

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Claudia Merlini

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DE COMPÓSITOS DE  
POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA E  
FIBRAS DE BANANEIRA**

Florianópolis

2011



Claudia Merlini

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DE COMPÓSITOS DE  
POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA E  
FIBRAS DE BANANEIRA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme M.O. Barra

Co-orientador : Prof. Dr. Valdir Soldi

Florianópolis

2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária  
da  
Universidade Federal de Santa Catarina

M565a Merlini, Claudia

Análise experimental de compósitos de poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras de bananeira [dissertação] / Claudia Merlini ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra. - Florianópolis, SC, 2011.  
102 p.: il., graf.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências e apêndices

1. Engenharia de materiais. 2. Compósitos poliméricos. 3. Poliuretanas. 4. Mamona. 5. Fibras. I. Barra, Guilherme Mariz de Oliveira. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Claudia Merlini

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DE COMPÓSITOS DE  
POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA E  
FIBRAS DE BANANEIRA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 17 de fevereiro de 2011.

---

Prof. Guilherme M.O. Barra, Dr.  
Orientador

---

Prof. Valdir Soldi, Dr.  
Co-Orientador

---

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.  
Coordenador PGMAT

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Hazim Ali Al-Qureshi, Ph.D  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Pedro L. M. Barreto, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Pedro Henrique Hermes Araújo, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina



À minha mãe Dilce, às minhas irmãs  
Marisa, Marcia e Nilva e aos meus  
familiares e amigos.





## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Guilherme M. O. Barra, pela orientação, paciência, confiança, incentivo e inestimável amizade.

Ao meu co-orientador Prof. Valdir Soldi, pelo incentivo, oportunidade e contribuições acerca do trabalho.

Aos colegas do PoliCom, Sílvia Ramôa, Luiz Gustavo Ecco, Gabriel Norcia e Targa, Bruna Rosa, Daliana Müller, Tiago Cardoso, Jaqueline Mandelli, Nilda Martins e Adriana Silveira, por propiciarem um ótimo ambiente de trabalho, pela amizade, companheirismo e apoio.

À minha família, em especial minhas irmãs e minha mãe, pelo apoio, pelo carinho, pela compreensão e ajuda em todos os momentos.

Ao Rodrigo Cornelius pelo amor, carinho, amizade, estímulo e companheirismo.

Aos meus amigos, que colaboraram para meu crescimento pessoal.

À Marly Soldi pelo auxílio nas realizações dos ensaios mecânicos e análise térmica.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização dessa dissertação.

A CAPES pela bolsa concedida.



*Nunca deixe que lhe digam que não vale  
à pena acreditar no sonho que se tem  
Ou que seus planos nunca vão dar certo  
Ou que você nunca vai ser alguém...  
Quem acredita sempre alcança.*

Renato Russo



## RESUMO

A crescente preocupação global com relação ao meio ambiente e preservação de recursos naturais não renováveis têm incentivado pesquisas em diferentes áreas buscando a utilização de materiais oriundos de fontes renováveis. Nesse contexto, a utilização de fibras vegetais e poliuretano derivado do óleo de mamona em compósitos poliméricos mostram-se como uma boa alternativa. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da fração volumétrica, comprimento e tratamento alcalino das fibras de bananeira nas propriedades de compósitos com poliuretano derivado do óleo de mamona. As fibras de bananeira foram modificadas superficialmente com solução de hidróxido de sódio 10% por 1, 4 e 8 horas e caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG), resistência a tração e densidade. A partir dos espectros FTIR observou-se que com apenas 1 hora de tratamento já ocorreu modificações superficiais e na estrutura química das fibras. Compósitos poliméricos, com diferentes frações volumétricas e comprimentos de fibras sem e com tratamento alcalino por 1 hora, foram preparados a partir da moldagem por compressão. Os compósitos foram analisados por MEV, TG, calorimetria exploratória diferencial (DSC), FTIR, resistência a tração, absorção de água e ensaio de *pull-out*. Observou-se que o tratamento alcalino das fibras resultou em aumento na resistência a tração e módulo elástico dos compósitos, devido à mudança na morfologia da superfície das fibras tratadas, somado à maior concentração de grupos hidroxila livres que promovem maior adesão mecânica e química, respectivamente, entre as fibras e a matriz. Com o aumento da fração volumétrica e comprimento das fibras também se verificou uma melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos.

**Palavras-chave:** compósitos poliméricos, poliuretano, óleo de mamona, fibras de bananeira.



## ABSTRACT

The growing global concern with relationship to the environment and preservation of non-renewable natural resources has attracted researchers in different areas looking for ways to use materials from the renewable resources. In this context, the use of vegetable fibers and polyurethane derived from castor oil in polymeric composites shown to be a good alternative. The aim of this study was to evaluate the influence of the volume fraction, length and alkaline treatment of the banana fibers in the properties of the composites with polyurethane derived from castor oil. The surfaces of the banana fibers were modified by the contact with 10 wt.% sodium hydroxide solutions by 1, 4 and 8 hours and characterized by Fourier transformed infrared spectrometer (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TG), tensile strength and density. Through the FTIR spectra and SEM micrographs were observed that a modification in the chemical structure and morphology of the fibers occurred after one hour of alkaline treatment. Polymeric composites with different volume fractions and lengths of the untreated and treated fibers were prepared through compression molding process. The composites were analyzed by SEM, TG, differential scanning calorimetry (DSC), FTIR, tensile strength, water absorption and pull-out tests. It was observed that the alkaline treatment of the fibers increased the tensile strength and Young's modulus of the composites. These effects occurred due to the change in the morphology of the surface of the treated fibers and the high concentration of free hydroxyl groups that promote a better chemical and mechanical adhesion, respectively, between the fibers and polyurethane matrix. With the increase of the volume fractions and lengths of the fibers was also verified an improvement in the mechanical properties of the composites.

**Keywords:** polymeric composites, polyurethane, castor oil, banana fibers.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de materiais compósitos <sup>[15]</sup> .....	30
Figura 2 - Representação esquemática de compósitos reforçados com: (a) fibras descontínuas unidirecionais, (b) fibras descontínuas aleatórias e (c) fibras contínuas unidirecionais. <sup>[5,13,15]</sup> .....	30
Figura 3 - Efeito da deformação ao redor da fibra na matriz sob tensão: (a) fibra contínua, (b) fibra sem deformação e (c) fibra descontínua. <sup>[13,15]</sup> .....	31
Figura 4 - Curvas de tensão x posição quando o comprimento da fibra é: (a) igual ao comprimento crítico, (b) maior do que o comprimento crítico e (c) menor do que o comprimento crítico, para um compósito reforçado com fibras que esteja submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra. <sup>[5]</sup> .....	33
Figura 5 - Ensaio de <i>pull-out</i> .....	34
Figura 6 - Curva de tensão <i>versus</i> comprimento embutido no polímero obtida no ensaio de <i>pull-out</i> <sup>[16,17]</sup> .....	35
Figura 7 - Unidade básica da celulose <sup>[20]</sup> .....	38
Figura 8 - Estrutura de uma fibra vegetal: (a) Fibras de celulose; (b) Monofilamentos; (c) Feixes de microfibrilas; (d) Cadeias de moléculas de celulose. <sup>[20]</sup> .....	39
Figura 9 - Representação estrutural de uma microfibrila de uma fibra vegetal. <sup>[2]</sup> .....	40
Figura 10 - Pseudocaulo da bananeira: (a) vista longitudinal e (b) corte da secção transversal. <sup>[41]</sup> .....	41
Figura 11 - Subdivisões da bainha do pseudocaulo <sup>[40]</sup> .....	41
Figura 12 - Representação da reação para formação de um poliuretano, onde R1 e R2 são diferentes grupos orgânicos <sup>[8]</sup> .....	43
Figura 13 - Estrutura da cadeia do poliuretano obtido através da técnica de síntese do pré-polímero <sup>[44]</sup> .....	45
Figura 14 - Estrutura química: (a) ácido ricinoléico <sup>[9]</sup> e (b) óleo de mamona <sup>[50]</sup> .....	46
Figura 15 - Poliuretano sintetizado a partir do óleo de mamona e isocianato ...	46
Figura 16 - Fibras de bananeira utilizada nesse trabalho. ....	47
Figura 17 - Preparação dos compósitos: (a) compósito laminado e pré- curado por 2 horas, (b) submetido à pressão e (c) após a desmoldagem. ....	49
Figura 18 - Determinação da área da seção transversal de uma fibra de bananeira utilizando-se o software livre ImageJ.....	51
Figura 19 - Máscara de papel utilizada para o ensaio de tração das fibras.....	51
Figura 20 - Espectros de FTIR das fibras de bananeira: (a) sem tratamento, tratadas com NaOH 10% por (b) 1h, (c) 4h e (d) 8h.....	55
Figura 21 - MEV da seção transversal da fibra de bananeira, destacando-se (1) lúmen e (2) parede da célula: (a) sem tratamento e (b) tratada com NaOH por 1h .....	56
Figura 22 - MEV das fibras de bananeira: (a) sem tratamento, tratada com solução de NaOH 10% por (b) 1h, (c) 4h e (d) 8h. ....	57

Figura 23 - Curvas representativas de resistência à tração das fibras de bananeira sem e com tratamento alcalino .....	58
Figura 24 - Curva de TG e DrTG das fibras de bananeira sem tratamento e tratadas por 1 hora .....	60
Figura 25 - Curvas de <i>pull-out</i> para fibras de bananeira sem tratamento embutidas em poliuretano.....	62
Figura 26 - Curvas de <i>pull-out</i> para fibras de bananeira com tratamento alcalino por 1h, embutidas em poliuretano. ....	62
Figura 27 - Curvas representativas de resistência à tração do poliuretano e dos compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h (CT) e não tratadas (ST)....	64
Figura 28 - Resultados de tensão na ruptura para os compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h (CT) e não tratadas (ST), com diferentes frações volumétricas e comprimentos de fibras. ....	66
Figura 29 - Resultados de deformação na ruptura para os compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h (CT) e não tratadas (ST), com diferentes frações volumétricas e comprimentos de fibras. ....	67
Figura 30 - Módulo elástico para os compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h (CT) e não tratadas (ST), com diferentes frações volumétricas e comprimentos de fibras. ....	67
Figura 31 – Espectro de infravermelho: (a) poliuretano derivado do óleo de mamona, e compósitos com $V_f = 15\%$ e $\ell = 30$ mm com fibras (b) sem tratamento e (c) tratadas com NaOH por 1h. ....	69
Figura 32 - Mecanismo de reação entre os grupos isocianatos do poliuretano e a celulose das fibras de bananeira sugerida neste trabalho. ....	69
Figura 33 - Curva de TG e DrTG para o PU e para os compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h e não tratadas, $\ell = 30$ mm e com diferentes frações volumétricas. ....	72
Figura 34 - MEV dos compósitos com fibra de bananeira com e sem tratamento, com comprimento de fibra de 30 mm, com diferentes frações volumétricas: a) $V_f = 5\%$ ST (b) $V_f = 5\%$ CT, (c) $V_f = 10\%$ ST, (d) $V_f = 10\%$ CT, (e) $V_f = 15\%$ ST e (f) $V_f = 15\%$ CT .....	74
Figura 35 - MEV da superfície da fratura de tração dos compósitos com fração volumétrica de fibras de 5 %, com e sem tratamento, com comprimentos de: a) 10 mm ST, b) 10 mm CT, c) 20 mm ST, d) 20 mm CT, e) 30 mm ST e f) 30 mm CT.....	75
Figura 36 - MEV da superfície da fratura de tração dos compósitos com fração volumétrica de fibras de 15 %, com e sem tratamento, com comprimentos de: a) 10 mm ST, b) 10 mm CT, c) 20 mm ST, d) 20 mm CT, e) 30 mm ST e f) 30 mm CT.....	76
Figura 37 - Absorção de água a 25 °C do PU e dos compósitos com: (a) fibras de bananeira sem tratamento (ST) e (b) tratadas com NaOH 1h (CT), $\ell = 10$ mm, com diferentes frações volumétricas.....	78
Figura 38 - Absorção de água a 25 °C do PU e dos compósitos com: (a) fibras de bananeira sem tratamento (ST) e (b) tratadas com NaOH 1h (CT), $\ell = 20$ mm, com diferentes frações volumétricas. ....	79

Figura 39 - Absorção de água a 25 °C do PU e dos compósitos com: (a) fibras de bananeira sem tratamento (ST) e (b) tratadas com NaOH 1h (CT),  $\ell = 30$  mm, com diferentes frações volumétricas.....80



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e custo das fibras utilizadas como agente de reforço em matrizes poliméricas. ....	37
Tabela 2 - Composição química de algumas fibras vegetais (% mássica) .....	38
Tabela 3 - Propriedades das fibras de bananeira .....	59
Tabela 4 - Valores de temperatura de transição vítrea, para o PU e para os compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h e não tratadas, $\ell = 30$ mm e com diferentes frações volumétricas. ....	70
Tabela 5- Principais estágios envolvidos na degradação do PU e dos compósitos .....	73



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier  
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura  
TG - Análise Termogravimétrica  
DSC - Calorimetria exploratória diferencial  
L/D - Razão do comprimento com o diâmetro  
 $\ell_c$  - Comprimento crítico  
 $\ell$  - Comprimento da fibra  
 $\sigma_f$  - Limite de resistência à tração da fibra  
 $\tau_c$  - Tensão de cisalhamento entre a fibra e a matriz  
d - Diâmetro da fibra  
 $F_d$  - Força de arrancamento da fibra obtida no ensaio de tração  
 $\ell_e$  - Comprimento da fibra embutido na resina  
 $\text{g.cm}^{-3}$  - Gramas por centímetro cúbico  
 $^{\circ}\text{C}$  - Grau Celsius  
MPa - Mega Pascal  
GPa - Giga Pascal  
PU - Poliuretano  
TDI - Tolueno diisocianato  
MDI - Difenilmetano diisocianato  
HDI - Hexametildiisocianato  
IPDI - Isoforona diisocianato  
NCO - Isocianato  
OH - Hidroxila  
 $\text{g.mol}^{-1}$  - Grama por mol  
 $\text{mgKOH/g}$  - Milígrama de hidróxido de potássio por grama  
mm - Milímetro  
 $\mu\text{m}$  - Micrometro  
 $\text{mol.L}^{-1}$  - Moles por litro  
g - Grama  
rpm - Rotações por minuto  
ASTM - *American Society for Testing and Materials*  
ATR - Refletância Total Atenuada  
ISI - *International Scientific Instruments*  
 $\text{mm.mim}^{-1}$  - Milímetros por minuto  
 $\rho$  - Densidade  
m - Massa  
v - Volume

N - Newton

M - Percentual de água absorvido

$m_i$  - Massa da amostra seca

DrTG - Termogravimetria derivada

$^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  - Grau Celsius por minuto

NaOH - Hidróxido de Sódio

$V_f$  - Fração volumétrica de fibras

ST - Fibras de bananeiras sem tratamento

CT- Fibras de bananeiras tratadas com NaOH por 1 hora

$T_g$  - Temperatura de transição vítrea

$T_m$  - Temperatura de fusão

$T_{\text{pico}}$  - Temperatura do pico



# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
1.1 OBJETIVOS .....	27
1.1.1 Objetivo Geral.....	27
1.1.2 Objetivos Específicos .....	27
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>29</b>
2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	29
<b>2.1.1 Compósitos poliméricos reforçados com fibras</b> .....	<b>30</b>
2.1.1.1 Comprimento crítico das fibras.....	32
2.1.1.2 Interface fibra/matriz .....	35
2.2 FIBRAS VEGETAIS .....	36
<b>2.2.1 Fibra de bananeira</b> .....	<b>40</b>
2.3 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS FIBRAS VEGETAIS .....	42
2.4 POLIURETANO .....	43
<b>2.4.1 Poliuretano derivado do óleo de mamona</b> .....	<b>45</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
3.1 MATERIAIS .....	47
<b>3.1.1 Poliuretano</b> .....	<b>47</b>
<b>3.1.2 Fibras de bananeira</b> .....	<b>47</b>
3.2 MÉTODOS .....	48
<b>3.2.1 Tratamento alcalino das fibras de bananeira</b> .....	<b>48</b>
<b>3.2.2 Preparação do Poliuretano</b> .....	<b>48</b>
<b>3.2.3 Preparação dos compósitos</b> .....	<b>48</b>
3.3 CARACTERIZAÇÃO .....	49
<b>3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>49</b>
<b>3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	<b>50</b>
<b>3.3.3 Resistência à tração</b> .....	<b>50</b>
<b>3.3.4 Determinação da densidade das fibras</b> .....	<b>52</b>
<b>3.3.5 Ensaio de pull-out</b> .....	<b>52</b>
<b>3.3.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</b> .....	<b>53</b>
<b>3.3.7 Análise Termogravimétrica (TG)</b> .....	<b>53</b>
<b>3.3.8 Ensaio de absorção de água</b> .....	<b>53</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>55</b>
4.1 FIBRAS DE BANANEIRA.....	55
4.2 COMPRIMENTO CRÍTICO E TENSÃO CISALHANTE INTERFACIAL .....	61
4.3 COMPÓSITOS .....	63
<b>4.3.1 Resistência a tração</b> .....	<b>63</b>
<b>4.3.2 Espectroscopia no infravermelho</b> .....	<b>68</b>
<b>4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial</b> .....	<b>70</b>
<b>4.3.4 Análise termogravimétrica</b> .....	<b>71</b>
<b>4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura</b> .....	<b>73</b>

<b>4.3.6 Absorção de água.....</b>	<b>77</b>
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>81</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>85</b>
<b>APÊNDICE A – Propriedades mecânicas do PU e dos compósitos com fibras tratadas e não tratadas com diferentes comprimentos e frações volumétricas.....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE B – Análise Estatística ANOVA para os resultados de tensão na ruptura, deformação e módulo elástico dos compósitos .....</b>	<b>95</b>
<b>APÊNDICE C – Espectro de infravermelho dos compósitos com fração volumétrica de 5 e 10%. .....</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE D – MEV dos compósitos.....</b>	<b>99</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação da sociedade com o meio ambiente e a demanda por produtos ecologicamente corretos tem levado a busca por materiais de fontes renováveis para serem utilizados em diferentes segmentos industriais. Além disso, a criação de leis ambientais mais rígidas tem promovido mudanças na indústria, no sentido de desenvolver processos e produtos de menor impacto ambiental, compatíveis com o meio ambiente. As fibras vegetais inserem-se neste contexto sob todos os pontos de vista, uma vez que são de fonte renovável, recicláveis e em países tropicais como o Brasil, são produzidas em abundância.<sup>[1]</sup>

Nos últimos anos, várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de utilizar fibras vegetais (fibras de bananeira, juta, coco, sisal, entre outras), como agente de reforço em matrizes poliméricas para substituição total ou parcial das fibras sintéticas (fibras de vidro e carbono). Dentre as fibras vegetais, destacam-se as fibras de bananeira, pois são oriundas de um rejeito da cultura, sendo retiradas do pseudocaule, que seria deixado na lavoura para sua decomposição natural, após a colheita dos frutos. Com isso, sua utilização como reforço em matrizes poliméricas mostra-se viável, pois além de estar utilizando um material oriundo de fonte renovável, pode-se utilizar de forma adequada um resíduo da produção agrícola. Essas fibras vegetais possuem algumas vantagens quando comparadas as fibras de vidro, tais como, baixa densidade, baixo custo, boas propriedades mecânicas específicas, são recicláveis e biodegradáveis.<sup>[2]</sup>

No entanto, a eficiência do reforço fibroso depende da escolha da matriz polimérica a ser utilizada para a fabricação do compósito, bem como de diferentes parâmetros, tais como orientação, dispersão e comprimento das fibras, propriedades e fração volumétrica dos componentes presentes.<sup>[3]</sup> Outro fator importante é adesão interfacial entre as fibras e a matriz polimérica, uma vez que quanto maior a afinidade química das fases presentes, maior será a transferência de tensões da matriz para as fibras, resultando em aumento das propriedades mecânicas do compósito.<sup>[4,5]</sup> A adesão das fibras vegetais com matrizes poliméricas pode ser melhorada através de diferentes tratamentos químicos ou físicos da superfície das fibras. Dos métodos utilizados, o tratamento alcalino das fibras extrai a lignina e principalmente a hemicelulose, resultando em aumento mudanças na morfologia superficial e aumento do número de grupos reacionais que poderão reagir com a matriz.<sup>[2,5,6,7]</sup>

Entre as matrizes poliméricas, o poliuretano baseado em óleos vegetais, oriundas de fontes renováveis, forma a base para um portfólio de sustentabilidade, de produtos eco-eficientes que podem competir no mercado atual, ainda baseado em produtos derivados de petróleo, em diversas aplicações, como por exemplo, na indústria automobilística, na construção civil e em embalagens.<sup>[2]</sup> O poliuretano pode ser produzido pela reação de um diisocianato e de um polioliol derivado de óleos vegetais, tais como óleo de mamona,<sup>[8]</sup> e óleo de soja<sup>[9]</sup>. Os óleos vegetais têm sido muito utilizados na preparação de poliuretanos por serem matérias-primas abundantes e de rápida renovação. O óleo de mamona torna-se particularmente interessante por possuir uma maior quantidade de grupos hidroxilas, devido à presença do ácido ricinoléico que representa mais de 90% dos ácidos graxos presentes em sua estrutura, que o torna um polioliol natural.<sup>[2,9]</sup>

Visando o aproveitamento de materiais de fontes renováveis e com viabilidade para serem utilizados em diversos setores tecnológicos, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de compósitos poliméricos, utilizando como matriz poliuretano derivado do óleo de mamona e, como reforço, fibras de bananeira.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo obter compósitos de fibras de bananeira descontínuas em matriz de poliuretano derivado do óleo de mamona e avaliar suas propriedades para aplicações tecnológicas.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Investigar o efeito do tempo de tratamento alcalino das fibras de bananeira em suas propriedades mecânicas, térmicas e microestrutura.
- Determinar o comprimento crítico das fibras de bananeira para que a mesma atue como agente de reforço na matriz de poliuretano.
- Avaliar a influência da concentração, do tratamento superficial e comprimento das fibras de bananeira nas propriedades mecânicas, térmicas e microestrutura de compósitos com matriz de poliuretano derivado do óleo de mamona.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

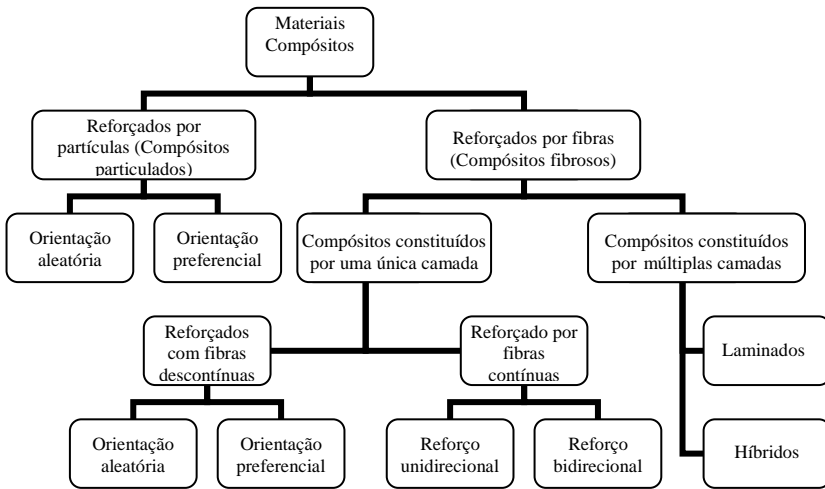
Compósitos podem ser definidos como uma mistura física de dois ou mais materiais com composições, estruturas e propriedades diferentes que são combinados para formar um material de engenharia constituído por duas ou mais fases, com propriedades superiores aos componentes individuais. Os compósitos são formados pela matriz, fase contínua, que pode ser constituída por material metálico, cerâmico ou polimérico e pela fase dispersa.<sup>[5,10]</sup>

A escolha da matriz dependerá das propriedades exigidas para uma determinada aplicação, como também do processo de fabricação escolhido e do custo associado. A matriz tem o papel de manter a integridade estrutural do compósito através da ligação com a fase dispersa em virtude de suas características coesivas e adesivas, além de transferir o carregamento para a fase dispersa.<sup>[11,12]</sup> A combinação única de propriedades físicas e químicas existentes em compósitos com matrizes poliméricas vem proporcionando a expansão da utilização destes materiais em vários segmentos, tais como, indústria aeronáutica, automobilística, eletro-eletrônicos, esportes e também na área médica e de construção civil.<sup>[1]</sup>

Em compósitos poliméricos, a fase dispersa é formada por um componente que pode ser um agente de reforço ou de enchimento. O material de reforço é, usualmente, mais rígido e resistente que a matriz e sua função é melhorar as propriedades mecânicas do polímero, enquanto que a carga de enchimento é usada para modificar as propriedades da matriz polimérica e/ou reduzir custos.<sup>[1,13]</sup>

Os materiais compósitos podem ser classificados de acordo com a geometria da fase dispersa em: compósitos particulados, fibrosos e estruturais, conforme ilustrado na Figura 1. Os compósitos particulados apresentam em sua estrutura uma fase formada por partículas dispersas e distribuídas na matriz polimérica. Normalmente, as cargas particuladas atuam como enchimento, com a finalidade de diminuir o custo, não ocorrendo mudanças significativas nas propriedades mecânicas do compósito quando comparado à matriz polimérica. Em contrapartida, os compósitos contendo fibras, usualmente apresentam propriedades mecânicas superiores aos compósitos particulados. As fibras são agentes de reforço mais eficientes do que as cargas particuladas devido à elevada relação do comprimento com o diâmetro (L/D), conhecida como

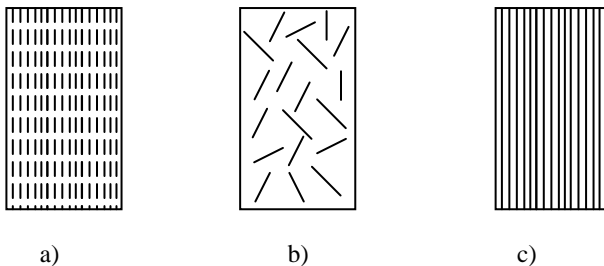
razão de aspecto, contribuindo para maior transferência de tensão e capacidade de suportar esforços mecânicos. <sup>[1,13]</sup>



**Figura 1** - Classificação de materiais compósitos <sup>[15]</sup>

### 2.1.1 Compósitos poliméricos reforçados com fibras

Do ponto de vista tecnológico, os compósitos com fibras são os mais importantes, pelo fato de resultarem em melhores propriedades específicas. As fibras podem ser contínuas ou descontínuas (curtas), alinhadas ou com distribuição aleatória, podendo ser obtidas em uma variedade de formas, conforme esquema ilustrativo da Figura 2. <sup>[5]</sup>

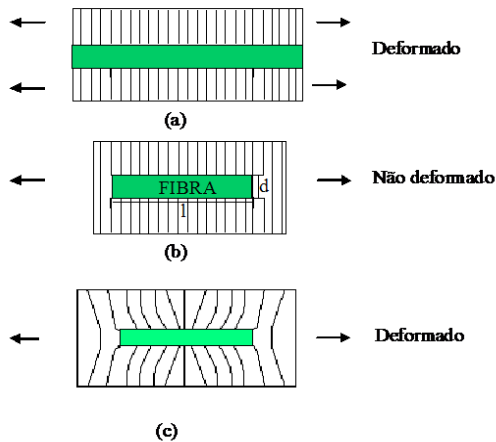


**Figura 2** - Representação esquemática de compósitos reforçados com: (a) fibras descontínuas unidirecionais, (b) fibras descontínuas aleatórias e (c) fibras contínuas unidirecionais. <sup>[5,13,15]</sup>



Em compósitos reforçados com fibras contínuas, as respostas mecânicas dependem do comportamento tensão-deformação das fibras e da matriz, das frações volumétricas das fases e da direção em que a tensão é aplicada. <sup>[5]</sup> Esses compósitos apresentam maior rigidez e resistência à tração na direção das fibras, porém com baixo desempenho mecânico na direção transversal às mesmas e, neste caso, sua resistência é controlada pelas propriedades da matriz. <sup>[8]</sup>

Os compósitos com fibras descontínuas apresentam menor eficiência de reforço do que as fibras contínuas, porém possuem maior facilidade de processamento a um menor custo, com a possibilidade de serem conformados em formas complexas que dificilmente podem ser obtidas para os compósitos com fibras contínuas. <sup>[5]</sup> O carregamento das fibras é função de sua orientação e de seu comprimento, sendo que as extremidades das fibras são pontos concentradores de tensões, que induzem a tensões cisalhantes na interface. <sup>[8]</sup> O efeito da deformação em compósitos com fibras contínuas e descontínuas é apresentado na Figura 3.



**Figura 3** - Efeito da deformação ao redor da fibra na matriz sob tensão: (a) fibra contínua, (b) fibra sem deformação e (c) fibra descontínua. <sup>[13,15]</sup>

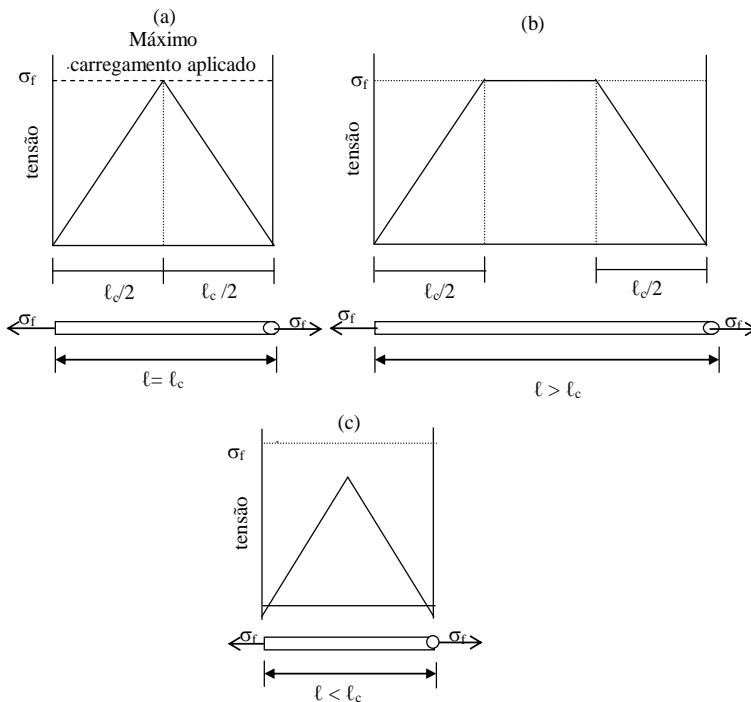
Existem vários parâmetros que influenciam as propriedades mecânicas de matrizes poliméricas reforçadas com fibras curtas, dentre estes, destacam-se: a dispersão, distribuição, orientação e o comprimento das fibras, as propriedades e a fração volumétrica dos componentes e a interface fibra/matriz.

### 2.1.1.1 Comprimento crítico das fibras

Para atuar efetivamente como agente de reforço, a fibra deve possuir um comprimento adequado, denominado de comprimento crítico ( $\ell_c$ ), assim a transferência de tensões da matriz para as fibras será mais eficiente. <sup>[5,16]</sup>

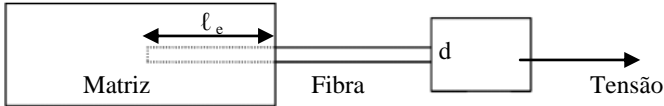
Quando uma tensão é aplicada a uma fibra e o comprimento da fibra é igual ao comprimento crítico, ( $\ell = \ell_c$ ), a carga máxima é atingida somente no centro da fibra, conforme ilustrado na Figura 4 (a). Com o aumento do comprimento da fibra ( $\ell > \ell_c$ ), a eficiência do reforço aumenta, uma vez que o carregamento máximo é distribuído ao longo da fibra, como mostrado na Figura 4 (b). Quando o comprimento da fibra é menor que o comprimento crítico ( $\ell < \ell_c$ ), a matriz apresenta deformações ao redor das fibras, de modo que não há transferência efetiva da tensão resultando numa baixa eficiência de reforço (Figura 4 (c)). <sup>[5]</sup> Nesses compósitos, a falha normalmente ocorre na interface com o desacoplamento (*debonding*) da fibra. <sup>[16]</sup>

As fibras contínuas apresentam comprimentos muito maiores do que  $\ell_c$ , (normalmente  $\ell > 15.\ell_c$ ), enquanto que as fibras descontínuas apresentam comprimentos menores que este. Para diversas combinações de matrizes reforçadas com fibras de carbono ou vidro, o comprimento crítico é cerca de 1 mm, que varia entre 20 e 150 vezes o diâmetro da fibra. <sup>[5]</sup>



**Figura 4** - Curvas de tensão x posição quando o comprimento da fibra é: (a) igual ao comprimento crítico, (b) maior do que o comprimento crítico e (c) menor do que o comprimento crítico, para um compósito reforçado com fibras que esteja submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra. <sup>[5]</sup>

O comprimento crítico e a tensão de cisalhamento ( $\tau_c$ ) dependem da adesão interfacial entre as fases presentes, da estrutura e propriedades das fibras e da matriz. <sup>[16,4]</sup> Estes dois parâmetros podem ser determinados através do ensaio de *pull-out* ou arrancamento de fibras, que consiste em arrancar uma fibra embutida em um material polimérico, conforme exemplificado na Figura 5, utilizando-se uma máquina universal de ensaios <sup>[16]</sup>



**Figura 5** - Ensaio de *pull-out*

A tensão de cisalhamento entre a fibra e a matriz ( $\tau_c$ ), pode ser calculada através da equação 1. <sup>[15]</sup>

$$\tau_c = \frac{F_d}{d\pi.\ell_e} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

$F_d$ : força de arrancamento da fibra obtida no ensaio de tração,

$d$ : diâmetro da fibra medido microscopicamente,

$\ell_e$ : comprimento da fibra embutido na resina

A partir do valor de tensão de cisalhamento interfacial pode-se calcular teoricamente o valor de  $\ell_c$  através da relação apresentada na Equação 2:

$$\ell_c = \frac{\sigma_f.d}{2\tau_c} \quad \text{Equação 2}$$

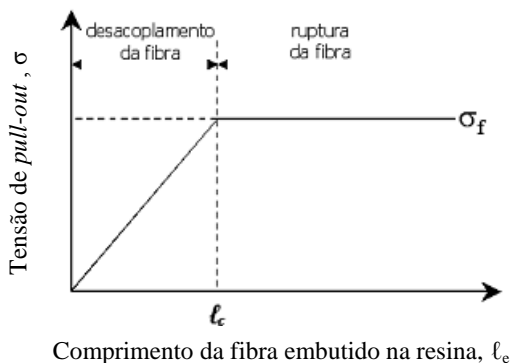
onde:

$\sigma_f$ : limite de resistência à tração da fibra (tensão na ruptura)

$d$ : diâmetro da fibra

$\tau_c$ : tensão de cisalhamento entre a fibra e a matriz

O valor de  $\ell_c$  também pode ser determinado experimentalmente, através da construção de uma curva de tensão *versus* comprimento da fibra embutida no polímero, conforme ilustrado na Figura 6. Para valores de  $\ell_e$  menores que o comprimento crítico, ocorre o arrancamento da fibra do polímero e, a partir de  $\ell_e = \ell_c$ , a fibra se rompe sem escorregar. <sup>[17]</sup>



**Figura 6** – Curva de tensão *versus* comprimento embutido no polímero obtida no ensaio de *pull-out* <sup>[16,17]</sup>

### 2.1.1.2 Interface fibra/matriz

A estrutura e as propriedades da interface fibra/matriz influenciam significativamente as propriedades mecânicas de materiais compósitos, pois é através da interface que os esforços atuantes na matriz são transferidos para o reforço. <sup>[18,19]</sup> Com a melhora da adesão interfacial, ocorre um aumento da transferência de tensões da matriz para as fibras, promovendo aumento das propriedades mecânicas, tais como, resistência à tração e módulo de elasticidade. <sup>[6]</sup>

Existem diversos mecanismos de adesão que podem ser formados entre a matriz e a fibra, para uma determinada combinação de materiais:

- Adsorção e molhamento: o molhamento efetivo da fibra pelo polímero remove o ar e cobre toda superfície da fibra, dependendo das tensões superficiais dos componentes. Para que este mecanismo ocorra, é necessário que a superfície da fibra esteja isenta de água. <sup>[11]</sup>
- Ligação química: é a forma mais eficaz de adesão em compósitos, podendo ocorrer principalmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, os quais servem de elo entre o reforço e o polímero, devido a sua dupla funcionalidade. <sup>[11]</sup> Esses agentes de acoplamento devem conter em sua estrutura uma parte que interage com a superfície da

fibra e outra com grupos orgânicos semelhantes às cadeias da matriz polimérica.<sup>[15]</sup>

- Interdifusão: é possível formar uma ligação entre duas superfícies por difusão das moléculas de uma fase na outra. Para que ocorra adesão, os parâmetros de solubilidade dos dois componentes devem ser próximos.<sup>[20]</sup>
- Atração eletrostática: ocorre em superfícies que apresentam cargas elétricas opostas, como no caso das interações ácido-base e ligações iônicas, sendo que a resistência da interface dependerá da densidade de cargas elétricas.<sup>[18]</sup>
- Adesão mecânica: esse é o mecanismo mais comum, sendo que o polímero efetua preenchimento completo da superfície da fibra, cobrindo todas as cavidades presentes. Uma maior rugosidade da superfície resultará em um aumento da resistência dessa ligação.<sup>[11,20]</sup>

As formas mais efetivas para se obter uma boa adesão interfacial são através dos mecanismos de adsorção e ligação química.<sup>[11]</sup>

## 2.2 FIBRAS VEGETAIS

Fibras vegetais são produzidas em praticamente todos os países e usualmente designadas de materiais lignocelulósicos. Podem ser classificadas de acordo com sua origem no vegetal, podendo ser agrupadas em fibras de caule (juta, linho e cânhamo) fibras de semente (algodão), fibras de fruto (coco) e fibras de folha (bananeira, sisal, carauá).<sup>[10,8]</sup>

A utilização das fibras vegetais é bastante extensa, abrangendo desde as aplicações na indústria têxtil, fabricação de vassouras, artigos de decoração e até como reforço de matrizes poliméricas. Nos últimos anos, as pesquisas a respeito do uso de fibras vegetais como agente de reforço em matrizes poliméricas têm aumentado muito devido principalmente à busca crescente por materiais, de fontes renováveis, com propriedades adequadas para substituir as fibras sintéticas em certas aplicações.<sup>[21]</sup>

Além disso, o Brasil é um dos países que possuem a maior biomassa do mundo e a maior extensão territorial cultivável, potenciais estes que devem ser mais explorados. Dessa forma, o emprego dessas

fibras pode contribuir para o desenvolvimento da economia em diversas regiões do país e evitar o êxodo rural. <sup>[22]</sup>

As fibras vegetais apresentam algumas vantagens em relação às fibras sintéticas, tais como, menor custo, menor densidade, são menos abrasivas, são biodegradáveis, de fonte abundante e de rápida renovação. <sup>[9,23]</sup> Mesmo apresentando propriedades mecânicas inferiores às fibras sintéticas, a densidade das fibras vegetais ( $\sim 1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ) é aproximadamente a metade da fibra de vidro ( $2,55 \text{ g.cm}^{-3}$ ), fazendo com que suas propriedades específicas sejam comparáveis às da fibra de vidro. <sup>[20]</sup> Outra vantagem das fibras vegetais é a quantidade de energia necessária para seu processamento, que é 80% menor do que a utilizada para a produção de fibras sintéticas. <sup>[2]</sup>

No entanto, apresentam como desvantagens, temperatura máxima de processamento de 200 °C, alta absorção de umidade ( $\sim 10\%$ ) e baixa resistência a microorganismos. <sup>[8,20]</sup> Além disso, as propriedades das fibras vegetais variam consideravelmente em função de sua estrutura, da região onde são extraídas da planta (caule, folha, semente) e das condições de processamento. <sup>[24]</sup> Outros fatores que também afetam as propriedades das fibras são o grau de polimerização e a estrutura cristalina (tipo de celulose, orientação das cadeias de celulose cristalinas e não-cristalinas). Portanto, é difícil de obterem-se propriedades mecânicas constantes para as fibras vegetais. <sup>[25]</sup> Na Tabela 1 são apresentadas as principais propriedades e o custo de algumas fibras sintéticas e naturais.

**Tabela 1** – Propriedades físicas e custo das fibras utilizadas como agente de reforço em matrizes poliméricas.

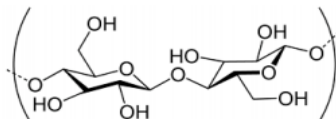
<i>Fibra</i>	<i>Densidade (<math>\text{g.cm}^{-3}</math>)</i>	<i>Tensão na ruptura (MPa)</i>	<i>Módulo Elástico (GPa)</i>	<i>Deformação (%)</i>	<i>Custo (R\$/Kg)</i>	<i>Referência</i>
<i>Carbono</i>	1,4	4000	230-240	1,4 - 1,8	50,00	[6]
<i>Vidro E</i>	2,5	2000-3500	70	2,5	3,50	[6]
<i>Asbesto</i>	2,6 - 3,4	3000	190	2,5	1,20	[20]
<i>Juta</i>	1,3	393 - 773	26,5	1,5 - 1,8	1,00	[6]
<i>Bananeira</i>	0,4 - 1,4	85 - 150	3,2 - 4,8	2,1	1,00	[26,27,28]
<i>Sisal</i>	1,5	511 - 635	9,4-22,0	2,0 - 2,5	0,36	[6]
<i>Coco</i>	1,1 - 1,4	131 - 175	4 - 13	15 - 40	1,00	[8,20]
<i>Bambu</i>	1,1	70 - 575	4,6-28,8	3,2	1,00	[20]

As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos naturais de fibrilas de celulose unidas por uma matriz de lignina e hemicelulose. Com exceção do algodão, <sup>[20]</sup> são constituídas por celulose, hemicelulose (ou poliose) e lignina; e em menor quantidade por outros componentes, como compostos inorgânicos, moléculas extraíveis com solventes e substâncias solúveis em água, entre outros. A composição química (Tabela 2) pode variar de acordo com a espécie, a região de cultivo, tipo de solo e condições climáticas. <sup>[2,8,17]</sup>

**Tabela 2** - Composição química de algumas fibras vegetais (% mássica)

<i>Fibra</i>	<i>Celulose</i>	<i>Hemicelulose</i>	<i>Lignina</i>	<i>Pectina</i>	<i>Solúveis em água</i>	<i>Ceras</i>	<i>Ref.</i>
<i>Bananeira</i>	63-64	10	5	-	-	-	[2]
<i>Juta</i>	61 - 71,5	13,6 - 20,4	12 - 13	0,2	1,1	0,5	[2,8]
<i>Sisal</i>	65,8 - 78	10 - 14,2	8 - 11	0,8	1,2	0,3	[6,8]
<i>Algodão</i>	82,7	5,7	-	5,7	1,0	0,6	[6,8]
<i>Linho</i>	64,1	16,7	2,0	1,8	3,9	1,5	[6]
<i>Rami</i>	68,6	13,1	0,6	1,9	5,5	0,3	[6]
<i>Coco</i>	36 - 43	0,15 - 0,25	41 - 45	3 - 4	-	-	[8]

A celulose ( $\alpha$ -celulose) é o principal componente das fibras vegetais e é responsável pela ligação das fibras ao polímero e pela resistência mecânica. É uma macromolécula linear, constituída de unidades de anidro-D-glicose ( $C_6H_{10}O_5$ ), que unidas formam uma cadeia constituída por unidades repetitivas, conforme estrutura apresentada na Figura 7. A estrutura molecular da celulose é semicristalina, determinando muitas das propriedades físicas e químicas das fibras. A celulose é resistente a álcalis (17,5%), mas facilmente hidrolisada por ácidos. <sup>[2,6,8]</sup>



**Figura 7** - Unidade básica da celulose <sup>[20]</sup>

Devido à presença de grupos hidroxila na estrutura da celulose, a fibra apresenta caráter hidrofílico, que é uma desvantagem das fibras

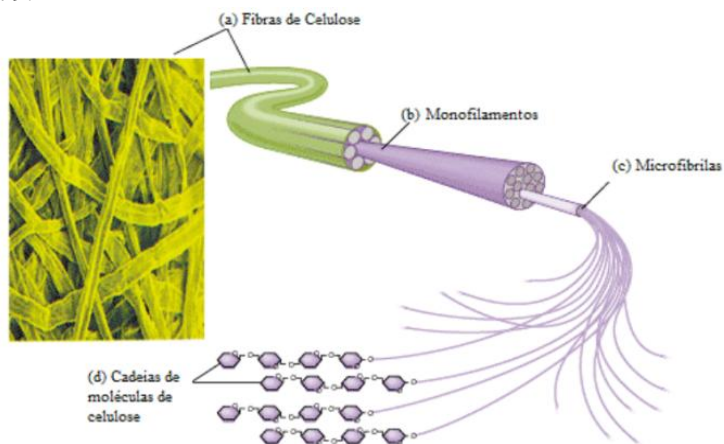


naturais. Estes grupos fazem ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Por isso, as fibras vegetais apresentam absorção de umidade e pouca afinidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas. <sup>[5,25]</sup> Com isso, compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais podem absorver umidade, causando mudanças volumétricas e tensões residuais, além da degradação das fibras e da matriz. <sup>[8]</sup>

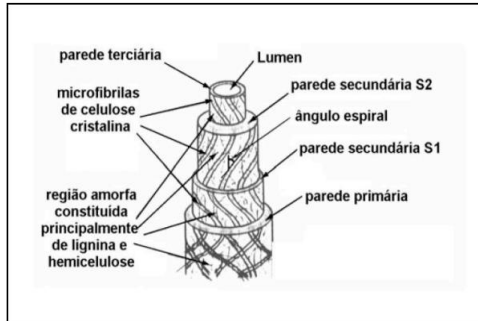
A lignina é um polímero amorfo, hidrofóbico, formada por componentes alifáticos e aromáticos com estrutura tridimensional ramificada, não hidrolisável em ácidos, porém solúvel em soluções alcalinas. <sup>[6,20]</sup> Sua função é conferir rigidez a parede celular. <sup>[8]</sup>

A hemicelulose é um polissacarídeo amorfo com grau de polimerização de cerca de 50 a 300, hidrofílica e solúvel em soluções alcalinas, sendo facilmente hidrolisada em ácidos. <sup>[2,20,17]</sup> Forma a matriz que envolve as microfibrilas de celulose e normalmente atua como elemento de ligação entre a celulose e a lignina. <sup>[12]</sup>

A constituição estrutural de uma fibra vegetal é apresentada na Figura 8. Cada fibra é composta por diferentes monofilamentos, sendo que cada monofilamento é constituído por feixes de microfibrilas. Por sua vez, cada microfibrila é composta por uma estrutura complexa formada por paredes celulares que circundam o lúmem. Essas paredes celulares apresentam camadas primária, secundária e terciária, que são formadas basicamente por celulose semicristalina, circundadas por uma matriz de hemicelulose e lignina de composição variada, conforme Figura 9. <sup>[2]</sup>



**Figura 8** - Estrutura de uma fibra vegetal: (a) Fibras de celulose; (b) Monofilamentos; (c) Feixes de microfibrilas; (d) Cadeias de moléculas de celulose. <sup>[20]</sup>



**Figura 9** - Representação estrutural de uma microfibrila de uma fibra vegetal. <sup>[2]</sup>

Na literatura, diversos trabalhos reportam a utilização de diferentes fibras vegetais na fabricação de compósitos, tais como, fibra de bananeira, <sup>[15,29,30,31]</sup> juta, <sup>[5,20,32,33,34,35]</sup> linho, <sup>[33,36]</sup> curauá, <sup>[23]</sup> coco, <sup>[8,10,12]</sup> sisal <sup>[1,8,37]</sup>, piaçava, <sup>[22]</sup> entre outras. Os compósitos com fibras vegetais vêm sendo largamente empregados principalmente na indústria automobilística, (ex. tetos, isoladores frontais, feltros acústicos, caixas de rodas, laterais de portas, estofamentos e isoladores de capô) <sup>[38]</sup> por permitir a produção de peças mais leves e mais seguras, pois esses materiais não geram arestas cortantes ao serem rompidos. <sup>[21]</sup>

### 2.2.1 Fibra de bananeira

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de banana, estando atrás de Índia e Equador, sendo que a espécie mais cultivada é a *Musa Cavendishi*, “nanicão”. Aproximadamente 2% das 6,6 milhões de toneladas de biomassa produzidas anualmente em plantações, são utilizadas por artesões, principalmente nos estados de São Paulo e Paraná. Em países como a Índia, a utilização chega a cerca de 10%, sendo utilizada não apenas por artesões, mas também como fonte de energia e outras aplicações industriais. <sup>[39]</sup> Devido a essa disponibilidade de matéria-prima em todo território brasileiro, a utilização das fibras de bananeira como reforço em compósitos poliméricos torna-se muito interessante e atraente.

A fibra de bananeira é extraída do pseudocaule ou tronco da bananeira, (Figura 10) que é rico em fibras, através de técnicas

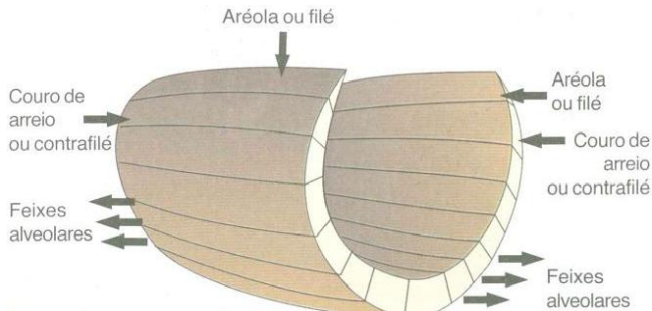
apropriadas como seleção, coleta, extração, tratamento, secagem e armazenagem. <sup>[40]</sup> Tradicionalmente, após a colheita dos frutos esses pseudocaules são deixados na lavoura para sua decomposição natural.



**Figura 10** – Pseudocaul da bananeira: (a) vista longitudinal e (b) corte da secção transversal. <sup>[41]</sup>

Para que as fibras apresentem melhor qualidade, os pseudocaules devem ser oriundos de terrenos secos e extraídos de plantas saudáveis e com troncos robustos. Outro fator que tem influência na qualidade da fibra é a colheita, que deve ser realizada em clima seco e na hora mais quente do dia para que a evaporação da umidade ocorra com maior facilidade. <sup>[40]</sup>

Um pseudocaul é formado pela sobreposição de bainhas foliares, em torno de 15 a 20 bainhas, as quais são separadas manualmente com cuidado para que não ocorra formação de imperfeições superficiais. Devido ao formato da bainha é possível extrair até 5 diferentes materiais fibrosos, de acordo com sua localização, espessura e maneira de extração, conforme Figura 11.



**Figura 11** - Subdivisões da bainha do pseudocaul <sup>[40]</sup>

Inicialmente são extraídas as primeiras membranas laterais da bainha, chamadas de aréola ou filé, que são as tiras iniciais, mais finas. Em seguida, com o auxílio de instrumento de corte são retiradas as segundas membranas laterais da bainha foliar, chamadas de couro de arreio ou contrafilé, que necessitam de tratamento com cloro antes da secagem. Depois, são retirados os feixes alveolares que, após passarem por uma calandra, geram as seguintes fibras: pelica ou couro (camada interna), renda (camada intermediária) e palha ou capa (camada externa).<sup>[40,41]</sup> Da palha ou capa da bainha são extraídos os fios finos de fibra de bananeira que são utilizados como reforço em compósitos poliméricos.<sup>[41]</sup> Antes da secagem, os fios passam por uma lavagem, seguidos de uma assepsia com solução de cloro a 1%, para retirar microorganismos presentes na superfície e tratamento de cicatrização com solução de vinagre a 3%.<sup>[40]</sup>

### 2.3 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS FIBRAS VEGETAIS

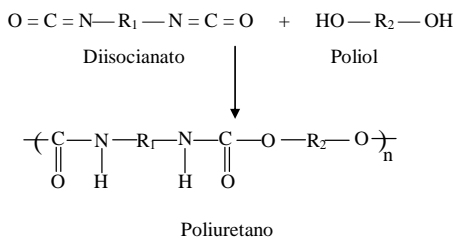
Um das dificuldades da utilização das fibras vegetais como agente de reforço em compósitos poliméricos é a baixa afinidade química com a matriz polimérica. Para aumentar a compatibilidade entre os componentes, vários métodos químicos e físicos podem ser utilizados para modificar a superfície da fibra ou para alterar as características superficiais.<sup>[2,8,20,12]</sup> No entanto, esses métodos de modificação podem ter um impacto negativo sobre o custo desses materiais.<sup>[34]</sup>

Um dos métodos mais utilizados para modificação superficial de fibras vegetais é o tratamento alcalino, também chamado de mercerização, realizado para extrair a lignina e principalmente a hemicelulose que é solúvel em baixas concentrações alcalinas.<sup>[35]</sup> A remoção da hemicelulose, que normalmente separa as cadeias de celulose, induz a formação de novas ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose e mudanças na morfologia superficial, contribuindo para uma melhor adesão com a matriz polimérica.<sup>[24,42]</sup> O tratamento alcalino também promove a remoção de impurezas da superfície da fibra e aumento da tensão superficial, o que facilita a molhabilidade da fibra pelo polímero, melhorando a adesão interfacial.<sup>[37]</sup>

A eficácia do processo depende das condições de tratamento, tais como concentração e tipo de solução alcalina utilizada, tempo, temperatura e também do sistema fibra/matriz.<sup>[8,24]</sup> Tratamentos severos podem proporcionar uma maior desfibrilação, comprometendo a eficiência das fibras no reforço dos compósitos.<sup>[20]</sup>

## 2.4 POLIURETANO

O poliuretano foi desenvolvido por Otto Bayer em 1937. O termo poliuretano, denotado por PU, é usualmente aplicado a polímeros que possuam grupos uretanos formados tipicamente através de reação de um diisocianato com um polioliol, conforme esquema apresentado na Figura 12:



**Figura 12** - Representação da reação para formação de um poliuretano, onde R1 e R2 são diferentes grupos orgânicos <sup>[8]</sup>

As principais matérias-primas empregadas na fabricação dos poliuretanos são os di ou poli-isocianatos e os polímeros hidroxilados de baixa massa molar (polióis). Os isocianatos podem ser divididos em três categorias: (1) aromáticos, como o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI), (2) alifáticos ou cicloalifáticos, como o hexametil diisocianato (HDI) e o isoforona diisocianato (IPDI) e (3) isocianatos especiais. <sup>[43,44]</sup> Uma grande quantidade de polióis pode ser utilizada na manufatura de poliuretanos, desde polióis sintéticos tais como os poliéteres (estrutura de repetição: -R-O-R'-) ou os poliésteres (estrutura de repetição: -R-COO-R'-), e até mesmo compostos naturais como óleos de mamona e de soja. <sup>[13,45,46]</sup> Os polióis com massa molar entre 1000 e 6000 g.mol<sup>-1</sup> e funcionalidade entre 1,8 e 3,0 dão origem à elastômeros e espumas flexíveis, enquanto que os que possuem massa molar entre 250 e 1000 g.mol<sup>-1</sup> e funcionalidade entre 3 e 12 dão origem a cadeias rígidas com alto grau de ligações cruzadas que são utilizadas em tintas de alta desempenho e espumas rígidas. <sup>[9]</sup>

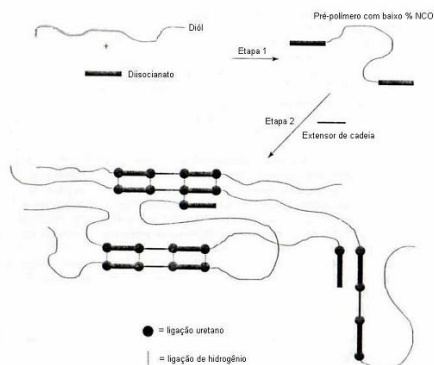
A cadeia de um poliuretano consiste de uma seqüência alternada de segmentos flexíveis e segmentos rígidos. Os segmentos flexíveis são formados por moléculas de polióis, que conferem ao polímero flexibilidade à baixa temperatura, além de influenciar as propriedades reológicas do material <sup>[44]</sup> Os segmentos rígidos são constituídos por isocianatos, que formam as ligações uretanas polares e conferem

propriedades como dureza, resistência à tração e tenacidade do polímero. <sup>[44,47]</sup> Portanto, as propriedades do poliuretano são influenciadas diretamente pela quantidade e composição do isocianato e do polioliol utilizados na síntese, podendo ser preparados para aplicações específicas através da variação de parâmetros como: extensão, distribuição de segmentos flexíveis e rígidos, razão molar NCO/OH, massa molar e grau de ramificação ou ligações cruzadas das cadeias. <sup>[44,45]</sup> Com isso, podem ser obtidos uma grande variedade de PUs com propriedades químicas e físicas diferentes. <sup>[15]</sup>

Devido a essa versatilidade, os poliuretanos podem ser utilizados em diferentes segmentos industriais, tais como, indústria moveleira, automotiva, calçadista, entre outros. Sua utilização em compósitos poliméricos vem atraindo a atenção de indústrias do setor automotivo, por resultar em componentes com baixa densidade, baixo custo e durabilidade adequada. <sup>[48]</sup>

Como os compostos que contém grupos isocianatos são bastantes reativos, geralmente é feita uma pré-polimerização que consiste da reação de um di ou poli-isocianato com um polioliol de massa molar entre 1000 e 4000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para formar um produto intermediário (pré-polímero), contendo baixo teor de isocianato livre (grupos  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ), cerca de 3% a 10% da massa. Estes grupamentos ficam disponíveis para futuras reações de policondensação uretana, que ocorrem através da mistura a frio do pré-polímero com um polioliol. <sup>[8,44]</sup> Durante a reação de polimerização dos poliuretanos, também podem ser incorporados, agentes de cura, expansão, catalisadores, aditivos, cargas de reforço, entre outros. <sup>[15]</sup>

Na Figura 13, está apresentada a estrutura da cadeia do poliuretano obtido através da técnica de síntese do pré-polímero. Neste método, os grupos de isocianato livre reagem criando segmentos rígidos uniformes contendo uma unidade de extensor e duas unidades de isocianato. Como resultado, tem-se blocos rígidos de tamanho pequeno, uniformes, mais curtos e numerosos do que aqueles obtidos com a técnica de uma etapa. <sup>[44]</sup>



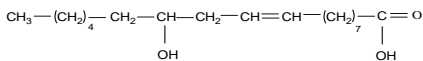
**Figura 13** - Estrutura da cadeia do poliuretano obtido através da técnica de síntese do pré-polímero <sup>[44]</sup>

### 2.4.1 Poliuretano derivado do óleo de mamona

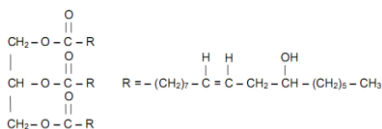
Devido à presença de triglicerídeos em sua estrutura, os óleos vegetais representam um recurso interessante para a síntese do polioli. Entre os possíveis óleos vegetais úteis para o desenvolvimento de um polioli, estão o óleo de mamona, <sup>[8,13,17,]</sup> óleo de soja, <sup>[9]</sup> óleo de maracujá, <sup>[48]</sup> entre outros.

O óleo de mamona é extraído das sementes planta *Ricinus Communis*, sendo constituído de ácidos graxos. Cerca de 90% dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona podem ser atribuídos ao ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxi-cis-9-octadecenóico), sendo os 10 % restantes atribuídos a outros ácidos, como oléicos e linoléicos. A estrutura do ácido ricinoléico possui 18 átomos de carbono e difere dos outros ácidos graxos por apresentar uma hidroxila no carbono-12 de sua cadeia, e por apresentar uma dupla ligação cis entre carbonos 9 e 10. <sup>[2,13,49]</sup> Tais características estruturais e funcionais, fazem de seu triglicerídeo um polioli natural trifuncional, conferindo não somente ao óleo de mamona algumas de suas propriedades intrínsecas, mas também ativam a molécula tornando-a acessível a muitas reações químicas. <sup>[49]</sup>

Por isso, a utilização do óleo de mamona para síntese de poliuretanos torna-se mais atraente quando comparada aos outros óleos, devido ao fato de não haver a necessidade de hidroxilação da dupla ligação. <sup>[9]</sup> A estrutura química do ácido ricinoléico e do óleo de mamona é apresentado na Figura 14.



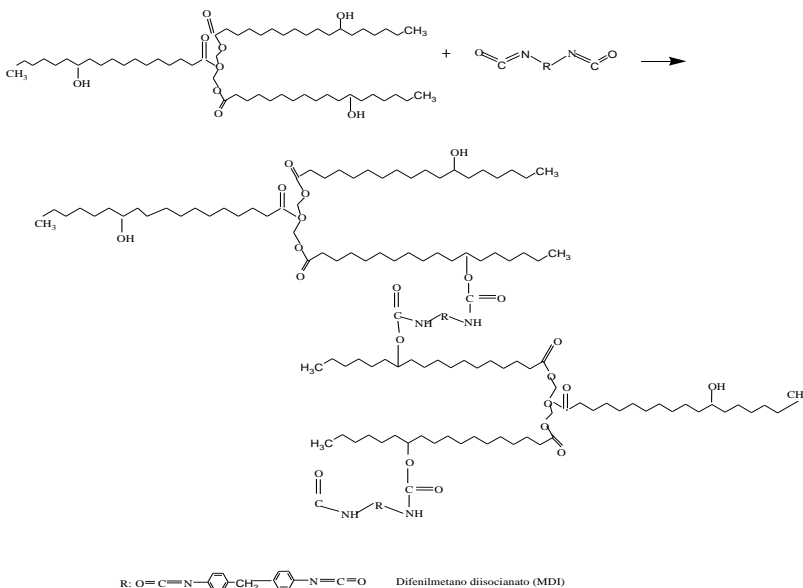
(a)



(b)

**Figura 14** - Estrutura química: (a) ácido ricinoléico <sup>[9]</sup> e (b) óleo de mamona <sup>[50]</sup>

A funcionalidade do óleo de mamona é de aproximadamente 2,7 e seu valor de hidroxila é de 163 mgKOH/g (miligrama de hidróxido de potássio por grama). <sup>[13]</sup> Uma possível reação para o desenvolvimento de poliuretano a partir de óleo de mamona está exemplificada na Figura 15. <sup>[51]</sup>



**Figura 15** – Poliuretano sintetizado a partir do óleo de mamona e isocianato



## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 MATERIAIS

#### 3.1.1 Poliuretano

A resina utilizada nesse trabalho foi fornecida pela empresa IMPERVEG® Comércio e Prestações de Serviço Ltda, cujo nome comercial é IMPERVEG® UG 132 A. Apresenta-se na forma bicomponente, constando de um pré-polímero e de um polioliol, identificados pelo fornecedor como componente A e B, respectivamente. O polioliol foi sintetizado a partir do óleo de mamona, um poliéster trifuncional, com massa molar de  $928 \text{ g.mol}^{-1}$ . O pré-polímero foi sintetizado a partir do difenilmetano diisocianato (MDI) e pré-polimerizado com o polioliol derivado do óleo de mamona, permanecendo um percentual de isocianato livre para posterior reação. Segundo o fabricante o poliuretano resultante apresenta densidade de  $1,05 \text{ g.cm}^{-3}$ .

#### 3.1.2 Fibras de bananeira

As fibras de bananeira extraídas da palha ou capa da bainha, com comprimento médio de 75 mm e diâmetro de 100 a 250  $\mu\text{m}$ , foram fornecidas pela empresa Centro de Extração de Fibras Naturais da Paraíba. A Figura 16 ilustra as fibras de bananeira utilizadas nesse trabalho.



**Figura 16** - Fibras de bananeira utilizada nesse trabalho.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Tratamento alcalino das fibras de bananeira

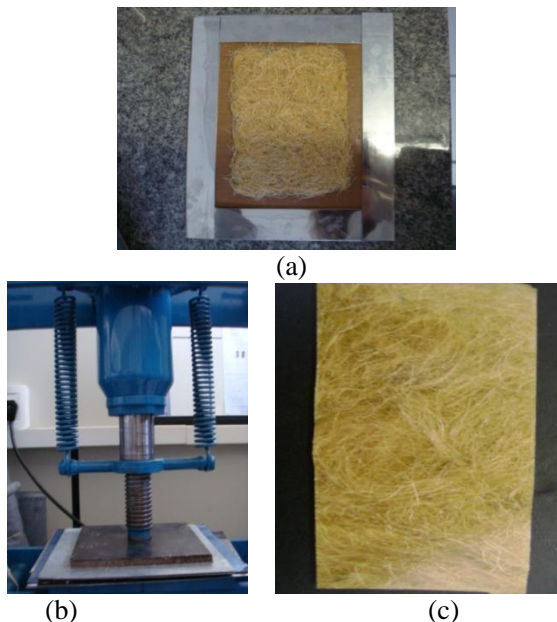
As fibras de bananeira foram imersas em uma solução de hidróxido de sódio  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (10%) à temperatura ambiente por 1, 4 e 8 horas. Após esse período, as fibras foram lavadas com água corrente e posteriormente, com água destilada até obtenção de pH neutro. Utilizou-se um litro de solução alcalina para cada 15 g de fibra. A secagem das fibras foi realizada em estufa a temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  até obtenção de massa constante e, posteriormente acondicionadas em dessecador a vácuo até o momento da preparação dos compósitos.

### 3.2.2 Preparação do Poliuretano

O poliuretano foi preparado através da mistura do pré-polímero (componente A) e do polioliol derivado de óleo de mamona (componente B), numa proporção mássica de 1:2, respectivamente, conforme recomendado pelo fabricante. Os dois componentes foram adicionados em um balão, misturados em agitador mecânico a 130 rpm, por 5 minutos sob vácuo e em seguida vazados em um molde. A cura foi realizada a temperatura ambiente por 6 horas. No caso da moldagem dos corpos-de-prova para o ensaio de tração, a resina foi vertida em um molde com o formato do corpo-de-prova desejado e a desmoldagem realizada após 6 horas.

### 3.2.3 Preparação dos compósitos

A preparação do compósito consistiu em misturar primeiramente os componentes do PU, conforme item 3.2.2. Após a mistura dos componentes do PU, as fibras de bananeira com comprimentos e frações volumétrica pré-determinadas foram adicionadas ao balão e misturadas sob vácuo por 5 minutos. A mistura foi vertida em uma placa de metal revestida com Politetrafluoretileno (Teflon<sup>®</sup>) e moldada com o auxílio de um bastão (Figura 17 a). Após duas horas de pré-cura à temperatura ambiente, o material foi submetido à moldagem por compressão em uma prensa hidráulica, por 4 horas e pressão de 10,7 MPa (Figura 17 b). Posteriormente, o compósito curado foi desmoldado (Figura 17 c) e amostras foram retiradas para os diferentes ensaios.



**Figura 17** – Preparação dos compósitos: (a) compósito laminado e pré-curado por 2 horas, (b) submetido à pressão e (c) após a desmoldagem.

Foram preparados compósitos com frações volumétricas de fibras tratadas e não tratadas de 5, 10 e 15 %, com comprimentos de 10 mm, 20 mm e 30 mm.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO

#### 3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As fibras de bananeira antes e depois do tratamento alcalino, o poliuretano e os compósitos foram analisadas por FTIR, usando a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR). As análises foram realizadas no Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, em um espectrofotômetro Prestige 21 (Shimadzu) na faixa de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar: i) a superfície das fibras antes e depois do tratamento alcalino, ii) a adesão interfacial entre as fibras e a matriz de poliuretano e iii) a superfície da fratura dos corpos-de-prova submetidos à tração. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca Jeol, modelo JSM-6390LV, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, da Universidade Federal de Santa Catarina.

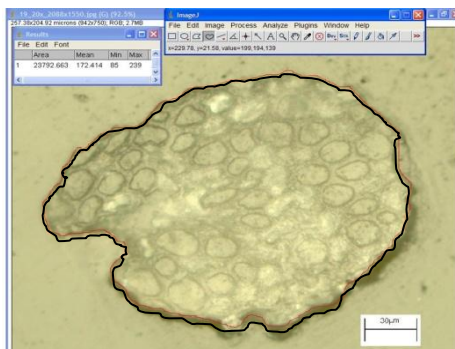
As amostras foram coladas em um suporte com o auxílio de uma fita de carbono dupla face. Para tornar as amostras eletronicamente condutoras, efetuou-se recobrimento com uma fina camada de ouro, num metalizador modelo D2 *Diod Sputtering System*, fabricado pela ISI (*International Scientific Instruments*).

### 3.3.3 Resistência à tração

Em um ensaio de tração, a tensão máxima e de ruptura é calculada pela razão entre a força exercida para deformar o material e a área da seção transversal inicial. <sup>[20]</sup> No entanto, a área transversal das fibras vegetais não é constante devido a diversos fatores, tais como, condições climáticas durante o cultivo, método de cultivo, processamento das fibras, entre outros. Desta forma, a determinação da área de seção transversal destes materiais é um grande desafio encontrado por pesquisadores que atuam na área de compósitos reforçados com fibras vegetais. <sup>[52]</sup>

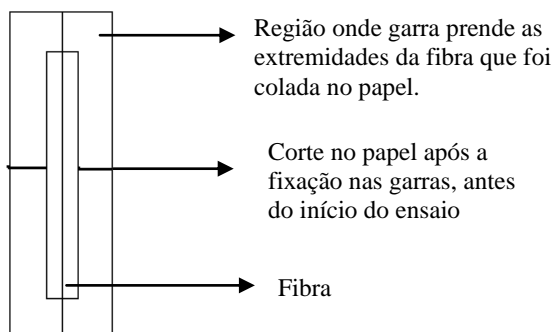
Em grande parte dos trabalhos reportados na literatura, a seção transversal da fibra é considerada circular, utilizando-se esse diâmetro para o cálculo da área. Entretanto, esta aproximação pode resultar em valores de resistência discrepantes. <sup>[10,20]</sup>

Neste trabalho, foi determinada a área real da seção transversal da fibra utilizando-se um microscópio óptico. Para isso, as fibras vegetais foram embutidas em poliéster insaturado e suas respectivas seções transversais analisadas em um microscópio óptico LEICA DMRX. Com o auxílio do software livre ImageJ, a área de seção transversal de cada fibra foi determinada, conforme exemplificado na Figura 18.



**Figura 18** – Determinação da área da seção transversal de uma fibra de bananeira utilizando-se o software livre ImageJ

Após a determinação da área transversal de cada fibra de bananeira tratada e não tratada, foram preparados corpos-de-prova para o ensaio de tração. As fibras foram coladas individualmente em uma máscara de papel com auxílio de cola branca, para facilitar a identificação e o manuseio durante o ensaio, conforme Figura 19:



**Figura 19** - Máscara de papel utilizada para o ensaio de tração das fibras

A resistência à tração das fibras de bananeira, do poliuretano e compósitos foi obtida de acordo com as normas ASTM C1557, <sup>[53]</sup> ASTM D638 <sup>[54]</sup> e ASTM D3039M, <sup>[55]</sup> respectivamente, em uma Máquina Universal de Ensaio, marca EMIC, modelo DL2000. Para as fibras utilizou-se célula de carga de 50N e velocidade de ensaio de 3 mm.mim<sup>-1</sup>; para o PU e compósitos utilizou-se uma célula de carga de 500 N e velocidade de ensaio de 5 mm.mim<sup>-1</sup>. Foram ensaiadas 5 amostras para o PU e para os compósitos, e 10 amostras para as fibras.

### 3.3.4 Determinação da densidade das fibras

A densidade das fibras de bananeira sem tratamento e tratadas com hidróxido de sódio foi determinada, em triplicata, utilizando-se um picnômetro. O não-solvente utilizado foi água, cuja densidade foi determinada ( $0,9917 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Inicialmente, adicionou-se ao picnômetro uma quantidade conhecida de fibra (de 0,1 a 0,2g), completando-se o volume com água. A massa da água adicionada foi medida, e com o valor da densidade obtido anteriormente, determinou-se o seu volume. Conhecendo-se o volume ocupado pela água e o volume do picnômetro, determinou-se o volume de fibras. Como já se conhecia a massa das fibras, calculou-se o valor da densidade utilizando-se a equação abaixo:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{Equação 3}$$

onde,  $\rho$  é a densidade,  $m$  a massa e  $v$  o volume das fibras .

### 3.3.5 Ensaio de *pull-out*

Através do ensaio de *pull-out* é possível determinar o comprimento crítico da fibra,  $\ell_c$ , e a tensão cisalhante interfacial entre a fibra e a matriz,  $\tau$ . Para esse ensaio, fibras de bananeira individuais foram embutidas na resina de poliuretano. Variou-se o comprimento da fibra embutido de 1 a 6 mm e o comprimento livre foi de 20 mm, sendo que para cada comprimento embutido foram ensaiadas 5 amostras. Depois da cura a fibra foi arrancada da resina utilizando uma Máquina Universal de ensaios, com célula de carga de 50 N e velocidade de ensaio de  $3 \text{ mm.min}^{-1}$ . A área da seção transversal da fibra foi determinada conforme procedimento descrito na seção 3.3.3. A partir da área determinou-se o diâmetro de cada fibra utilizando-se a seguinte equação:

$$A = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad \text{Equação 4}$$

No entanto, cabe destacar, que a área da fibra não é circular e foi considerado que não há mudança na área da seção transversal ao longo

da fibra. Essa aproximação pode induzir a grandes variações nos valores da média encontrados para o comprimento crítico.

### **3.3.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

A técnica de DSC foi utilizada para determinar as temperaturas de transições do poliuretano e dos compósitos. As curvas foram obtidas em equipamento Shimadzu DSC-50 sob atmosfera de nitrogênio, utilizando-se aproximadamente 10 mg de amostra em uma faixa de temperatura entre -60 e 150 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina. Para essa análise optou-se por realizar ensaios somente para os compósitos que apresentaram melhores resultados na resistência a tração, ou seja, compósitos em todas as frações volumétricas com fibras tratadas e não tratadas, com comprimento de 30 mm.

### **3.3.7 Análise Termogravimétrica (TG)**

A termogravimetria foi realizada para avaliar: i) a estabilidade e decomposição térmica das fibras de bananeira, ii) do poliuretano e iii) dos compósitos com fibras tratadas e não tratadas com comprimento de 30 mm em todas as frações volumétricas. As curvas termogravimétricas foram obtidas em equipamento Shimadzu TGA-50, conduzidas sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 ml.min<sup>-1</sup>), com taxa de aquecimento de 10 °C. min<sup>-1</sup>, em uma faixa de temperatura entre 0 e 600 °C. As análises foram realizadas no Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina.

### **3.3.8 Ensaio de absorção de água**

O percentual de absorção de água do poliuretano e de cada compósito foi determinado utilizando-se duas amostras com dimensões de 15 x 15 mm. Essas amostras foram inicialmente secas em estufa a 60 °C por 6 horas, pesadas e imersas em água a 25 °C. Após períodos de tempo determinados, as amostras foram retiradas da água, secas superficialmente com papel absorvente, pesadas e recolocadas na água. Este procedimento foi realizado até não ser verificada mais alteração de

massa nas amostras. O percentual de água absorvido ao longo do tempo foi determinado utilizando-se a equação 4.<sup>[3]</sup>

$$M = \frac{m - m_i}{m_i} \cdot 100$$

Equação 5

onde:

M: percentual de água absorvido

m: massa da amostra a qualquer tempo

m<sub>i</sub>: massa da amostra seca

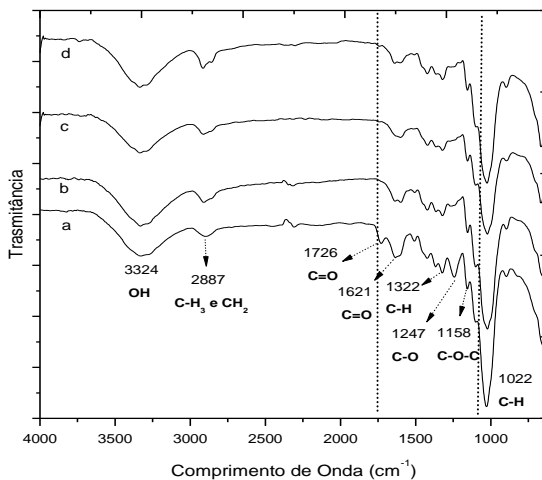


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 FIBRAS DE BANANEIRA

Os espectros de infravermelho das fibras de bananeira sem tratamento e tratadas com solução de hidróxido de sódio 10% por 1, 4 e 8 horas estão apresentados na Figura 20.

O espectro das fibras sem tratamento é caracterizado por estiramento vibracional do grupo OH em  $3324\text{ cm}^{-1}$  presentes na celulose. A banda em  $2887\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento CH dos grupos metila ( $\text{CH}_3$ ) e metileno ( $\text{CH}_2$ ). As bandas em  $1726\text{ cm}^{-1}$  e  $1621\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento vibracional dos grupos C=O não conjugados da hemicelulose e aos grupos conjugados C=O presentes na lignina, respectivamente. As bandas em  $1322\text{ cm}^{-1}$ ,  $1247\text{ cm}^{-1}$  e  $1022\text{ cm}^{-1}$ , podem ser atribuídas as deformações assimétricas do grupo C-H, estiramento C-O do grupo acetil da hemicelulose e as deformações no plano do grupo C-H aromático, respectivamente. Em  $1158\text{ cm}^{-1}$  observam-se bandas do grupo C-O-C da celulose.<sup>[20,34,56,57,58]</sup>

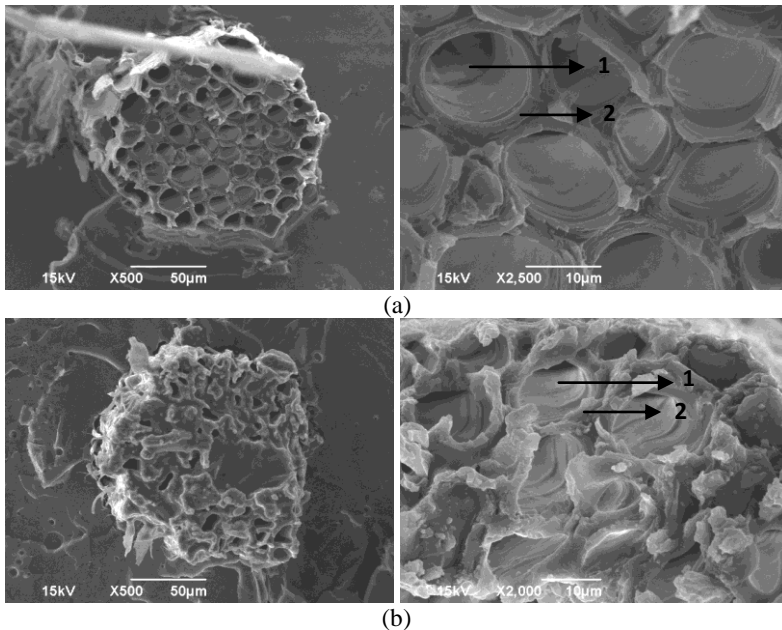


**Figura 20** - Espectros de FTIR das fibras de bananeira: (a) sem tratamento, tratadas com NaOH 10% por (b) 1h, (c) 4h e (d) 8h.

As fibras de bananeira após o tratamento alcalino apresentam bandas de absorção similares quando comparadas com as fibras de

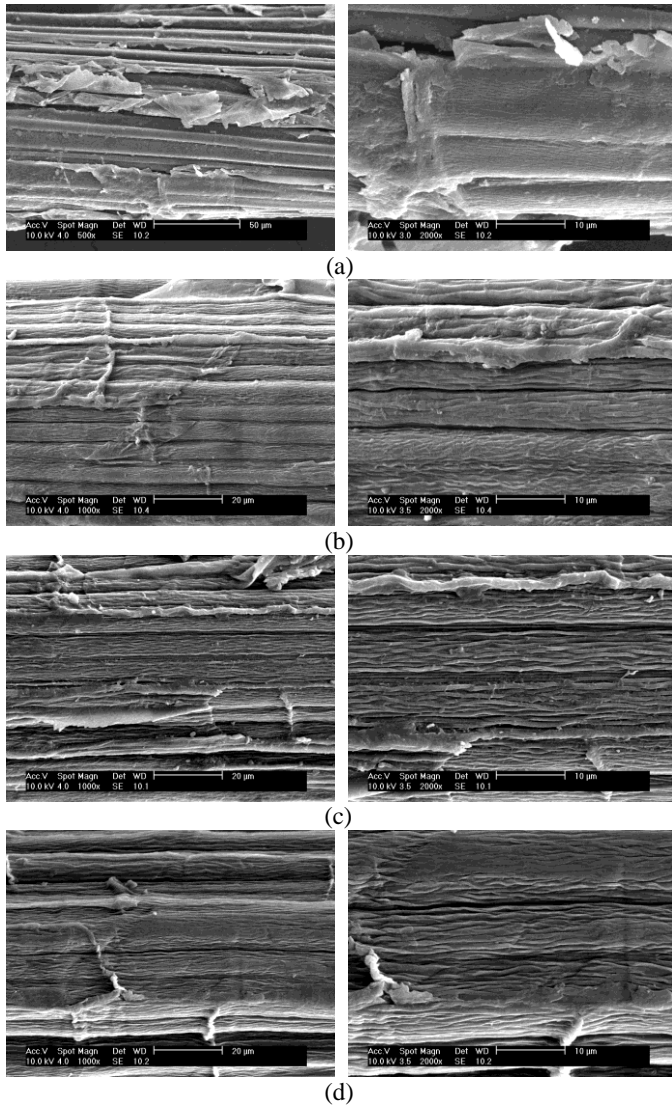
bananeira sem tratamento. No entanto, as bandas de absorção em  $1247\text{ cm}^{-1}$  e  $1726\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento dos grupos acetil e carbonilas, respectivamente, praticamente desaparecem devido à remoção parcial da hemicelulose. <sup>[58]</sup> Estas alterações são observadas para todos os tempos de tratamento, evidenciando que com apenas uma hora de tratamento, ocorre à modificação da estrutura química da fibra.

A Figura 21 mostra as micrografias da seção transversal das fibras de bananeira sem e com tratamento alcalino. Estas fibras apresentam microfibrilas constituídas por um lúmen, circundadas por uma parede celular. Segundo Mohanty, <sup>[2]</sup> a parede celular das fibras vegetais é formada por cadeias de celulose semicristalina embebidas em uma matriz de lignina e hemicelulose que unem as microfibrilas de celulose através de ligações de hidrogênio, formando assim uma rede tridimensional. <sup>[2]</sup> Nota-se a partir da Figura 21b, que o tratamento alcalino modifica a morfologia das fibras de bananeira, isto é, há uma alteração no formato do lúmen, provavelmente devido a remoção da hemicelulose e da lignina. <sup>[6]</sup>



**Figura 21** - MEV da seção transversal da fibra de bananeira, destacando-se (1) lúmen e (2) parede da célula: (a) sem tratamento e (b) tratada com NaOH por 1h

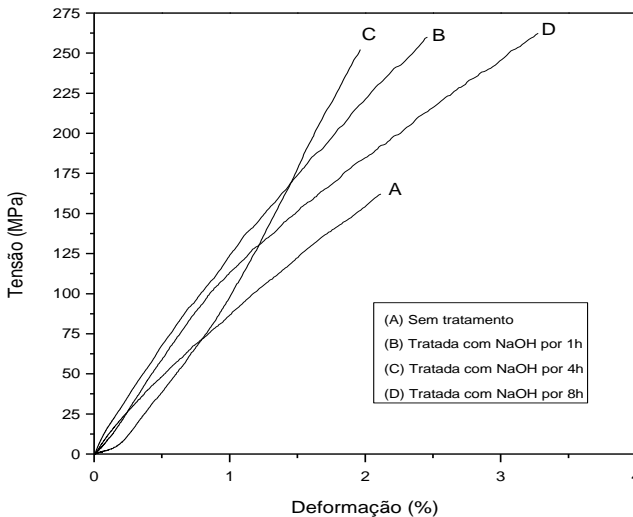
A Figura 22 ilustra as micrografias da superfície das fibras de bananeira sem tratamento e tratadas com solução de NaOH 10% por 1, 4 e 8 horas.



**Figura 22** – MEV das fibras de bananeira: (a) sem tratamento, tratada com solução de NaOH 10% por (b) 1h, (c) 4h e (d) 8h.

Conforme observado na Figura 22, as fibras de bananeira com tratamento alcalino apresentam uma mudança na morfologia da superfície e maior separação dos feixes de fibrilas do que as fibras não tratadas. Esta morfologia pode permitir uma difusão mais efetiva da matriz polimérica nas regiões interfibrilares contribuindo para o aumento da adesão entre a fibra e a matriz polimérica.<sup>[8]</sup>

As curvas de tensão em função da deformação das fibras de bananeira sem tratamento e tratadas estão apresentadas na Figura 23. Estas curvas são representativas do comportamento das amostras ensaiadas. Pode-se observar que o tratamento alcalino altera o comportamento mecânico das fibras, resultando em aumento da tensão das fibras.



**Figura 23** - Curvas representativas de resistência à tração das fibras de bananeira sem e com tratamento alcalino

A Tabela 3 apresenta os valores de tensão na ruptura, deformação, módulo elástico e densidade das fibras de bananeira sem tratamento e tratadas com solução de NaOH 10%, por 1, 4 e 8 horas. É importante ressaltar, que o desvio padrão das propriedades estudadas é grande, provavelmente devido à variação das propriedades intrínsecas das fibras vegetais.

**Tabela 3 - Propriedades das fibras de bananeira**

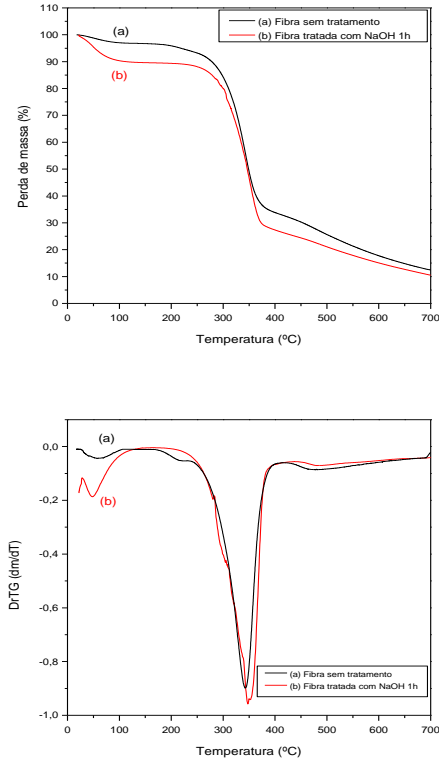
<i>Tempo de tratamento das fibras de bananeira (h)</i>	<i>Tensão na ruptura (MPa)</i>	<i>Deformação (%)</i>	<i>Módulo elástico (GPa)</i>	<i>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</i>
0	161,77 ± 11,78	2,00 ± 0,45	8,55 ± 0,94	0,80 ± 0,08
1	268,97 ± 21,44	4,00 ± 0,45	7,13 ± 0,66	0,70 ± 0,07
4	255,37 ± 26,29	5,00 ± 0,55	6,98 ± 0,99	0,79 ± 0,08
8	260,62 ± 24,79	6,50 ± 0,58	6,21 ± 0,42	0,79 ± 0,02

O tratamento alcalino exerceu influência significativa nas propriedades de tração das fibras, porém a densidade não foi alterada. A tensão na ruptura apresentou aumento de 66,3%, 57,8% e 61,1% para tempos de tratamento de 1, 4 e 8 horas, respectivamente, em relação à fibra sem tratamento. Observou-se também, um aumento gradativo na deformação e diminuição do módulo elástico com o tempo de tratamento. Estes resultados podem estar relacionados com a reorganização das cadeias de celulose e remoção da lignina e hemicelulose durante o tratamento alcalino. <sup>[5]</sup> Os valores médios de tensão na ruptura, deformação e densidade das fibras de bananeira e seus respectivos desvios padrões encontrados neste trabalho são similares aos valores reportados na literatura. <sup>[28,59]</sup>

A partir das propriedades mecânicas, morfológicas e espectros de infravermelho das fibras de bananeira, constatou-se que o tempo de tratamento alcalino mais adequado foi de 1 hora. Para este intervalo de tempo, ocorreu mudança na morfologia da superfície e aumento da tensão na ruptura, bem como, modificação da composição química das fibras de bananeira.

Os resultados das análises de TG e DrTG das fibras sem tratamento e tratadas por 1h em solução alcalina estão apresentadas na Figura 24. Comparando-se a curva da TG da fibra de bananeira sem tratamento com a da fibra tratada, verificaram-se três estágios principais de perda de massa. O primeiro, antes de 100 °C está relacionado à perda de água, associada à presença de umidade nas fibras. Entre 100 e 200 °C as fibras de bananeira apresentaram estabilidade térmica, quando então ocorre o início da decomposição da hemicelulose, seguida da celulose, com uma perda de massa considerável em 342 °C. Em torno de 478 °C observa-se uma pequena mudança na inclinação na curva devido ao

início de outro processo de decomposição, envolvendo a quebra das ligações da lignina. [1,56,60] Em 700 °C, o resíduo resultante foi de 12,6 e 10% para a fibra sem tratamento e tratada, respectivamente.



**Figura 24** - Curva de TG e DrTG das fibras de bananeira sem tratamento e tratadas por 1 hora.

A partir da curva de DrTG, pode-se verificar que no primeiro estágio de degradação, a fibra tratada apresenta uma perda de massa de água maior (10%) do que a fibra sem tratamento (3,4%). Isso pode ser resultado do tratamento alcalino, sendo que, com a remoção da parcial da hemicelulose e da lignina, ocorre uma maior exposição dos grupos hidroxilas da celulose, estando mais acessível à ação da água, o que resulta em maior nível de adsorção de água. [8] O aumento do caráter hidrofílico das fibras após o tratamento alcalino também foi observado por Esmeraldo, [12] em fibras de juta e coco.

Em 220°C observa-se o início da decomposição da hemicelulose apenas para a fibra sem tratamento. <sup>[60]</sup> Para a fibra modificada não é observado este estágio de degradação, sugerindo que a hemicelulose foi removida com o tratamento alcalino. Este resultado corrobora com o espectro de FTIR da fibra tratada, em que foi observado o desaparecimento de grupos carboxílicos da hemicelulose com o tratamento alcalino.

## 4.2 COMPRIMENTO CRÍTICO E TENSÃO CISALHANTE INTERFACIAL

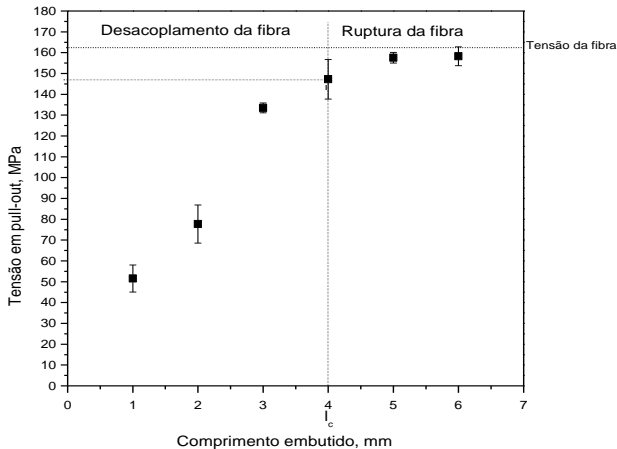
A Figura 25 apresenta a curva de tensão em função do comprimento embutido ( $l_c$ ) das fibras de bananeira sem tratamento na resina de poliuretano. Nota-se que a tensão para arrancar as fibras da resina, sem rompê-las, aumenta com o aumento de  $l_c$ , até atingir o valor de 3 mm. Para valores de  $l_c \geq 4$  mm, a tensão permanece praticamente constante (157,56 MPa) e é similar a resistência à tração da fibra de bananeira sem tratamento ( $161,77 \pm 11,78$  MPa). Para estes valores ocorreu a ruptura das fibras sem desacoplar do bloco de resina. <sup>[17]</sup>

O mesmo comportamento foi observado para as fibras com tratamento superficial, conforme ilustrado na Figura 26. Entretanto, o valor médio de tensão atingido no patamar foi de 288,3 MPa, um pouco superior ao encontrado para a resistência a tração da fibra de bananeira tratada com NaOH por 1 h ( $268,97 \pm 21,44$  MPa). No entanto, esse valor encontra-se dentro do desvio padrão da fibra e essa diferença pode ser atribuída a erros experimentais, uma vez que a tensão de cisalhamento não pode ser maior do que a tensão de ruptura da fibra.

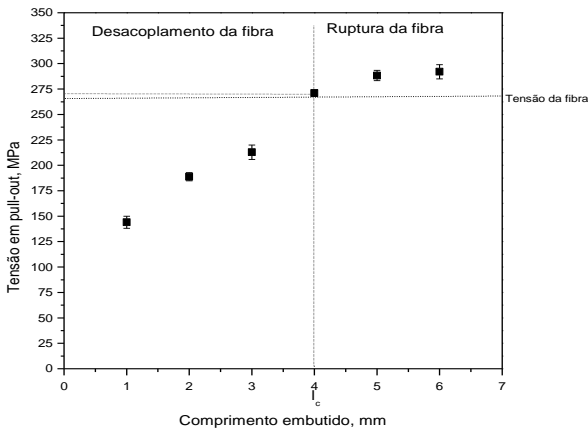
Os comprimentos críticos das fibras ( $l_c$ ) com e sem tratamento foram determinados graficamente, como indicado nas Figuras 25 e 26 <sup>[17]</sup> e as tensões de cisalhamento ( $\tau_c$ ) foram calculadas a partir da equação 2 (item 2.1.1.1, pág. 34).

O comprimento crítico encontrado para as fibras não tratadas e com tratamento foi de 4 mm, ou seja, as fibras podem atuar como agente de reforço para comprimentos maiores a este valor. Conforme esperado, a tensão de cisalhamento para as fibras tratadas (4,35 MPa) foi maior do que as fibras não tratadas (3,62 MPa). Este resultado indica que a transferência de tensão da matriz para as fibras com tratamento alcalino é mais efetiva do que as fibras sem tratamento, sugerindo assim, maior adesão entre fibras tratadas/matriz.

O comprimento crítico encontrado neste trabalho é menor do que os valores de 5,36 e 10,20 mm para fibras de coco e curauá embutidas em poliéster, respectivamente. <sup>[16]</sup> Em outro estudo, para fibras de coco embutidas em poliéster, o valor de  $\ell_c$  obtido foi de 5,6 mm e a  $\tau_c$  foi de 5,9 MPa. <sup>[38]</sup>



**Figura 25** - Curvas de *pull-out* para fibras de bananeira sem tratamento embutidas em poliuretano



**Figura 26** - Curvas de *pull-out* para fibras de bananeira com tratamento alcalino por 1h, embutidas em poliuretano.



### 4.3 COMPÓSITOS

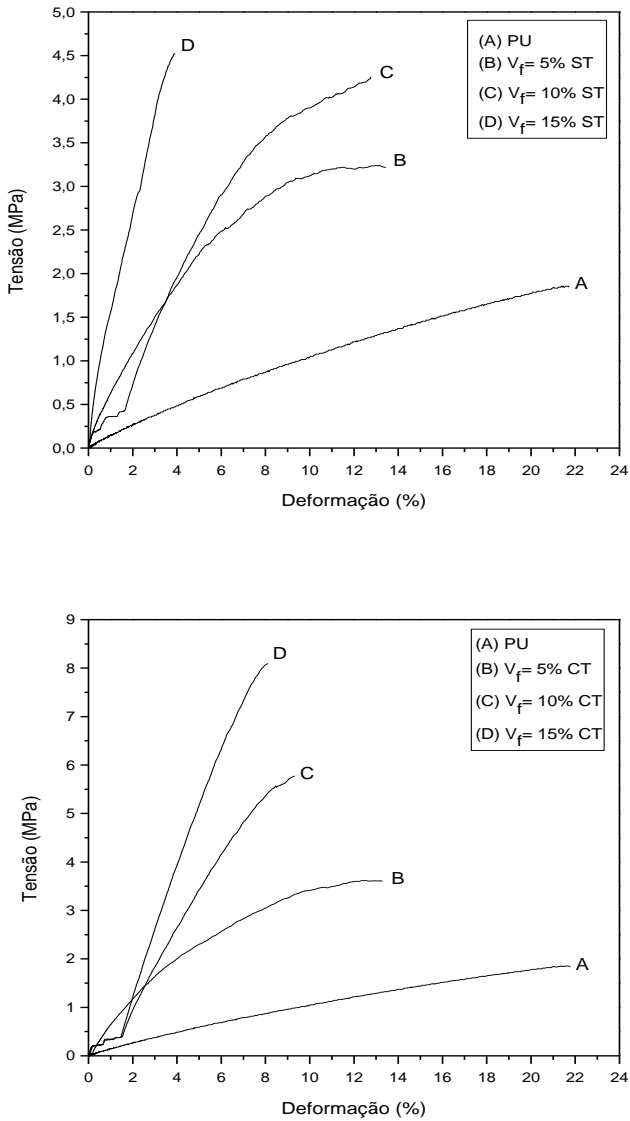
Nesse trabalho, também foi avaliada a influência do comprimento e fração volumétrica das fibras nas propriedades dos compósitos de poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras de bananeira. Para isso, foram produzidos compósitos com fibras sem tratamento e tratadas com NaOH por 1h, com comprimentos ( $\ell$ ) de 10 mm, 20 mm e 30 mm, e frações volumétricas ( $V_f$ ), de 5, 10 e 15%.

Nas condições de fabricação dos compósitos adotadas nesse estudo, a fração volumétrica máxima de fibra foi de 15%. Acima desta fração houve dificuldade de impregnação das fibras pela resina, impedindo assim o processamento dos compósitos. Contudo, segundo a literatura, para compósitos com fibras de bananeira, as melhores propriedades mecânicas são atingidas com fração volumétrica próxima a 30%.<sup>[4]</sup>

JOSEPH et al.,<sup>[4]</sup> estudou a influência do comprimento das fibras nas propriedades de compósitos de fenol formaldeído reforçados com fibras de bananeira. Foram confeccionados compósitos com comprimentos de fibras de 10, 20, 30 e 40 mm, sendo que as propriedades máximas de tensão dos compósitos foram obtidas com comprimentos de 30 mm.

#### 4.3.1 Resistência a tração

As curvas tensão em função da deformação do poliuretano e dos compósitos com fibras sem tratamento e tratadas com NaOH por 1h estão apresentadas na Figura 27. Estas curvas representam o comportamento característico das diversas amostras ensaiadas. Pode-se observar que o poliuretano submetido à tração apresenta uma curva característica de polímeros flexíveis, com baixo módulo de elasticidade e alta deformação elástica. Com a adição das fibras de bananeira, verifica-se um aumento na rigidez dos compósitos, sendo que, com o aumento da fração volumétrica de fibras, o compósito torna-se mais frágil. No entanto, os compósitos com 5 e 10% vol. de fibras mostraram uma tendência ao comportamento dúctil, apresentando deformação plástica antes da ruptura.<sup>[5,15]</sup>



**Figura 27** - Curvas representativas de resistência à tração do poliuretano e dos compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h (CT) e não tratadas (ST).

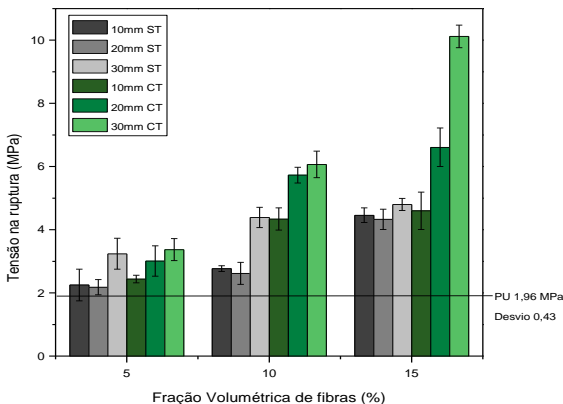
A tensão na ruptura para o poliuretano e compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h e não tratadas, com diferentes frações volumétricas e comprimentos de fibras, é mostrada na Figura 28. No Apêndice A, estão apresentados os valores das propriedades de tração dos compósitos.

Os compósitos com fibras sem tratamento mostraram um aumento da tensão na ruptura com o aumento da concentração de fibras, atingindo maiores valores para 15% vol. de fibras. Com o aumento do comprimento das fibras, há uma tendência de ocorrer um aumento da tensão na ruptura, devido à menor concentração de tensões residuais nas extremidades das fibras na matriz. Portanto, compósitos com fibras de comprimentos de 30 mm apresentaram maiores valores de tensões na ruptura do que compósitos com fibras de comprimentos de 10 e 20 mm.

Comportamento similar pode ser observado para os compósitos com fibras de bananeira tratadas, porém as tensões na ruptura foram maiores do que os compósitos com fibras não tratadas. O compósito com concentração de 15% vol. e comprimento de 30 mm de fibras tratadas apresentou um aumento de 110% na tensão na ruptura em relação ao compósito com fibras não tratadas. Os resultados apresentados sugerem que as mudanças superficiais das fibras com tratamento alcalino somado à maior concentração de grupos OH livres promovem maior adesão mecânica e química entre as fibras/matriz, respectivamente. Segundo VILASECA et al., o tratamento alcalino também conduz a um desfibrilamento, aumentando a área superficial efetiva disponível para entrar em contato com a matriz, resultando em aumento das propriedades mecânicas.<sup>[35]</sup>

O maior valor de tensão na ruptura foi obtido para os compósitos com 15% vol. e comprimento de 30 mm de fibras tratadas, onde se verificou um aumento de 416% na tensão na ruptura em relação ao poliuretano. Quando comparado a outros trabalhos publicados em literatura,<sup>[4,8]</sup> esse aumento pode ser considerado elevado, evidenciando assim que as fibras de bananeira atuam eficientemente como agente de reforço na matriz de PU utilizada neste trabalho.

Cabe ressaltar, que as propriedades mecânicas devem ser avaliadas em função da aplicação do material, tornando-se difícil afirmar qual compósito apresentou o melhor desempenho. Para o PU, por exemplo, deve ser considerada, além dos valores de tensão e módulo, que esse material apresenta alta deformação elástica, podendo ser utilizado como revestimento interno de automóveis, em aplicações como, laterais de portas, tetos, isoladores frontais, entre outras, não podendo ser utilizado para aplicações estruturais.



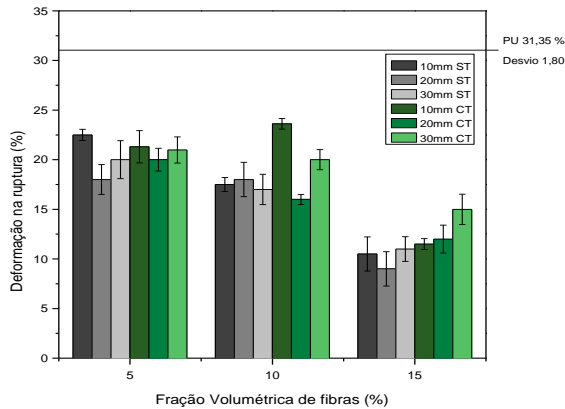
**Figura 28** - Resultados de tensão na ruptura para os compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h (CT) e não tratadas (ST), com diferentes frações volumétricas e comprimentos de fibras.

Para avaliar o efeito da fração volumétrica, do comprimento e tratamento alcalino das fibras sobre os valores de tensão na ruptura, foi realizada a análise estatística ANOVA. Os dados obtidos através da análise de variância (Apêndice B) foram analisados através dos valores de  $p$ , considerando-se um nível de significância ( $\alpha$ ) de 0,05, sendo que para valores de  $p \leq \alpha$  existe efeito do parâmetro em análise e para valores de  $p > \alpha$ , não existe efeito. Com isso, verificou-se para o nível de significância requerido, que a fração volumétrica e o tratamento alcalino das fibras, exercem influência significativa sobre os valores de tensão na ruptura do compósito.

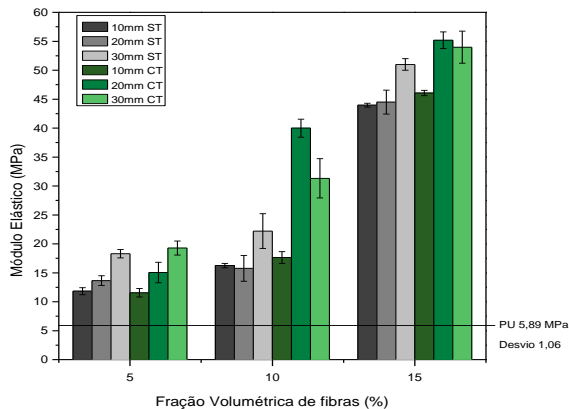
As Figuras 29 e 30 mostram a variação da deformação na ruptura e módulo de elasticidade dos compósitos em função do aumento da concentração, comprimento e tratamento alcalino das fibras. A deformação na ruptura para os compósitos tende a diminuir com o aumento da concentração de fibras, independentemente da razão de aspecto das fibras. Por outro lado, os valores de módulo elástico para compósitos com fibras apresentam um aumento significativo com o aumento da fração volumétrica das fibras. Estes comportamentos eram esperados, pois a adição da fibra resulta na restrição do movimento molecular da matriz polimérica, tornando o material mais frágil e rígido.

Verifica-se um aumento nos valores de módulo para os compósitos com fibras tratadas em relação às fibras sem tratamento,

principalmente para frações de 10 e 15 % e  $l = 20$  e 30 mm. Isto ocorre, provavelmente devido à maior adesão entre as fases presentes, induzindo aumento da transferência de tensão da matriz para as fibras.



**Figura 29** - Resultados de deformação na ruptura para os compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h (CT) e não tratadas (ST), com diferentes frações volumétricas e comprimentos de fibras.



**Figura 30** - Módulo elástico para os compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h (CT) e não tratadas (ST), com diferentes frações volumétricas e comprimentos de fibras.

Através da ANOVA (Apêndice B), constatou-se que o único parâmetro que tem influência sobre os valores de deformação na ruptura é a fração volumétrica das fibras. Já para o módulo elástico, pode-se constatar que todos os parâmetros, fração volumétrica, comprimento e tratamento alcalino das fibras, exercem influência significativa sobre os resultados.

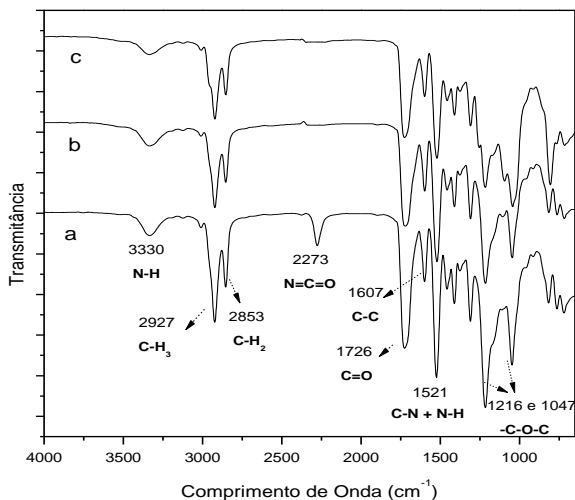
### 4.3.2 Espectroscopia no infravermelho

Devido à grande quantidade de compósitos preparados, para as análises de FTIR, TG e DSC, optou-se por não analisar todas as amostras, mas apenas os compósitos que apresentaram maiores valores de tensão e módulo elástico, ou seja, os compósitos com comprimento de fibras de 30 mm em todas as frações volumétricas.

A Figura 31 apresenta os espectros para o poliuretano e para os compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h e não tratadas, com comprimento de 30 mm e fração volumétrica de 15%, onde estão destacadas as principais bandas de absorção com seus respectivos grupos funcionais. Os espectros para os compósitos com fração volumétrica de 5 e 10%, apresentaram o mesmo comportamento e estão ilustrados no Apêndice C.

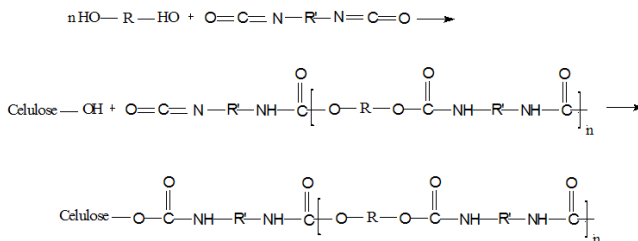
Para o poliuretano, as bandas em 3330, 2927 e 2853  $\text{cm}^{-1}$ , referem-se à deformação dos grupos N-H, C-H<sub>3</sub> e C-H<sub>2</sub>, respectivamente. As bandas em 1726 e 1607  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos grupos C=O e C-C, respectivamente. A banda em 1521 refere-se à deformação vibracional dos grupos C-N e N-H e em 1216 e 1047  $\text{cm}^{-1}$  aos grupos C-O-C.<sup>[48]</sup> A banda em 2273 está associada à vibração dos grupos isocianato (N=C=O) livres. Segundo a literatura<sup>[61]</sup>, a presença dessa banda confirma que nem todos os grupos isocianatos estiveram envolvidos na reação para formação do poliuretano. Isso indica que no poliuretano há um excesso de isocianato que não reagiu com o polioliol, ou seja, a cura do material pode não ter sido completa.<sup>[48,62]</sup> Portanto, a razão de equivalentes gramas de isocianato e grupos hidroxilas presentes no pré-polímero e polioliol, respectivamente, deve ser melhor ajustada.

Os compósitos possuem praticamente as mesmas bandas de absorção do poliuretano puro, porém nota-se o desaparecimento da banda de absorção em 2273  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo que ocorreu a reação entre os grupos isocianatos e as hidroxilas da celulose presente nas fibras de bananeira.



**Figura 31** – Espectro de infravermelho: (a) poliuretano derivado do óleo de mamona, e compósitos com  $V_f = 15\%$  e  $l = 30$  mm com fibras (b) sem tratamento e (c) tratadas com NaOH por 1h.

Diferentes mecanismos de interação são aceitos para explicar a adesão entre matriz/fibras, como: ancoramento mecânico, interações de Van der Waals, ligação covalente, entre outros. A interação química entre as fibras de bananeiras e os segmentos do poliuretano pode ocorrer através de ligações entre os grupos hidroxila da celulose e os grupos carbonilas do poliuretano, conforme ilustrada na Figura 32, apresentada por Mothé et al., com adaptações. <sup>[63]</sup>



**Figura 32** – Mecanismo de reação entre os grupos isocianatos do poliuretano e a celulose das fibras de bananeira sugerida neste trabalho.

Nos compósitos estudados, o ancoramento mecânico e ligação química da superfície das fibras de bananeira e matriz, contribuem para o aumento da molhabilidade entre as fases presentes. De acordo com a literatura,<sup>[56]</sup> a existência de ligação química pode ser considerada como principal fator que promove molhabilidade e compatibilidade dos constituintes na interface. Com isso, o aumento da acessibilidade de grupos hidroxilas na superfície da fibra de bananeira, pode gerar maior número de ligações covalentes entre a fibra e a matriz, aumentando a adesão interfacial. A existência destes mecanismos de adesão interfacial está relacionada com o incremento na resistência a tração dos compósitos com fibras tratadas, como observado nos ensaios mecânicos.<sup>[35]</sup>

### 4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial

Através das curvas de DSC, verificou-se apenas uma temperatura de transição, correspondente a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do poliuretano e dos compósitos. As amostras não apresentaram temperatura de fusão ( $T_m$ ), indicando a presença predominante de uma fase amorfa. Os valores de  $T_g$ , tomados no ponto médio da curva de DSC, estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Valores de temperatura de transição vítrea, para o PU e para os compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h e não tratadas,  $\ell = 30$  mm e com diferentes frações volumétricas.

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura de transição vítrea <math>T_g</math> (<math>^{\circ}C</math>)</i>
PU	12,48
$V_f = 5\%$ ST	40,89
$V_f = 5\%$ CT	47,94
$V_f = 10\%$ ST	47,96
$V_f = 10\%$ CT	46,51
$V_f = 15\%$ ST	49,57
$V_f = 15\%$ CT	44,99

Pode-se verificar que a adição das fibras de bananeira ao poliuretano aumenta a  $T_g$ , provavelmente devido à restrição de



movimento molecular. <sup>[64]</sup> Nota-se, que o tratamento alcalino das fibras não exerceu influência significativa nos valores de  $T_g$  dos compósitos quando comparados aos sem tratamento.

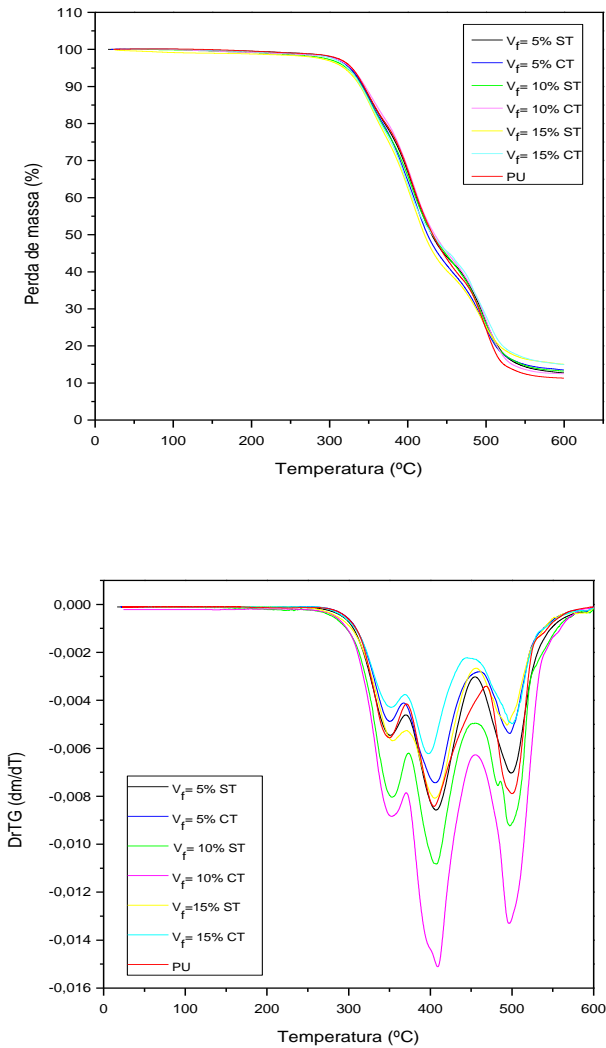
O valor de  $T_g$  (12 °C) do PU obtido neste trabalho é inferior ao valor encontrado por Silva <sup>[81]</sup> para o poliuretano derivado do óleo de mamona (78 °C). Esta diferença pode estar relacionada à massa molar, grupos presentes na cadeia do pré-polímero e polioliol, bem como do número de equivalente grama de isocianato do pré-polímero e grau de reticulação do PU formado. <sup>[65]</sup> Além disso, conforme verificado nas curvas tensão versus deformação o poliuretano apresenta característica de polímeros flexíveis, o que também pode resultar em baixos valores de  $T_g$ . Outro fator que pode ter contribuído para o baixo valor de  $T_g$  é a presença de isocianato livre, conforme verificado na análise de FTIR, sugerindo que o PU apresenta uma baixa densidade de ligações cruzadas e conseqüentemente menor restrição do movimento molecular.

#### 4.3.4 Análise termogravimétrica

A Figura 33 apresenta os resultados das análises de TG e DrTG para o PU e para os compósitos com comprimentos de fibras de 30 mm e frações volumétricas de 5, 10 e 15% de fibras tratadas com NaOH por 1h e não tratadas. A adição das fibras de bananeira não influenciou o perfil de degradação dos compósitos em relação ao PU.

Comparando-se as curvas do PU e dos compósitos, observou-se que o processo de degradação ocorre em três etapas: a primeira delas entre 250 e 375 °C ( $T_{pico} \sim 350$  °C) que corresponde à degradação das ligações uretanicas e da celulose e hemicelulose presentes nas fibras; <sup>[48,66]</sup> a segunda etapa ocorre entre 375 °C e 475 °C ( $T_{pico} \sim 405$  °C) correspondendo à degradação do polioliol <sup>[66]</sup> e por fim a terceira etapa entre 475 °C e 590 °C ( $T_{pico} \sim 495$  °C) que está relacionada à degradação estrutural restante do polioliol e da lignina das fibras. <sup>[48,65]</sup>

A partir da curva de DrTG, foi calculado a perda de massa em cada estágio, através da deconvolução dos picos. Os principais estágios envolvidos na degradação do poliuretano e dos compósitos, a temperatura do pico, a perda de massa em cada estágio e o resíduo de cada amostra estão apresentados na Tabela 5.



**Figura 33** - Curva de TG e DrTG para o PU e para os compósitos com fibras tratadas com NaOH por 1h e não tratadas,  $\ell = 30$  mm e com diferentes frações volumétricas.

**Tabela 5-** Principais estágios envolvidos na degradação do PU e dos compósitos

Amostra	(Estágio)			Resíduo
	Temperatura do pico (°C) / Perda de massa (%)			
	(1)	(2)	(3)	
PU	349,78 / 12,41	404,58 / 51,50	499,78 / 24,84	11,25
V <sub>f</sub> =5 ST	350,86 / 17,40	407,17 / 40,21	498,84 / 29,10	13,29
V <sub>f</sub> =5 CT	350,21 / 14,77	406,50 / 47,45	497,60 / 24,12	13,65
V <sub>f</sub> =10 ST	352,79 / 17,74	407,82 / 40,02	497,23 / 28,69	13,55
V <sub>f</sub> =10 CT	352,68 / 12,69	409,06 / 45,29	496,49 / 29,32	12,70
V <sub>f</sub> =15 ST	353,52 / 21,50	405,40 / 40,03	493,99 / 22,23	16,24
V <sub>f</sub> =15CT	351,79 / 18,57	397,26 / 35,99	500,10 / 30,44	15,00

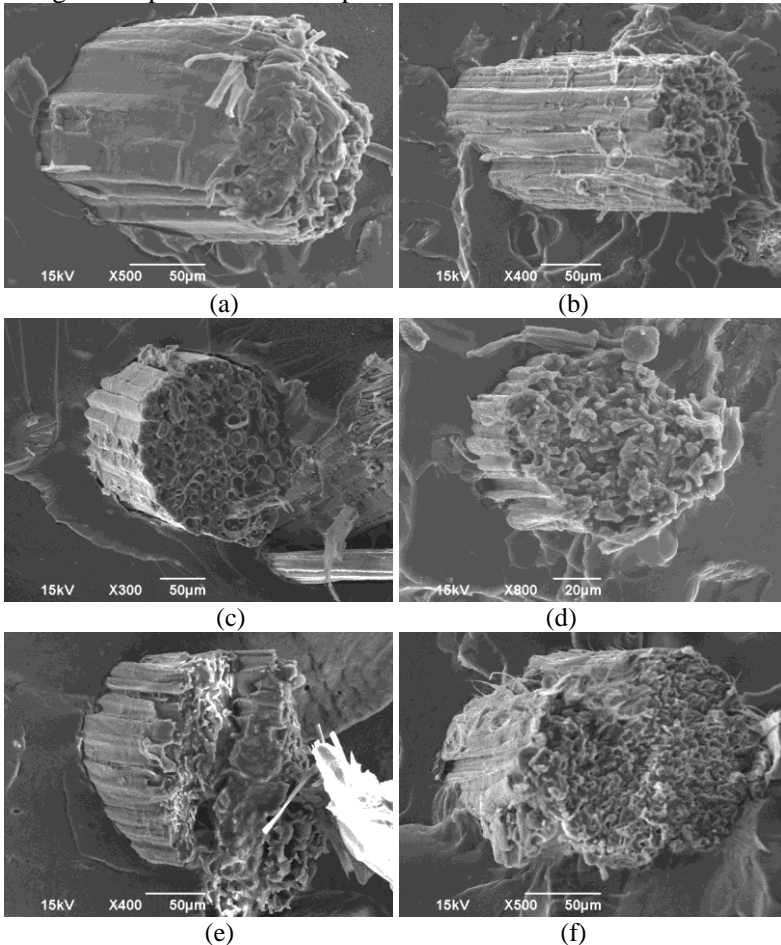
A partir da Tabela 5, é possível verificar que a temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima ( $T_{\text{pico}}$ )<sup>[67]</sup>, apresenta pequenas variações nas amostras ensaiadas. Além disso, comparando-se as curvas de DrTG é possível verificar que as temperaturas de início e término da decomposição em cada pico, praticamente não sofrem alterações.

Na Tabela 5 verifica-se também, que no primeiro pico, ocorre um aumento na perda de massa dos compósitos em relação ao PU, que pode estar relacionado degradação da celulose presente na fibra. Apesar de haver uma variação de massa, no segundo e terceiro pico, não é possível afirmar que a adição da fibra resultou em influência no perfil de degradação dos compósitos. Observa-se também que a quantidade de resíduo a 600 °C apresenta uma variação, em relação à concentração de fibra presente. No entanto, os compósitos com frações volumétricas de 5 e 10% de fibras não apresentaram diferença significativa na quantidade de resíduo, sendo que o compósito com 15% vol. de fibras apresentou um aumento no percentual de resíduo em relação aos demais.

#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

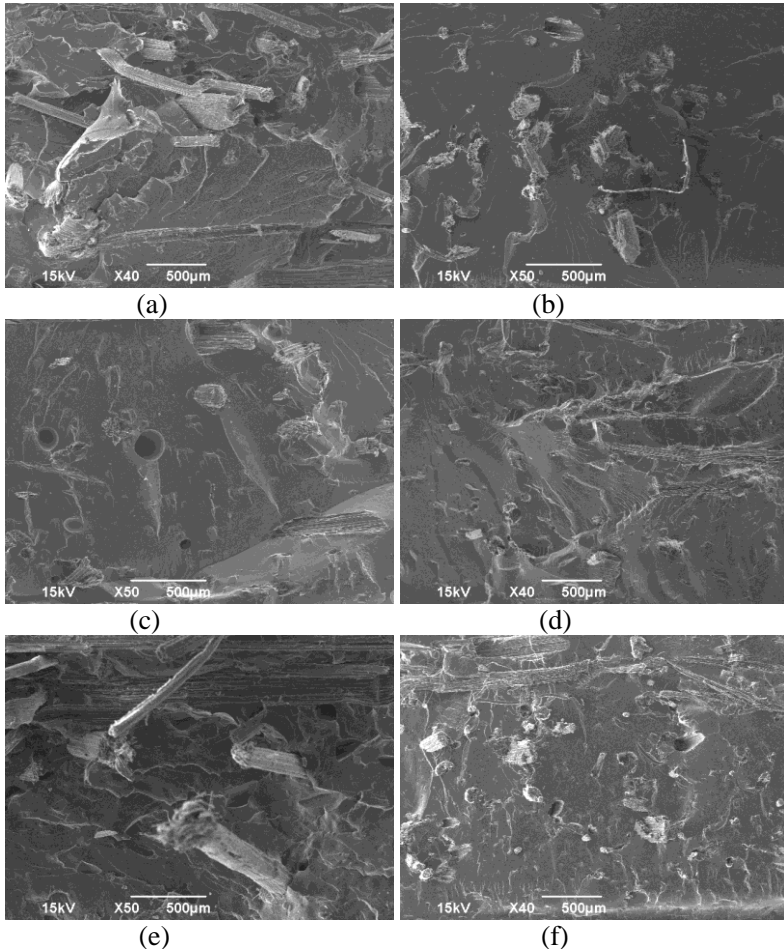
A Figura 34 apresenta as micrografias de MEV da fratura dos compósitos com fibras de bananeira tratadas com NaOH por 1h e não tratadas com comprimentos de 30 mm e frações volumétricas de 5, 10 e 15%. A presença de cavidades nas micrografias dos compósitos com fibras sem tratamento, (Figuras 34 *a*, *c* e *e*) indicam uma fraca adesão entre a fibra e a matriz, resultando na diminuição da eficiência do reforço fibroso.<sup>[68]</sup> Por outro lado, as micrografias dos compósitos com

fibras de bananeira tratadas, (Figuras 34 *b*, *d* e *f*) mostram uma boa adesão entre a fibra e a matriz poliuretânica. Este fato evidencia que o tratamento alcalino aumenta a adesão entre as fases presentes no compósito, corroborando com os resultados dos ensaios de *pul-out* (arrancamento de fibras). O mesmo comportamento foi verificado para os compósitos com fibras com comprimentos de 10 e 20 mm, conforme micrografias apresentadas no Apêndice D.

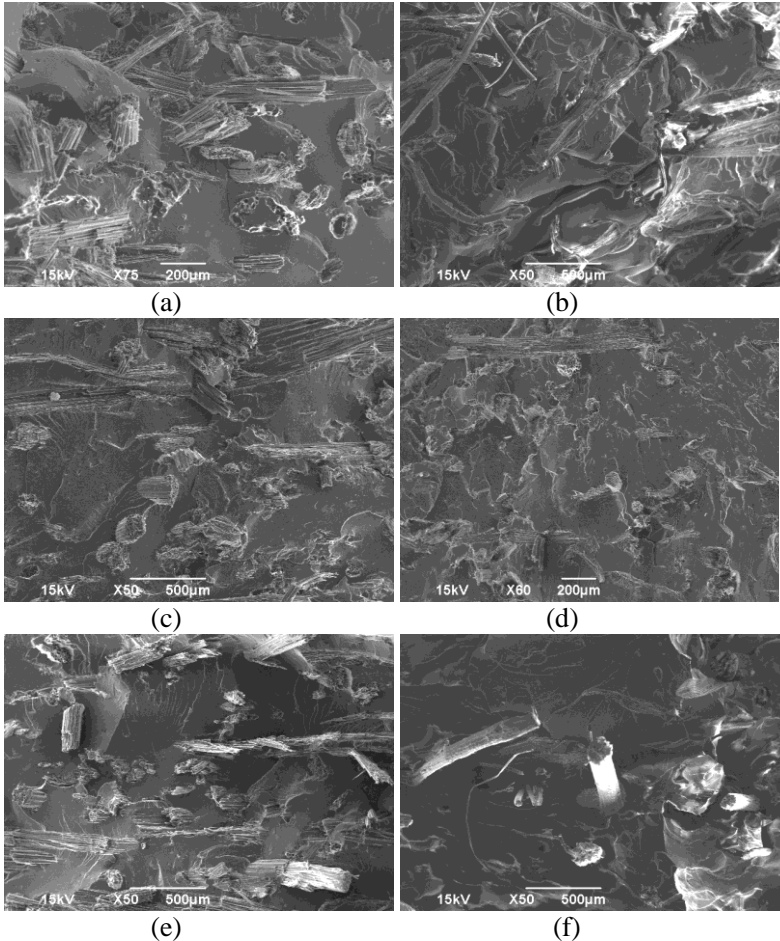


**Figura 34** - MEV dos compósitos com fibra de bananeira com e sem tratamento, com comprimento de fibra de 30 mm, com diferentes frações volumétricas: a)  $V_f = 5\%$  ST (b)  $V_f = 5\%$  CT, (c)  $V_f = 10\%$  ST, (d)  $V_f = 10\%$  CT, (e)  $V_f = 15\%$  ST e (f)  $V_f = 15\%$  CT

As Figuras 35 e 36 mostram as superfícies de fratura de tração dos compósitos contendo 5 e 15 % em vol. de fibras com diferentes comprimentos, respectivamente. No apêndice D, são ilustradas as micrografias dos compósitos com 10 % em volume de fibras.



**Figura 35** - MEV da superfície da fratura de tração dos compósitos com fração volumétrica de fibras de 5 %, com e sem tratamento, com comprimentos de: a) 10 mm ST, b) 10 mm CT, c) 20 mm ST, d) 20 mm CT, e) 30 mm ST e f) 30 mm CT



**Figura 36** - MEV da superfície da fratura de tração dos compostos com fração volumétrica de fibras de 15 %, com e sem tratamento, com comprimentos de: a) 10 mm ST, b) 10 mm CT, c) 20 mm ST, d) 20 mm CT, e) 30 mm ST e f) 30 mm CT

Nas superfícies de fratura dos compostos com fibras sem tratamento, Figuras 35 e 36 *a, c e e*, verifica-se maior quantidade de fibras expostas do que os compostos com fibras tratadas com NaOH por 1h, Figuras 35 e 36 *b, d e f*, onde a maioria das fibras foram rompidas sem deslizamento. Com o aumento do comprimento das fibras verifica-se uma maior fração da fibra exposta.

### 4.3.6 Absorção de água

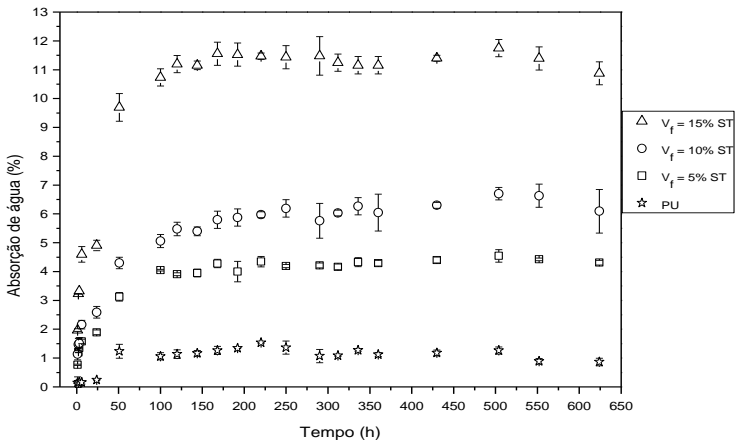
As Figuras 37, 38 e 39, apresentam as curvas do percentual de água absorvida em função do tempo de imersão, para o PU e para os compósitos com comprimentos de fibras de 10, 20 e 30 mm, respectivamente.

Conforme esperado, o poliuretano apresentou baixa absorção de umidade (cerca de 1%) e o percentual de água absorvida aumentou com o aumento da fração volumétrica das fibras de bananeira, devido à natureza hidrofílica dessas fibras. As moléculas de água que se difundem na matriz são em grande parte absorvidas pelas fibras causando intumescimento das mesmas. O intumescimento pode resultar no aumento de volume e tensões residuais no material. Dependendo do grau de absorção de água pode ocorrer o desacoplamento da fibra da matriz.<sup>[1]</sup>

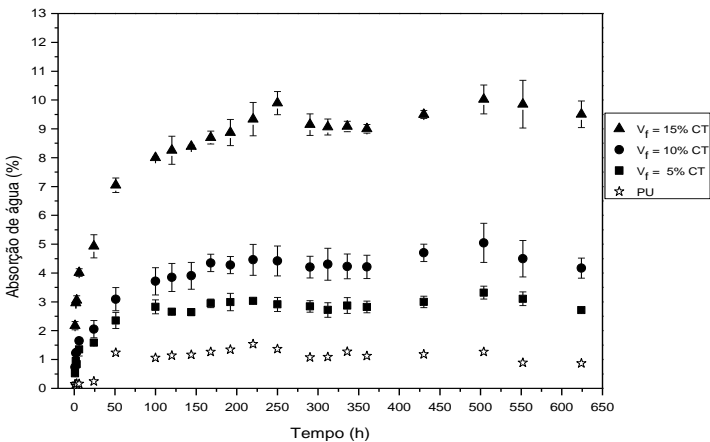
No entanto, os compósitos com fibras submetidas ao tratamento alcalino apresentaram uma redução na quantidade de água absorvida, quando comparados aos sem tratamento, provavelmente pelo fato de que o tratamento induz a maior adesão e menor quantidade de vazios entre as fibras e matriz, dificultando a difusão das moléculas de água. Resultados similares foram observados por Silva<sup>[8]</sup>, em sistemas de poliuretano derivado do óleo de mamona e compósitos com fibras de coco.

Analisando-se as curvas de absorção de água, observa-se comportamento similar para todos os compósitos, em que as amostras absorvem água rapidamente nos primeiros estágios, até alcançar o ponto de saturação, a partir do qual não há mais variação de água absorvida.

Os compósitos com frações volumétricas 10 e 15%, com fibra sem tratamento de comprimentos 20 e 30 mm, respectivamente, apresentaram um percentual de absorção de água maior do que outros compósitos com a mesma fração volumétrica. Esse fato pode estar relacionado a uma maior presença de microvazios ou trincas na interface da amostra ensaiada. Além disso, o mecanismo de absorção nesses compósitos pode ter ocorrido na superfície da fibra bem como através do lúmen, por efeito de capilaridade, nas laterais do corpo-de-prova.<sup>[69]</sup>



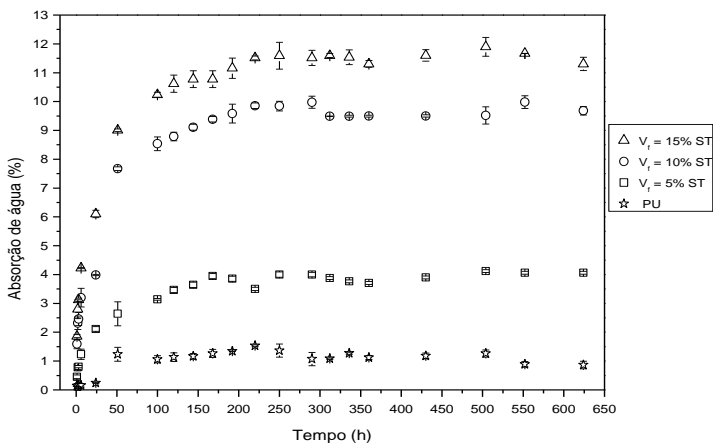
(a)



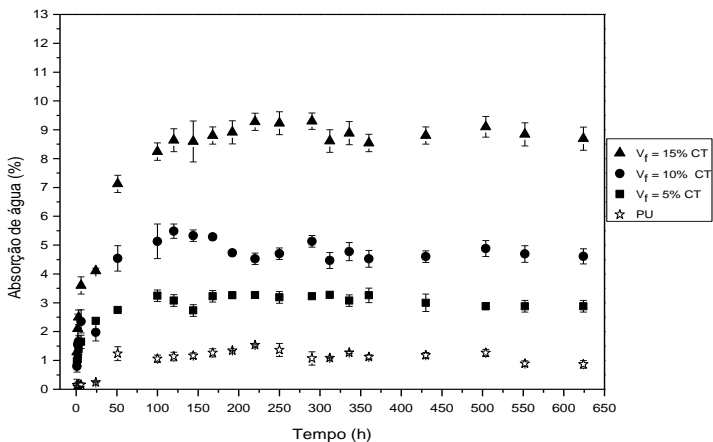
(b)

**Figura 37** - Absorção de água a 25 °C do PU e dos compósitos com: (a) fibras de bananeira sem tratamento (ST) e (b) tratadas com NaOH 1h (CT),  $\ell = 10$  mm, com diferentes frações volumétricas.



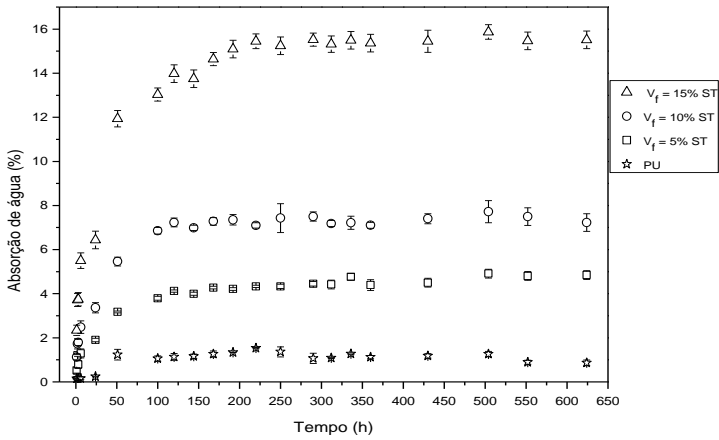


(a)

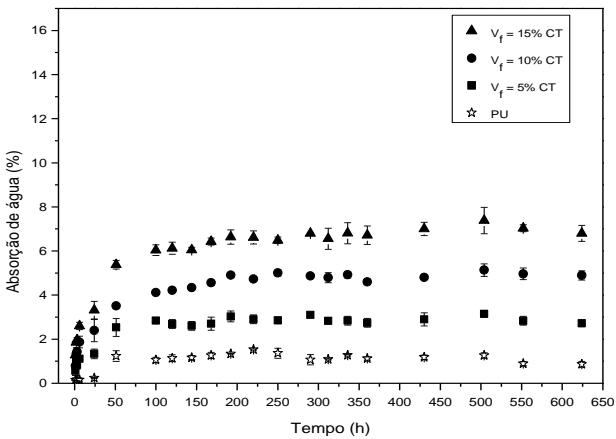


(b)

**Figura 38** - Absorção de água a 25 °C do PU e dos compósitos com: (a) fibras de bananeira sem tratamento (ST) e (b) tratadas com NaOH 1h (CT),  $\ell = 20$  mm, com diferentes frações volumétricas.



(a)



(b)

**Figura 39** - Absorção de água a 25 °C do PU e dos compósitos com: (a) fibras de bananeira sem tratamento (ST) e (b) tratadas com NaOH 1h (CT),  $\ell = 30$  mm, com diferentes frações volumétricas.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, conclui-se que:

- A modificação química das fibras de bananeira com solução de hidróxido de sódio ocorreu para todos os tempos de tratamento, conforme pode ser verificado através da técnica de infravermelho, onde foi observado o desaparecimento das bandas atribuídas a hemicelulose, indicando que ocorreu sua remoção. O tratamento alcalino também modificou a morfologia das fibras de bananeira, resultando em maior separação dos feixes de fibrilas, provavelmente devido à remoção da hemicelulose e da lignina. Além disso, ocorreu a alteração do comportamento mecânico das fibras, resultando em aumento da tensão na ruptura das fibras.
- O comprimento crítico das fibras de bananeira tratadas e não tratadas, determinado graficamente, foi de 4 mm. A tensão de cisalhamento interfacial para as fibras tratadas foi maior do que as fibras não tratadas, sugerindo assim, maior adesão entre fibras tratadas/matriz, conforme confirmado pela análise de MEV dos compósitos.
- Os resultados dos ensaios de tração mostraram que, tanto os compósitos com fibras sem tratamento como os reforçados com fibras tratadas, possuem valores superiores de tensão na ruptura e módulo elástico quando comparados ao polímero puro, evidenciando que a adição de fibras produz resultados significativos em relação à capacidade de reforço do polímero. Os compósitos apresentaram um aumento na tensão na ruptura e módulo elástico com o aumento da concentração de fibras de bananeira, resultando em aumento na rigidez dos compósitos. Com o aumento do comprimento das fibras, há uma tendência de ocorrer um aumento dessas propriedades, devido à menor concentração de tensões residuais nas extremidades das fibras na matriz. Compósitos com fibras tratadas apresentaram tensão na ruptura e módulo elástico superiores aos compósitos com fibras sem tratamento devido à maior adesão interfacial entre as fibras e a matriz, resultante do aumento da rugosidade superficial e maior exposição de grupos hidroxilas. O compósito com fração volumétrica de 15% de fibras tratadas e comprimento de 30 mm apresentou maiores valores de módulo e resistência à tração do que os demais.

- A partir das análises de infravermelho verificou-se a presença de grupos isocianato livre no PU, sendo que para os compósitos constatou-se que esses grupos podem reagir com os grupos hidroxilas das fibras de bananeira. A formação dessas ligações covalentes aumenta a compatibilidade dos constituintes na interface, aumentando a adesão interfacial.
- Resultados de DSC mostraram que a adição das fibras de bananeira aumenta os valores de  $T_g$ , provavelmente devido à restrição do movimento molecular. O baixo valor de  $T_g$  obtido para o PU pode estar relacionado à presença de isocianato livre.
- A adição das fibras não tem influência na temperatura de degradação dos polímeros, porém tem grande influência na absorção de água dos compósitos, devido a sua natureza hidrofílica.
- As fibras de bananeira com e sem tratamento são viáveis para serem utilizadas como agente de reforço em matriz de poliuretano derivado do óleo de mamona.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o efeito do tratamento alcalino das fibras de bananeira nas propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos de PU reforçadas com fibras sem e com tratamento alcalino.
- Avaliar o grau de cura, variação das propriedades mecânicas e viscoelásticas do poliuretano em função da razão entre NCO/OH.
- Determinar o grau de reticulação do PU e dos compósitos através das técnicas de extração Soxhlet e DSC.
- Investigar a influência do tratamento das fibras de bananeira com agente silano nas propriedades físico-químicas dos compósitos.
- Preparar e caracterizar compósitos com fibras de bananeira longas orientadas a fim de comparar as propriedades com os compósitos com fibras curtas.
- Avaliar a influência da incorporação das fibras de bananeira em matriz de poliuretano derivado de óleo de mamona rígido.
- Obter compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona com fibras de vidro ou compósito híbrido de PU/fibras de vidro/fibras de bananeira e comparar com as propriedades dos compósitos preparados neste trabalho.
- Avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos em diferentes condições de umidade das amostras.



## REFERÊNCIAS

1. MEGIATTO JUNIOR, J.D.; **Fibras de Sisal: Estudo de propriedades e modificações químicas visando à aplicação em compósitos de matriz fenólica**. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Ciência (Físico-Química), Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.
2. MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T.; **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 845 p. 2005.
3. AGARWAL, B.D.; BROUTMAN, L.J.; **Analysis and performance of fiber composites**. Second edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, 449 p., 1990.
4. JOSEPH, S.; SREEKALA, J.M.S.; OOMMEN, Z.; KOSHYC, P.; THOMAS, S.; **A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres**. Composites Science and Technology vol. 62, p. 1857 – 1868, 2002.
5. CALLISTER JÚNIOR, W.D.; **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ, 2008.
6. BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J.; **Composites reinforced with cellulose based fibers**, Progress in Polymer Science, v. 24, p. 221 - 274, 1999.
7. KLAN, M.A.; MINA, M.F.; DRZAL, L.T.; **Influence of Silane Coupling Agents of Different Functionalities on the Performance of Jute-Polycarbonate Composite**. Proceedings of the 3rd International Wood and Natural Fiber Composites Symposium, Kassel, Germany, page 5-1 to 5-8, 2000.
8. SILVA, R.V.; **Compósito de resina poliuretana derivada do óleo de mamona e fibras vegetais**. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003.
9. MONTEAVARO, L.L.; **Poliuretanas a partir de polióis de óleo de soja**. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
10. FAGURY, R.G.V.; **Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: Açaí, coco e juta**. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Pará, Belém, 2005.
11. RABELLO, M.S.; **Aditivação de Polímeros**. Ed.Artliber, São Paulo, 2000.

12. **ESMERALDO, M.A.; Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural.** Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Química Inorgânica. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.
13. **SILVESTRE FILHO, G.D.; Comportamento mecânico do poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado com fibra de carbono: Contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril.** Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.
14. **RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J.E. Biomaterials Science: An Introduction to Materials In Medicine.** New York, Academic Press, Korabel, 1996.
15. **BARRA, G.M.O.; Compósito poliuretano/fibra natural: preparação e estudo da viabilidade de utilização de fibra natural inorgânica.** Monografia do concurso público de professor adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
16. **MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M.; Ensaio de Pull out em fibras lignocelulósicas uma metodologia de análise.** Revista Matéria, vol. 11, n. 3, p. 189 - 196, 2006.
17. **KELLY, A.; TYSON, W.R.; High Strength Materials.** New York, Wiley, 1965.
18. **HULL, D.; An Introduction to composite materials.** Cambridge University Press. New York, 246 p., 1988.
19. **MATTHEWS, F.L.; RAWLINGS, R.D.; Composite materials: engineering and Science.** London. Chapman & Hall. 1994.
20. **PIRES, E.N.; Efeito do tratamento superficial em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi.** Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2009.
21. **SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A.F.; Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos.** Quim. Nova, vol. 32, nº. 3, p. 661 - 671, 2009.
22. **D'ALMEIDA, L.F.S.; BARRETO, D.W.; CALADO, V.; D'ALMEIDA, J. R. M.; Efeito de tratamentos superficiais em fibras de piaçava sobre o comportamento dinâmico-mecânico de compósitos de matriz poliéster isoftálica.** 17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.



23. MOTHÉ, C.G.; ARAÚJO, R.; **Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 4, p. 274 – 278, 2004.
24. GASSAN, J.; MILDNER, I.; BLEDZKI, A.K.; **Influence of fiber structure modification on the mechanical properties of flax fiber-epoxy composites**. *Mechanics of Composite Materials*, vol. 35, nº. 5, p. 435 - 440, 1999.
25. GASSAN, J.; BLEDZKI, A.K.; **The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites**. *Composites, Part A* vol. 28A, p. 1001 - 1005, 1997.
26. PAUL, S.A.; BOUDENNE, A.; IBOS, L.; CANDAU, Y.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; **Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials**. *Composites: Part A*, vol. 39, p.1582-1588, 2008.
27. IDICULA, M.; MALHOTRA, S.K.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; **Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites**. *Composites Science and Technology*, vol. 65, p.1077-1087, 2005.
28. AL-QURESHI, H.A.; **Bonding and micromechanical behavior of natural fiber reinforced composites**; Third International Conference on Composite Science and Technology, South Africa, 2006.
29. IBRAHIM, M.M.; DUFRESNE, A.; EL-ZAWAWY, W.K.; AGBLEVOR, F.A.. **Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites**. *Carbohydrate Polymers*, vol.81, p. 811 - 819, 2010.
30. POTHAN, L.A.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S.; **Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites**. *Composites Science and Technology*, vol. 63, p. 283 - 293, 2003
31. LIU, H.; WU, Q.; ZHANG, Q.; **Preparation and properties of banana fiber-reinforced composites based on high density polyethylene (HDPE)/Nylon-6 blends**. *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 6088 - 6097, 2009.
32. PENHA, J.K.M.; DAMASCENO, M.A.; FELIPE, R.N.B.; FELIPE, R.C.T.S.; **Análise Comparativa entre as propriedades mecânicas de compósitos reforçados por Juta/Vidro/Juta e Juta/Juta**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.

33. HUGHES, M.; HILL, C.A.S.; HAGUE, J.R.B.; **The fracture toughness of bast fibre reinforced polyester composites.** Journal of Materials Science Part 1: Evaluation and analysis. vol 37 p. 4669 - 4676, 2002.
34. CORRALES, F.; VILASECA, F.; LLOP, M.; GIRONÈS, J.; MENDÉZ, J. A.; MUTJÈ P.; **Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites.** Journal of Hazardous Materials vol. 144 p. 730 - 735, 2007.
35. VILASECA, F.; MENDÉZ, J.A.; PÈLACH, A.; LLOP, M.; CAÑIGUERAL, N.; GIRONÈS, J.; TURON, X.; MUTJÈ, P.; **Composite materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands.** Process Biochemistry vol. 42, p. 329 - 334, 2007.
36. ZAFEIROPOULOS, N.E.; VICKERS, P.E, BAILLIE, C.A.; WATTS, J.F.; **An experimental investigation of modified and unmodified flax fibres with XPS, ToF-SIMS and ATR-FTIR.** Journal of Materials Science vol 38, p. 3903 - 3914, 2003.
37. BISANDA, E.T.N.; **The effect of alkali treatment on the adhesion characteristics of sisal fibres.** Applied Composite Materials vol. 7, p. 331 - 339, 2000.
38. MORAES, A.G.O.; **Estudo do íon Boroidreto como agente protetor de fibras de sisal no tratamento em meio alcalino.** Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
39. SATYANARAYANA, K.G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH F.; **Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications.** Composites, Part A, vol. 38, 1694 - 1709, 2007.
40. Disponível em <<http://www.artevivatear.com.br/dicas>> Acesso em 12 de junho de 2010.
41. SOUZA, J.P.F.M.; **Modelo analítico de resistência ao impacto em material composto de fibra de bananeira em matriz termoplástica.** Trabalho de conclusão. Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
42. BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J.; **Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres.** Composites Science and Technology vol. 59, p. 1303 - 1309, 1999.
43. GUENER, F.S.; YAGCI, Y.; ERCIYES, A.T.; **Polymer from triglyceride oils.** Prog. Polym. Sci. vol. 31, p. 633 - 670, 2006.

44. LIMA, V.; **Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos**. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
45. SZYCHER, M.; **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. CRC Press, USA. 1999.
46. BRAGA, C.R.C.; **Preparação e análise das propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de filmes de poliuretano utilizados no revestimento de stents esofágicos**. Dissertação de Mestrado. Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
47. OLIVEIRA, V.M.S.; JOHNSON, A.S.; DULLIUS, J.E.; EINLOFT, S.; LIGABUE, R.A.; **Síntese de resinas PU utilizando diferentes polióis**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.
48. LOPES, R.V.V.; LOUREIRO, N.P.D.; FONSECA, P.S.; ZAMIAN, J.R.; SANTOS, M.L.; SALES, M.J.A.; **Síntese e caracterização de poliuretana a partir do óleo de maracujá (*Passiflora edulis*)**. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, 2008.
49. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/plantas/mamona/co-produto-oleo-de-mamona.htm>> Acesso em 10 de fevereiro de 2011.
50. BOLSONI, E.; **Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretanos pós-consumo**. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Engenharia Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
51. GÜNER, F.S.; BARANAK, M.; SOYTAS, S.; ERCIYES, A.T.; **Flow behavior of oil-modified polymer solutions**. Progress in Organic Coatings vol. 50, p. 172 - 178, 2004.
52. AL-QURESHI, H.A. **The design and Development of Automotive Body from Natural Fiber Reinforced Composites**, Int. Conf. On Composites Engineering, ICCE/4, Big Island of Hawaii, p. 95 - 96, 1997.
53. American Society for Testing and Materials - ASTM C1557 - 03: **Standard test method for tensile and Young's modulus of fibers**, 2008.
54. American Society for Testing and Materials - ASTM D638 - 08: **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, 2008.

55. American Society for Testing and Materials - ASTM D3039M – 08: **Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials**, 2008.
56. GUIMARÃES, J.L.; FROLLINI, E.; SILVA, C.G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G.; **Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil**. Industrial Crops and Products, vol.30, p. 407 - 415, 2009.
57. LIU, L.; YU, J.; CHENG, L.; YANG, X.; **Biodegradability of poly(butylene succinate) (PBS) composite reinforced with jute fibre**. Polymer Degradation and Stability vol. 94, p. 90 - 94, 2009.
58. SINHA, E.; ROUT, S.K.; **Influence of fibre-surface treatment on structural, thermal and mechanical properties of jute**. J Mater Sci vol. 43, p. 2590 - 2601, 2008.
59. AL-QURESHI, H.A.; **The use of banana fibre reinforced composites for the development of a truck body**. 2<sup>nd</sup> International Wood and Natural Fibre Composites Symposium, p. 32.1 – 32.4, Kassel, Germany, 1999.
60. SANTOS, A.M.; **Estudo de compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações na engenharia**. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
61. CARVALHO, S.M.; WEBER, V.; SILVA, T.N.; BARRETO, P.L.M.; **Caracterização de poliuretano baseado em poliól sintetizado a partir de glicerol e hexametileno diisocianato**. Anais do 10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009.
62. KLOSS, J.R.; **Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de Poli(ε-Caprolactona)diol**. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
63. MOTHÉ, C.G.; ARAÚJO, C.R.; WANG, S.H.; **Thermal and mechanical characteristics of polyurethane/curaua fiber composites**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 95 p. 181 - 185, 2009.
64. DWAN'ISA, J.P.L.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T.; KAZEMIZADEH, M.; **Novel soy oil based polyurethane composites: Fabrication and dynamic mechanical properties evaluation**. Journal of materials science, vol. 39, p. 1887 - 1890, 2004.
65. SILVA, B.B.R.; **Desenvolvimento de adesivos de poliuretano à base de óleo de mamona**. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em

Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

66. COSTA, A.P.O.; **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretanas elastoméricas rígidas obtidas a partir de fontes renováveis.** Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

67. CANEVAROLO, S.V.; **Técnicas de caracterização de polímeros.** Ed.Artliber, São Paulo, 2004.

68. JOHN, M.J.; FRANCIS, B.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S.; **Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites.** Composites: Part A, vol.9, p. 352 - 363, 2008.

69. LI, Y.; MAI, Y.W.; YE, L.; **Sisal fibers and its composites: a review of recent developments.** Composite Science and Tecnology. Oxforf, vol. 60 n°.11, p. 2047 - 2055, 2000.



**APÊNDICE A – Propriedades mecânicas do PU e dos compósitos com fibras tratadas e não tratadas com diferentes comprimentos e frações volumétricas.**

<i>Fração volumétrica de fibras de bananeira (%)</i>	<i>Tensão na ruptura (MPa)</i>	<i>Deformação na ruptura (%)</i>	<i>Módulo elástico (MPa)</i>
0	1,96 ± 0,43	31,35 ± 1,80	5,89 ± 1,06
Fibras de bananeira sem tratamento			
<b>ℓ = 10 mm</b>			
5	2,25 ± 0,50	22,50 ± 0,57	11,83 ± 0,61
10	2,77 ± 0,09	17,50 ± 0,71	16,25 ± 0,38
15	4,46 ± 0,74	10,50 ± 1,73	43,97 ± 0,34
<b>ℓ = 20 mm</b>			
5	2,18 ± 0,24	18,00 ± 1,50	13,65 ± 0,83
10	2,62 ± 0,35	18,00 ± 1,73	15,77 ± 2,24
15	4,33 ± 0,32	9,00 ± 1,73	44,49 ± 2,08
<b>ℓ = 30 mm</b>			
5	3,24 ± 0,49	20,00 ± 1,91	18,30 ± 0,72
10	4,39 ± 0,32	17,00 ± 1,53	22,21 ± 2,99
15	4,80 ± 0,19	11,00 ± 1,25	50,99 ± 1,00
Fibras de bananeira com tratamento			
<b>ℓ = 10 mm</b>			
5	2,44 ± 0,12	21,31 ± 1,63	11,55 ± 0,73
10	4,34 ± 0,35	23,62 ± 0,54	17,64 ± 1,03
15	4,60 ± 0,59	11,5 ± 0,54	46,07 ± 0,45
<b>ℓ = 20 mm</b>			
5	3,01 ± 0,48	20,00 ± 1,15	15,05 ± 1,76
10	5,73 ± 0,25	16,00 ± 0,50	39,99 ± 1,55
15	6,61 ± 0,61	12,00 ± 1,41	55,18 ± 1,44
<b>ℓ = 30 mm</b>			
5	3,37 ± 0,35	20,99 ± 1,32	19,29 ± 1,21
10	6,07 ± 0,42	20,00 ± 1,01	31,32 ± 3,40
15	10,12 ± 0,36	15,00 ± 1,53	53,98 ± 2,77



**APÊNDICE B – Análise Estatística ANOVA para os resultados de tensão na ruptura, deformação e módulo elástico dos compósitos**

Analysis of Variance for tensile strength, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Fração volumétrica	2	28,311	28,311	14,155	11,19	0,023
Comprimento	2	10,743	10,743	5,372	4,24	0,103
Tratamento	1	12,920	12,920	12,920	10,21	0,033
Fração volumétrica*Comprimento	4	2,070	2,070	0,517	0,41	0,796
Fração volumétrica*Tratamento	2	4,026	4,026	2,013	1,59	0,310
Comprimento*Tratamento	2	2,602	2,602	1,301	1,03	0,436
Error	4	5,062	5,062	1,265		
Total	17	65,735				

S = 1,12492    R-Sq = 92,30%    R-Sq(adj) = 67,27%

### Figura B.1 – Análise de variância para a tensão na ruptura dos compósitos

Analysis of Variance for elongation at break, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Fração volumétrica	2	270,435	270,435	135,218	27,49	0,005
Comprimento	2	17,970	17,970	8,985	1,83	0,273
Tratamento	1	15,905	15,905	15,905	3,23	0,147
Fração volumétrica*Comprimento	4	10,249	10,249	2,562	0,52	0,728
Fração volumétrica*Tratamento	2	3,751	3,751	1,875	0,38	0,705
Comprimento*Tratamento	2	2,096	2,096	1,048	0,21	0,817
Error	4	19,674	19,674	4,918		
Total	17	340,080				

S = 2,21774    R-Sq = 94,22%    R-Sq(adj) = 75,41%

### Figura B.2 – Análise de variância para a deformação na ruptura dos compósitos

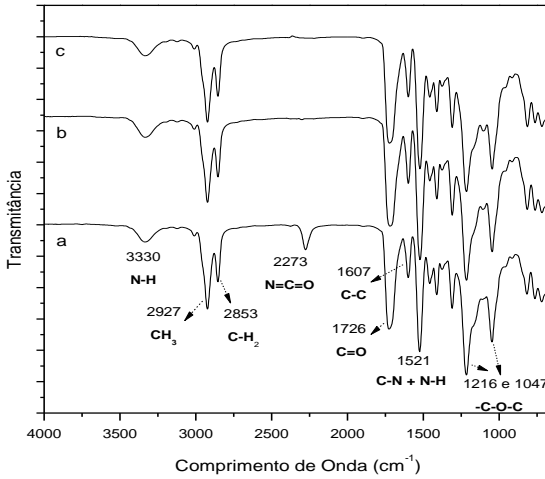
Analysis of Variance for Young's modulus, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Fração volumétrica	2	3769,15	3769,15	1884,57	122,20	0,000
Comprimento	2	215,46	215,46	107,73	6,99	0,050
Tratamento	1	153,77	153,77	153,77	9,97	0,034
Fração volumétrica*Comprimento	4	38,21	38,21	9,55	0,62	0,673
Fração volumétrica*Tratamento	2	89,39	89,39	44,69	2,90	0,167
Comprimento*Tratamento	2	96,24	96,24	48,12	3,12	0,153
Error	4	61,69	61,69	15,42		
Total	17	4423,90				

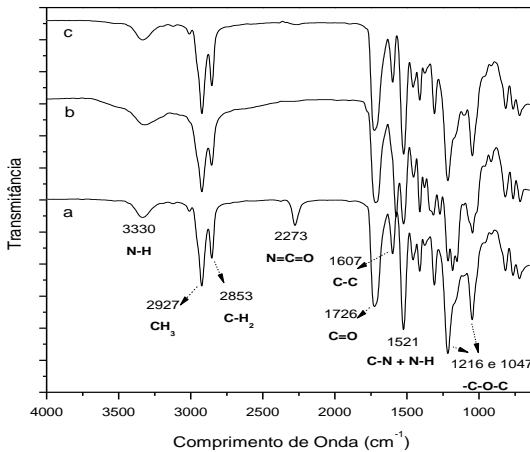
S = 3,92709    R-Sq = 98,61%    R-Sq(adj) = 94,07%

### Figura B.3 – Análise de variância para o módulo elástico dos compósitos

**APÊNDICE C – Espectro de infravermelho dos compósitos com  
fração volumétrica de 5 e 10%.**

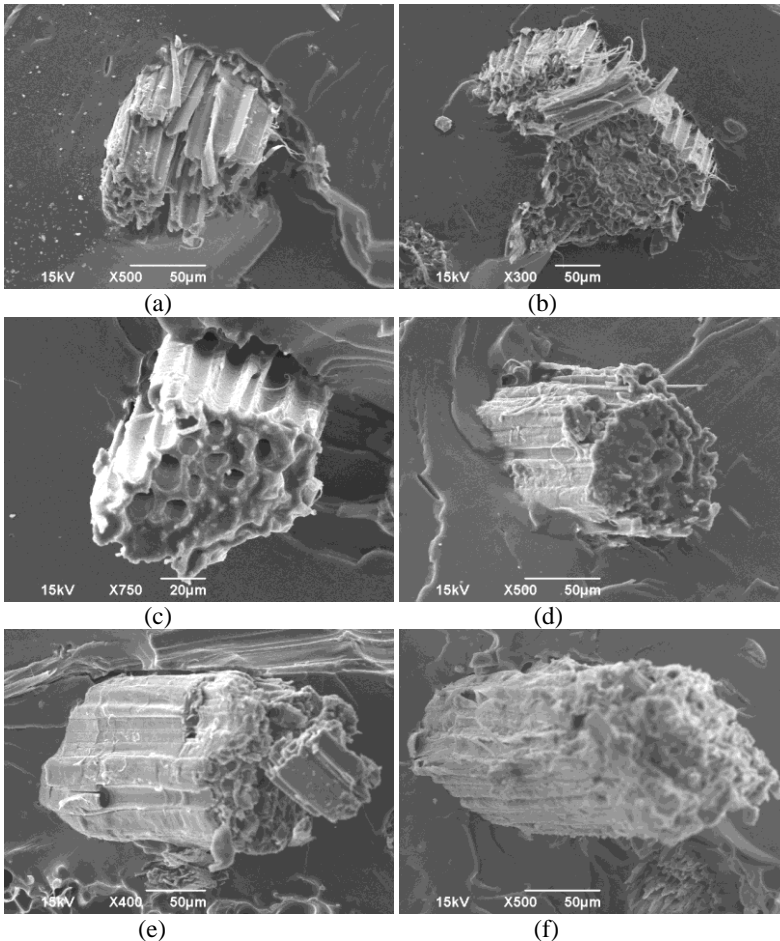


**Figura C.1** - Espectro de infravermelho do (a) poliuretano derivado do óleo de mamona, e compósitos com  $V_f = 5\%$   $\ell = 30$  mm e com fibras (b) sem tratamento e (c) tratadas.

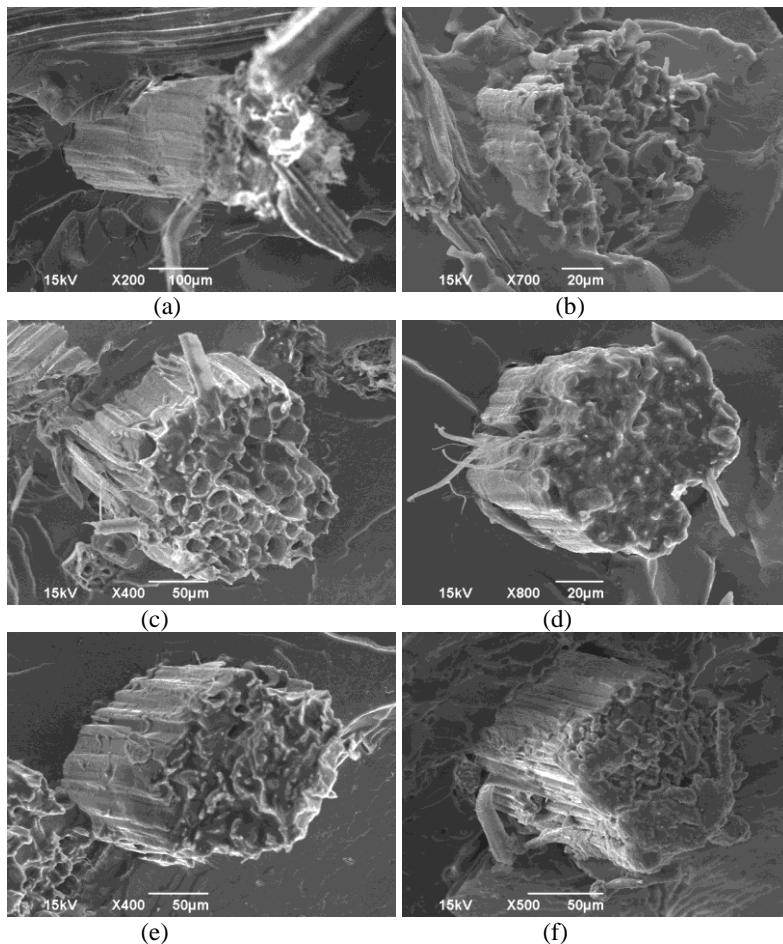


**Figura C.2** - Espectro de infravermelho do (a) poliuretano derivado do óleo de mamona, e compósitos com  $V_f = 10\%$   $\ell = 30$  mm e com fibras (b) sem tratamento e (c) tratadas

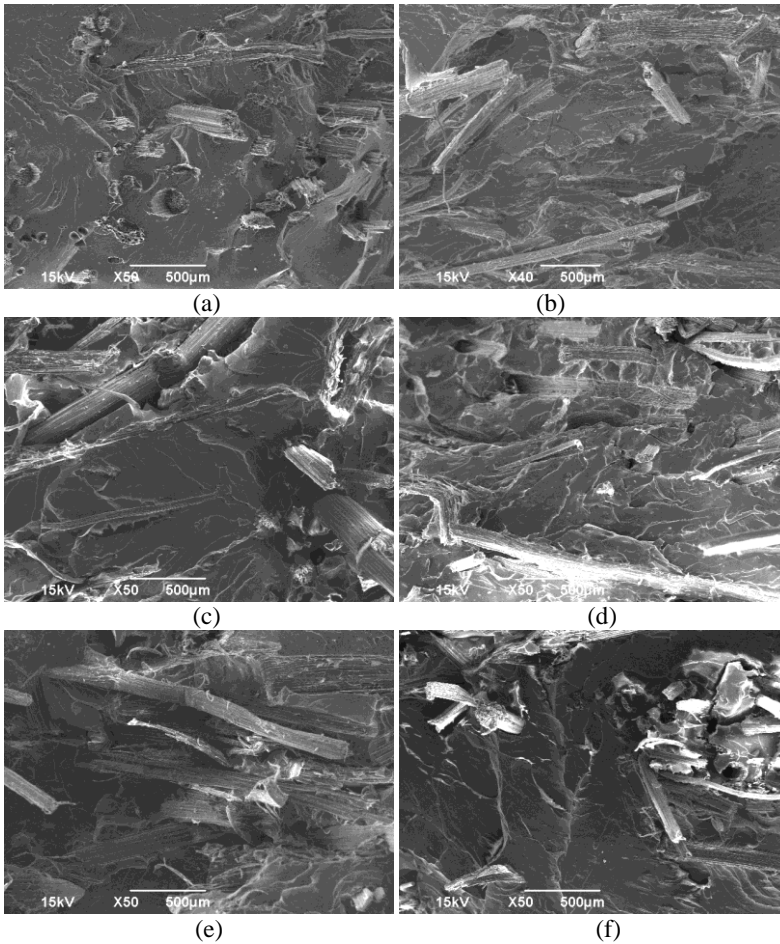
## **APÊNDICE D – MEV dos compósitos**



**Figura D.1** - MEV dos compósitos com fibra de banana com e sem tratamento, com comprimento de fibra de 10 mm, com diferentes frações volumétricas: a)  $V_f = 5\%$  ST (b)  $V_f = 5\%$  CT, (c)  $V_f = 10\%$  ST, (d)  $V_f = 10\%$  CT, (e)  $V_f = 15\%$  ST e (f)  $V_f = 15\%$  CT.



**Figura D.2** - MEV dos compósitos com fibra de bananeira com e sem tratamento, com comprimento de fibra de 20 mm, com diferentes frações volumétricas: a)  $V_f = 5\%$  ST (b)  $V_f = 5\%$  CT, (c)  $V_f = 10\%$  ST, (d)  $V_f = 10\%$  CT, (e)  $V_f = 15\%$  ST e (f)  $V_f = 15\%$ .



**Figura D.3** - MEV da superfície da fratura de tração dos compósitos com fração volumétrica de fibras de 10 %, com e sem tratamento, com comprimentos de: a) 10 mm ST, b) 10 mm CT, c) 20 mm ST, d) 20 mm CT, e) 30 mm ST e f) 30 mm CT