 1993.
- [50] Zlatani, A. *et al.* **Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 42,n. 5, p. 809–819, 2004. DOI: 10.1002/polb.10737
- [51] Szycher, M. **Szycher's Handbook of Polyurethanes, 2º ed.** Press, C. (org.) USA, 1999.
- [52] Silva, R.V. **Compósito de Resina Poliuretano Derivada de Óleo de Mamona e Fibras Vegetais.** 2003.
- [53] Fogaça, J.R. V. **Alunos Online.** 2013. Disponível em: <http://www.alunosonline.com.br/quimica/poliuretano> [Acessado 9 dezembro 2017]
- [54] Claro Neto, S. **Caracterização físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos.** Tese de Doutorado - Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos- SP. 1997.
- [55] Cangemi, J.M. **Biodegradação de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona.**163 f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2006.
- [56] Lopes, V.V.R. **Poliuretanas Obtidas a partir dos Óleos de Linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e Maracujá (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Degener) - Preparação e Caracterização.** Tese de Doutorado. Universidade de Brasília. 2009.
- [57] Cardoso, O.R. e Balaban, R.D.C. **Preparação de Resinas de Poliuretano à Base de Óleo de Mamona e Dietanolamina e sua Aplicação em Circuitos Eletroeletrônicos.** Polímeros Ciência e Tecnologia, v. 23,n. 4, p. 552–558, 2013. DOI: 10.4322/polimeros.2013.003
- [58] Kloss, R.J. **Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à Base de Poli(e-Caprolactona) Diol.** 203 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná., 2007.
- [59] Blass, A. **Processamento de Polímeros, 2º ed.** Editora UFSC (org.) Florianópolis, 1988.
- [60] Prasad, A.V.R. e Rao, K.M. **Mechanical properties of natural fibre reinforced polyester composites : Jowar , sisal and bamboo.** Materials and Design, v. 32,n. 8–9, p. 4658–4663, 2011. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.03.015
- [61] Barros, C.C; Lacerda, P.S.T; Lisboa, S.V; Goulart, A.S.M.R.. **Propriedade Mecânicas dos Compósitos Híbridos Vidro/Sisal.** Cadernos UniFOA, v. 18, p. 33–38, 2012.
- [62] Paiva, J.M.F., Trindade, W.G. e Frollini, E. **Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais.** Polímeros, v. 9,n. 4, p. 170–176, 1999. DOI: 10.1590/S0104-14281999000400028
- [63] **Characterization of natural fiber and composites – A review.** Journal of Reinforced

- Plastics and Composites, v. 32,n. 19, p. 1457–1476, 2013. DOI: 10.1177/0731684413495322
- [64] Faruk, O. *et al.* **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010**. Progress in Polymer Science, v. 37,n. 11, p. 1552–1596, 2012. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003
- [65] Rong, M.Z. *et al.* **The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites**. Composites Science and Technology, v. 61,n. 10, p. 1437–1447, 2001. DOI: 10.1016/S0266-3538(01)00046-X
- [66] Bledzki, A.K., Reihmane, S. e Gassan, J. **Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites**. Journal of Applied Polymer Science, v. 59,n. 8, p. 1329–1336, 1996. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960222)59:8<1329::AID-APP17>3.3.CO;2-5
- [67] Sengupta, R. *et al.* **A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties**. Engineering, v. 47, p. 21–25, 2007. DOI: 10.1002/pen
- [68] Sgriccia, N., Hawley, M.C. e Misra, M. **Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 39,n. 10, p. 1632–1637, 2008. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.07.007
- [69] Adler, E. **Wood Science and Technology**. Wood Science, v. 8, p. 169–218, 1977.
- [70] Henrique, P. *et al.* **Vegetal fibers in polymeric composites : a review**. Polimeros, v. 25,n. 1, p. 9–22, 2015. DOI: 10.1590/0104-1428.1722
- [71] Alves Fidelis, M.E. *et al.* **The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers**. Journal of Materials Research and Technology, v. 2,n. 2, p. 149–157, 2013. DOI: 10.1016/j.jmrt.2013.02.003
- [72] Mueller, D.H. e Krobjilowski, A. **New Discovery in the Properties of Composites Reinforced with Natural Fibers**. Journal of Industrial Textiles, v. 33,n. 2, p. 111–130, 2003. DOI: 10.1177/152808303039248
- [73] Leão M. R. **Tratamento Superficial de Fibra de Coco e aplicação em Materiais Compósitos como Reforço do Polipropileno**. 89 f. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. 2008.
- [74] Barbosa, A.P. **Características Estruturais e Propriedades de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Buriti**. 140 f. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. 2011.
- [75] Tomczak, F., Satyanarayana, K.G. e Sydenstricker, T.H.D. **Studies on lignocellulosic**

- fibers of Brazil: Part III - Morphology and properties of Brazilian curauá fibers.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 38,n. 10, p. 2227–2236, 2007. DOI: 10.1016/j.compositesa.2007.06.005
- [76] Tomczak, F., Sydenstricker, T.H.D. e Satyanarayana, K.G. **Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 38,n. 7, p. 1710–1721, 2007. DOI: 10.1016/j.compositesa.2007.02.004
- [77] Medina, J.C.M. **Plantas Fibrosas da Flora Mundial.** Instituto Agronômico de Campinas (org.) 1959.
- [78] EMBRAPA. **Cultivo do Sisal no Nordeste Brasileiro.** Circular Técnica, v. 123, p. 1–24, 2008.
- [79] Miriam, C.B. **Pré-Tratamento fosfórico e fitobiomassa residual e bioconversão de pentoses.** 234f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. 1987.
- [80] Verney, J.C.K. de, Lima, M.F.S. e Lenz, D.M. **Properties of SBS and sisal fiber composites: ecological material for shoe manufacturing.** Materials Research, v. 11,n. 4, p. 447–451, 2008. DOI: 10.1590/S1516-14392008000400012
- [81] Alvarenga Jr., E.R. **Cultivo e aproveitamento do licuri (Syagrus coronata).** Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC/ MG. Dossiê Técnicoécnico, p. 1–33, 2012.
- [82] Silva, O. R. R da ; Beltrão, N.E.R. de M. **O agronegócio do Sisal no Brasil.** Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária. Embrapa-CNPA., p. 205, 1999.
- [83] Silva, D.A.C. **Compósitos de Polipropileno reforçados com Fibras de Sisal para uso na Indústria Automobilística.** 2010.
- [84] Dixit, S. *et al.* **Natural Fibre Reinforced Polymer Composite Materials - A Review.** v. 8,n. 2 OP-Polymers from Renewable Resources. 2017, Vol. 8 Issue 2, p71-78. 8p., p. 71, 2017. Disponível em: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&site=eds-live&db=a9h&AN=121891548>
- [85] Soto Izquierdo, I. *et al.* **Sisal fiber reinforced hollow concrete blocks for structural applications: Testing and modeling.** Construction and Building Materials, v. 151, p. 98–112, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.072
- [86] Spinacé, M.A.S. *et al.* **Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal × curauá.** Polímeros, v. 21,n. 3, p. 168–174, 2011. DOI: 10.1590/S0104-14282011005000036
- [87] Santos, D.O.J., Fontes, C.M.A. e Lima, P.R.L. **Uso de agregado miúdo reciclado em**

- matrizes cimentícias para compósitos reforçados com fibras de sisal.** Revista Materia, v. 22,n. 1, 2017. DOI: 10.1590/S1517-707620170001.0133
- [88] Silva, R.V; Silvestre Filho, G.D; Santos, N.C;Bose Filho, W.W; Carvalho, J.. S. **Comportamento mecânico do compósito sisal/poliuretano derivado de óleo de mamona.** In: *14 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.* São Pedro-São Paulo, 2000, p. 601–612,.
- [89] Martin, A.R. *et al.* **Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana.** Polímeros, v. 19,n. 1, p. 40–46, 2009. DOI: 10.1590/S0104-14282009000100011
- [90] Vasco, M.C. **Efeito da Radiação Gama sobre as Propriedades Mecânicas de Compósito de Fibra de Sisal/ Poliuretana sem uso de Agentes de Acoplamento.** 130f. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2014.
- [91] Milanese, C.A. **Processamento e Caracterização de Compósito Fibra de Sisal/Resina Epóxi via RTM.** 123 f. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista. 2012.
- [92] Milanese, A.C., Cioffi, M.O.H. e 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. DOI: 10.1590/S1516-14392012005000019
- [93] Chang, C.-Y., Hourng, L.-W. e Chou, T.-Y. **Effect of Process Variables on the Quality of Compression Resin Transfer Molding.** Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 25,n. 10, p. 1027–1037, 2006. DOI: 10.1177/0731684406064997
- [94] Zeck, S.E.C. **Utilização de Espumas Uretânicas no Tratamento de Óleo Mineral Isolante Contaminado com PCB.** 107 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2004.
- [95] Judawisastra, H., Falencia, F. e Abdullah, A.H.D. **Effects of Processing Temperature and Chemical Treatment on Tensile Strength of Kenaf Fiber - Reinforced Polypropylene Waste Composites.** Key Engineering Materials, v. 471–472, p. 963–968, 2011. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.471-472.963
- [96] Kaynak, C., Akgul, E. e Isitman, N.A. **Effects of RTM mold temperature and vacuum on the mechanical properties of epoxy/glass fiber composite plates.** Journal of Composite Materials, v. 42,n. 15, p. 1505–1521, 2008. DOI: 10.1177/0021998308092204
- [97] Paes B.J; Nunes, T.S; Lahr R.A.F; Nascimento, F.M; Lacerda, A.M.. **Qualidade de Chapas de Partículas de Pinus elliottii coladas com resina poliuretana sob diferentes combinações de pressão e temperatura.** In: *Ciência Florestal.* Santa Maria:

- Universidade Federal de Santa Maria, 2011, p. 551–558,.
- [98] **Kehl- Indústria e Comércio LTDA-ME**. 2006. Disponível em: www.kehl.ind.br [Acessado 18 março 2018]
- [99] Associação Comunitária de Produção e Comercialização de Sisal (APAEB). **Ficha Técnica**. [sem data].
- [100] ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. D790**. Annual Book of ASTM Standards, p. 1–12, 2002. DOI: 10.1520/D0790-15E02.
- [101] EUROPEAN STANDARD. EN 323. **Determinação da massa específica. Versão em português**. 2002.
- [102] Garcia, D.P., Caraschi, J.C. e Ventorim, G. **Decomposição Térmica De Pellets De Madeira Por Tga**. *Holos*, v. 1, p. 327, 2016. DOI: 10.15628/holos.2016.3886
- [103] EUROPEAN STANDARD. EN317. **Determination of swelling in thickness after immersion in water. English version**. 2002.
- [104] Joseph, K. *et al.* **A review on sisal fiber reinforced polymer composites**. *Engenharia Agrícola*, v. 3, n. 083, p. 367–379, 1999. Disponível em: <http://www.agriambi.com.br/revista/v3n3/367.pdf>
- [105] Lopes, F.F.M. *et al.* **Efeitos dos tratamentos Superficiais na Redução da absorção de água nas fibras de sisal**. *Revista Brasileira de Educação Agrícola Superior*, v. 23, n. 2005, p. 80–85, 2008. Disponível em: http://www.abeas.com.br/wt/files/18_2008.1.pdf
- [106] Campos, A. de *et al.* **Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal**. *Polímeros*, v. 21, n. 3, p. 217–222, 2011. DOI: 10.1590/S0104-14282011005000039
- [107] Yang, H. *et al.* **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis**. *Fuel*, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013
- [108] Plepis, A.M.. **Caracterização térmica e viscoelásticas de resinas poliuretanas derivadas do óleo de mamona. 155f. Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Paulo. IQSP-USP**. 1991.
- [109] Teodoro, K.B.R. *et al.* **Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração**. *Polímeros*, v. 21, n. 4, p. 280–285, 2011. DOI: 10.1590/S0104-14282011005000048
- [110] Lopes, F.F.M. *et al.* **Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal**. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 14, n. 83, p. 783–788, 2010. DOI: 10.1590/S1415-43662010000700015

- [111] Almeida, E.L. de *et al.* **Preparação e caracterização de poliuretanos contendo diferentes quantidades de óleo de baru.** *Polímeros*, v. 26,n. 2, p. 176–184, 2016. DOI: 10.1590/0104-1428.2151
- [112] Guo, C., Zhou, L. e Lv, J. **Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites.** *Polymers and Polymer Composites*, v. 21,n. 7, p. 449–456, 2013. DOI: 10.1002/app
- [113] Kumre, A., Rana, R.S. e Purohit, R. **A Review on mechanical property of sisal glass fiber reinforced polymer composites.** *Materials Today: Proceedings*, v. 4,n. 2, p. 3466–3476, 2017. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.02.236
- [114] Santos, A.M., Neto, S.C. e Chierice, G.O. **Influência da relação NCO / OH no estudo do comportamento térmico do poliuretano derivado de óleo vegetal.** In: *Brazilian Journal of Thermal Analysis*. Rio Claro- São Paulo, 2014, p. 1–4,.
- [115] Mukherjee, P.S. e Satyanarayana, K.G. **An empirical evaluation of structure-property relationships in natural fibres and their fracture behaviour.** *Journal of Materials Science*, v. 21,n. 12, p. 4162–4168, 1986. DOI: 10.1007/BF01106524
- [116] Angrizani, C. a. *et al.* **Influência Do Comprimento Da Fibra De Sisal E Do Seu Tratamento Químico Nas Propriedades De Compósitos Com Poliéster.** In: *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Foz do Iguaçu: 17º CBECIMat- Congresso de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, p. 1–11,.
- [117] Soares Leal Neta, L. *et al.* **Caracterização físico-química de fibras de curauá e sua aplicação em compósitos poliméricos.** *Scientia Amazonia*, v. 4,n. 1, p. 21, 2015. DOI: 10.19178/Sci.Amazon.v4i1.21-27
- [118] Miranda N.M; Gebauer H. L; Vasco C. M; Neto C. S; Azevedo C. E. **Mechanical Propertir of the curauá/sisal polyurethane composites by the percentage od sisal fiber.** In: *BCCM-3 Brazilian Conference on Composite Materials*. Gramado, 2016.
- [119] di Franco, C.R. *et al.* **Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 86,n. 1, p. 95–103, 2004. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.009

ANEXO A

Curvas de tensão de flexão versus deformação das melhores condições encontradas para cada temperatura.

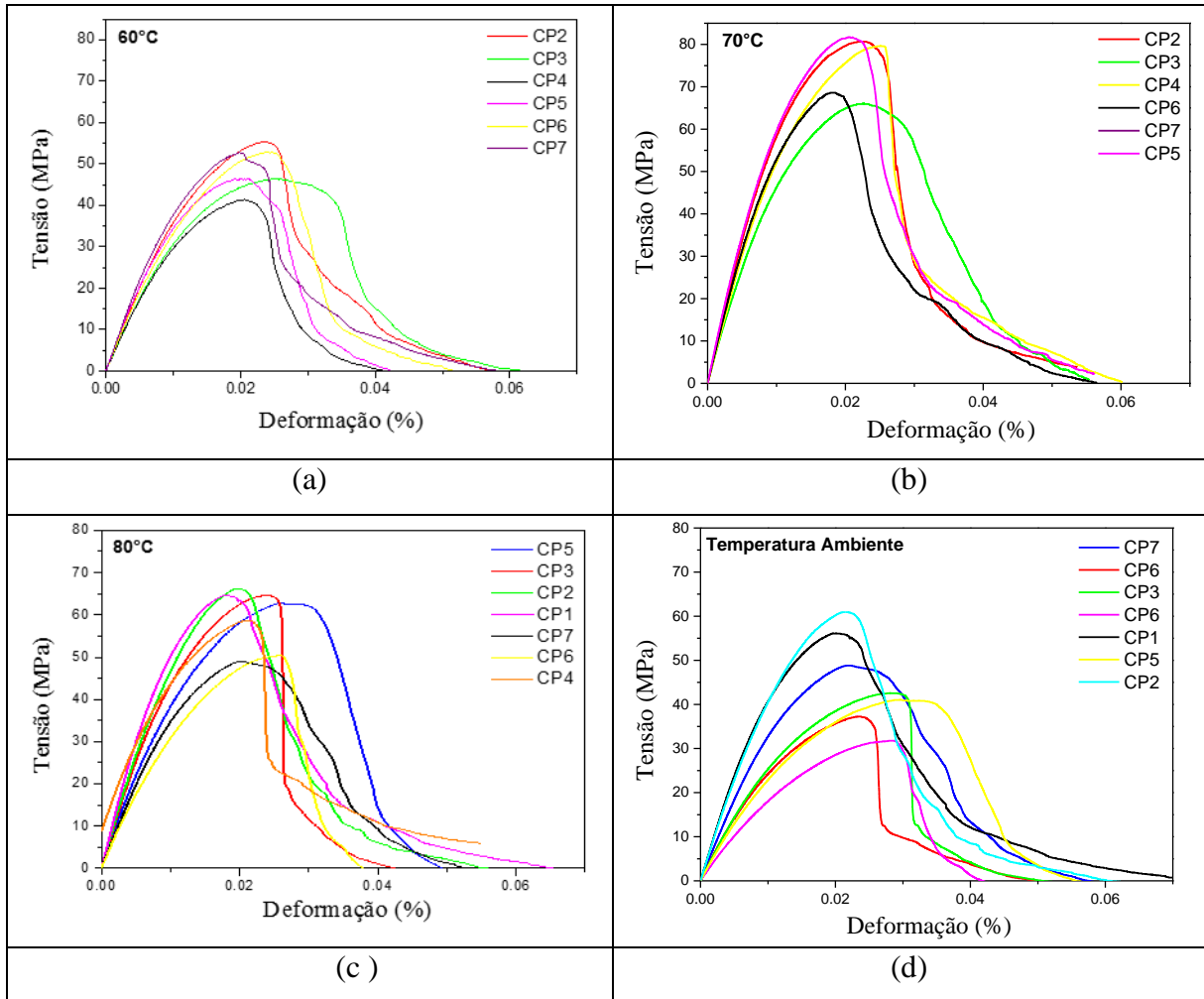


Figura 29 - Curvas tensão versus deformação das amostras de (a) 60° C, 70 °C, 80 °C e Temperatura Ambiente.
Fonte: Autoria Própria.

ANEXO B

Características do poliuretano adquirido disponibilizado pela Industria Kehl.

ENSAIO	RESULTADO
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