



**UNESP – Universidade
Estadual Paulista
Campus Araraquara**

Programa de Pós-graduação em Química

**Estudo do Sistema Celulose Bacteriana-
Poliuretana para a produção de novos
compósitos**

Elaine Ruzgus Pereira Pinto

Dissertação de Mestrado.

2007

Elaine Ruzgus Pereira Pinto

**Estudo do Sistema Celulose Bacteriana-
Poliuretano para a produção de novos
compósitos**

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química, Universidade
Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq
Co-Orientador: Prof. Dr. Wagner Luis Polito

Araraquara

2007

DADOS CURRICULARES

Elaine Ruzgus Pereira Pinto

1. DADOS PESSOAIS

Nascimento: 18/01/1982.

Estado Civil: Solteira

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Ibitiúva – SP (Distrito de Pitangueiras)

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2000/2004 – Licenciatura em Química – Instituto de Química/UNESP, Araraquara/SP.

2005/2007 – Mestrado em Química – Instituto de Química/UNESP, Araraquara/SP.

3. PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS, WORKSHOPS e CURSOS, durante o Mestrado.

2006 – WORLD POLYMER CONGRESS, 41st International Symposium on Macromolecules – Realizado no Rio de Janeiro, 16 a 21 de julho de 2006.

2006 – 1º Encontro Regional de Materiais – Desafios e Perspectivas em Materiais. Realizado em Franca, 22 e 23 de setembro de 2006.

2006 – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. Realizado em Florianópolis, 8 a 12 de outubro de 2006.

2006 – Workshop: *1º* - Pós-graduação em Química: Formação de Recursos Humanos e Transferência de Tecnologia, 5 de outubro de 2006;

2º - Estratégias para maior entrosamento e fortalecimento dos cursos de Pós-graduação em Química do Interior Paulista, 5 de outubro de 2006;

3º - Reologia e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), 20 de novembro de 2006.

2007 – 15th World Fórum on Advanced Materials e 15th Polymer Characterization Tutorial - Polychar 15. Realizado em Búzios, 16 a 20 de abril de 2007.

2007 – Sociedade Brasileira de Química. Realizado em Águas de Lindóia, 31 de maio a 3 de junho de 2007.

2007 – Curso: Oleoquímica, realizado durante a SBQ em 2007.

4. TRABALHOS RESUMIDOS EM EVENTOS

MARCO 2006 – Monocomponent Moisture Curing Urethanes Adhesive Base don Castor oil Chemistry Wood Fiber Application.

1º Encontro Regional de Materiais – Estudo da interação entre Celulose bacteriana e resina poliuretana.

SBPMat 2006 – Composites Characterization Bacterial-Cellulose and Poly(urethane) Resin.

Polychar 2007 – Bacterial Cellulose-polyurethane New Composites.

SBQ 2007 – *1º* - Obtenção de biocompósitos a partir de celulose bacteriana e resina poliuretana.

2º - Síntese e caracterização de poliuretana com óleo de mamona com cura pela umidade.

5. ARTIGOS SUBMETIDOS EM PERIÓDICO

1º - Characterization of the Composites Bacterial-Cellulose and Polyurethane Resin

Periódico: Journal of Materials Science

2º - Bacterial Cellulose - Polyurethane new Composites

Periódico: Polymer Engineering & Science

Dedico este trabalho:

Em primeiro lugar a Deus que foi meu grande apoio durante toda a minha vida em todos os momentos.

Aos meus pais Alzira e Benedito e ao meu irmão Victor que sempre estiveram ao meu lado dando-me apoio, carinho e força para conseguir vencer as dificuldades e saudades, agradeço a Deus todos os dias por vocês existirem.

A toda minha família que sempre me apoiaram no que foi preciso para a minha formação em especial pela minha avó Julia “*in memória*”, que sempre me dizia sobre seu orgulho de me ver estudando, que Deus a abençoe!!

Muito obrigado a todos!!!!

Agradecimentos:

Agradeço especialmente ao Professor Doutor Younès Messadeq pela oportunidade, pelo incentivo, pelos conhecimentos adquiridos, pela paciência e dedicação durante a realização desse trabalho.

Ao Professor Doutor Wagner Luis Polito pelo incentivo, pelo aprendizado, pela paciência e contribuições importantes frente à realização desse trabalho.

Ao Professor Doutor Sidney José Lima Ribeiro pelo apoio e contribuições importantes para a realização desse trabalho.

Ao Professor Doutor Ossamu Hojo pela amizade, pelo incentivo e orientação em vários momentos da formação desde a graduação.

Aos Professores do IQ-Unesp: Dr. Clóvis Augusto Ribeiro, Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos, Dra. Lúcia Maria Xavier Lopes pelo apoio e disponibilidade em me ajudar nos momentos necessários.

Aos Professores do IQ-USP- São Carlos: Dra. Elisabete Frollini e Dra. Ana Maria Plépis pela colaboração no trabalho.

Ao meu irmão, Victor, que sempre compreendeu minha ausência e incentivava-me a continuar estudando. Obrigado por ser meu irmão.

A minha família que reside em Ibitiúva, que desde o meu nascimento sempre me amaram muito, e me encorajaram a prosseguir. Em especial a minha madrinha Iraci e ao meu padrinho Oswaldo. Aos meus tios: Donizeth, Fernando, Nestor, Orlando e Antônio às minhas tias: Lourdes, Darci, Nadir, Josefa, Zezé e aos meus primos: Rosilene, Fernando (Juninho), Cristina, Rosangela, Aline, Luíza, Vera, Dina e Rafaela.

Aos meus amigos do coração, que na ausência da minha família durante todos esses anos de graduação e mestrado estiveram ao meu lado sendo a minha família aqui em Araraquara: André, Juliana, Daniel, Amadeu, Patricinha, Pikachu (Fabio), Cristiane, Patrícia Bento, Japonês (Zé), Pedrão, Paulo (Sujera), Mateus, Antônio.

As novas amizades: Lisinéia (Néia), Adriana, Silvana, Josiane, Rafael, Leonardo e Renato que apesar do pouco tempo de amizade são pessoas que conquistaram minha amizade e respeito.

Ao grupo de materiais fotônicos, em especial ao Armando, Ademir, Hernane, Wanderson, Alexandre, Bianca, Anne, Lucas, Iolanda, Kíria, César, Neto, Daniela, Cíntia, Elton, Marcelo (Prê), Lauro e Camila.

Aos amigos e também funcionários do Instituto de Química: Luíza, D. Maria, Irene, Bruno, Ricardo, Rose, Célia, Neuzinha, Geni, Reinaldo, Kátia, Angélica e Valéria.

A todas as meninas da República que moro hoje: Zailene, Aline e Sandra e as outras meninas que já moraram comigo durante todos esses anos: Queja (Andréa), Tatiana Vitoretti, Michelle Yumi, Érica, Thais, obrigada pela ajuda, compreensão e aprendizado em todos os momentos.

Aos Amigos: Alessandra, Juliana, Carol, Vinícios, Camila, Bob, Aline, Mayara, Guilhermina, Tamara, Daniara, Adriana, Sheila, Alexandre aos ex-membros e também amigos da empresa Júnior (QJPC), Thaísa, Allynson, Carol, Renata, Marco (Tomate) obrigada pela amizade e companherismo.

A Empresa Fibrocel – Produtos Biotecnológicos LTDA, pelo fornecimento das membranas de Celulose Bacteriana.

Ao Laboratório Nacional Luz Sincrotron pela realização das microscopias eletrônicas de varredura.

A CAPES e a FAPESP, pela bolsa concedida.

Enfim obrigada a TODOS que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho e para a minha formação como ser humano.

"Se eu pudesse deixar algum presente a você, deixaria aceso o sentimento de amor à vida dos seres humanos. A consciência de aprender tudo o que nos foi ensinado pelo tempo afora. Lembraria os erros que foram cometidos, como sinais para que não mais se repetissem. A capacidade de escolher novos rumos. Deixaria para você, se pudesse, o respeito aquilo que é indispensável: além do pão, o trabalho e a ação. E, quando tudo mais faltasse, para você eu deixaria, se pudesse, um segredo. O de buscar no interior de si mesmo a resposta para encontrar a saída."

Mahatma Ghandi

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT.....	xi
1 Introdução	1
2 Levantamento bibliográfico	3
2.1 Compósitos	3
2.2 Compósitos Reforçados por Fibras	5
2.3 Celulose	8
2.3.1 Celulose – Bacteriana (CB)	13
2.3.2 Compósitos de Celulose	19
2.4 Poliuretanos (PU)	20
2.4.1 Fatores Históricos e Atuais	20
2.4.2 Conceitos Fundamentais	23
2.4.3 Isocianatos	25
2.4.3.1 Tolueno Diisocianato (TDI)	31
2.4.3.2 Isocianatos Alifáticos	33
2.4.3.3 Toxidade dos Isocianatos	34
2.5 Polióis	36
2.5.1 Óleo de mamona	37
2.6 Uretanos curados pela umidade do Ar	40
2.7 Pré-polímero	45
3 Objetivos.....	48
4 Parte experimental	49
4.1 Materiais	49
4.2 Reator	49
4.3 Métodos	52
4.3.1 Caracterização da fibra de celulose bacteriana	52
4.3.1.1 Teor de Umidade da fibra	53
4.3.1.2 Teor de cinzas da fibra	54
4.3.1.3 Teor de Celulose	54
4.3.1.4 Viscosidade relativa e intrínseca da celulose.	55
4.3.1.5 Índice de cristalinidade (Ic)	57

4.3.1.6	Ensaio de tração	57
4.4	Síntese e Caracterização das Resinas Poliuretana.	58
4.4.1	<i>Procedimento para a síntese da resina monocomponente PU</i>	58
4.4.2	<i>Procedimento para a síntese da resina bicomponente PU</i>	62
4.4.3	<i>Índice de Acidez</i>	62
4.4.4	<i>Índice de Hidroxila (OH)</i>	64
4.4.5	<i>Índice de Iodo</i>	65
4.4.6	<i>Índice de NCO</i>	67
4.4.7	<i>Viscosidade</i>	68
4.5	Compósitos iniciais (1º Etapa)	68
4.6	Compósitos formados na 2ª etapa do trabalho	69
4.6.1	<i>Procedimento para a formação dos compósitos com a fibra úmida</i>	69
4.6.2	<i>Compósitos e Poliuretano moldados</i>	70
4.6.2.1	<i>Procedimento para a moldagem do poliuretano</i>	70
4.6.2.2	<i>Procedimento para a moldagem dos compósitos com a fibra seca</i>	72
4.7	Resistência química	73
4.8	Técnicas de caracterização.	73
4.8.1	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	73
4.8.2	<i>Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)</i>	73
4.8.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	74
4.8.4	<i>Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)</i>	74
4.8.5	<i>Análise Mecânica Dinâmica</i>	75
4.8.6	<i>Ensaio de Tração</i>	75
4.8.7	<i>Ensaio de Fluência</i>	75
5	Resultados e Discussões.....	76
5.1	Caracterização da fibra - celulose bacteriana (CB)	76
5.1.1	<i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	78
5.1.2	<i>Espectroscopia vibracional de absorção na região Infravermelho (IV)</i>	79
5.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	81
5.1.4	<i>Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)</i>	83
5.1.5	<i>Ensaio de tração</i>	87
5.2	Caracterização das resinas poliuretanas	88
5.2.1	<i>Caracterização analítica das matérias-primas e das resinas sintetizadas</i>	89
5.2.2	<i>Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho (IV)</i>	90
5.2.3	<i>Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)</i>	93
5.3	Caracterização dos compósitos.....	100
5.4	Caracterização dos compósitos obtidos na primeira etapa.	102

5.4.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	102
5.4.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	103
5.4.3	<i>Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)</i>	105
5.4.4	<i>Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)</i>	107
5.4.5	<i>Ensaio de tração</i>	109
5.5	Caracterização dos compósitos obtidos na segunda etapa	111
5.5.1	<i>Compósitos e poliuretanos moldados</i>	111
5.5.2	<i>Resistência Química</i>	113
5.5.3	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	114
5.5.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	115
5.5.5	<i>Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho (IV)</i>	118
5.5.6	<i>Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)</i>	119
5.5.7	<i>Determinação da Transição vítrea (Tg)</i>	126
5.5.8	<i>Análise Mecânica Dinâmica (DMA)</i>	131
5.5.9	<i>Ensaio Mecânicos</i>	134
5.5.9.1	Ensaio de Tração.....	134
5.5.9.2	Ensaio de Fluência (CREEP).....	137
6	Conclusão	140
7	Perspectivas do Trabalho	141
8	Referências	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Relação dos materiais de engenharia utilizados em compósitos (Adaptado de SILVESTRE FILHO, 2001).	3
Figura 2 – Classificação das matrizes utilizadas em compósitos (MATTHEWS e RAWLINGS, 1994).....	4
Figura 3 – Exemplos de compósitos reforçados: (a) por partículas aleatórias; (b) por fibras descontínuas unidirecionais; (c) por fibras descontínuas aleatórias; (d) por fibras contínuas unidirecionais (MATTHEWS e RAWLINGS, 1994).....	7
Figura 4 – Ampliação das fibrilas de celulose presente na madeira (PÉRES e MACKIE, 2001).	9
Figura 5 – Molécula de β -D-glicopirranose na sua conformação mais estável (KLEMM, et al., 2005).	9
Figura 6 – Estrutura da celulose e interações intra e intermoleculares dos grupos –OH. Disponível em: < http://webenligne.cermav.cnrs.fr >. Acessado em: 06 de set. 2005.	10
Figura 7 – Representação da cela unitária das fases (a) $I\alpha$ (b) $I\beta$ (KOYAMA, et al., 1997).	11
Figura 8 – Representação esquemática da conversão dos polimorfismos da celulose (Adaptado de HISANO, 2006).	12
Figura 9 – Rotas para a obtenção de celulose (KLEMM, et al., 2005).....	13
Figura 10 – Micrografia eletrônica de transmissão da bactéria <i>A. xylinum</i> durante a produção de celulose: a - Pouco tempo de produção; b - Tempo maior de produção (HIRAI, TSUJI, HORII, 2002).	15
Figura 11 – Representação esquemática da formação das fibrilas da CB: 1 – camada lipopolissacarídicas; 2- espaço periplasmático; 3- plasmalema (Adaptado de JONAS e FARAH, 1998).....	15
Figura 12 – Microscopia de Transmissão das fibrilas produzidas por <i>A. xylinum</i> (BARUD, 2006).	15
Figura 13 – Micrografia eletrônica de varredura da rede de celulose incluindo as células bacterianas <i>A. xylinum</i> . (IGUCHI, YAMANAKA, BUCHIONO, 2000).	16
Figura 14 – Crescimento da camada de CB com diferentes tempos de cultura (máximo de 4 semanas) (IGUCHI, YAMANAKA, BUCHIONO, 2000).	16
Figura 15 – Foto da membrana de CB em natura (CZAJA, et al., 2006).	17
Figura 16 – (A) Micrografia eletrônica de varredura da celulose bactéria seca; e (B) Modelo das microfibrilas hidratadas da celulose bacteriana (KLEMM et al., 2005).	17
Figura 17 – Reprodução parcial do primeiro registro de Sistemas Poliuretânicos: Patente histórica com data e assinatura de OTTO BAYER (De CARLO, 2002).	22
Figura 18 – Reação básica para a formação de um poliuretano.	23
Figura 19 - Estruturas de ressonância do grupamento isocianato.	25
Figura 20 – Reações dos isocianatos com os isocianatos (De CARLO, 2002).	30
Figura 21 – Processo de fabricação do TDI (VILAR, 2006).....	32
Figura 22 – Reações para a produção do TDI (De CARLO, 2002).....	32
Figura 23 - Estrutura do óleo de mamona mostrando seus sítios ativos.	40

Figura 24 – Reações dos isocianatos com água (De CARLO, 2002).	41
Figura 25 – Reação de um pré-polímero com a umidade do ar e formando uréias dissustituídas (adaptado de CHATTOPADHYAY, 2005).	42
Figura 26 – Efeito da umidade relativa do ar na cura de sistemas PU com umidade ambiente (De CARLO, 2002).	43
Figura 27 – Ilustração da fibra de CB com as moléculas de água e o pré-polímero de poliuretano.	48
Figura 28 – Fotos em diferentes vistas com detalhes do sistema: (a) Agitados mecânico; (b) Vaso reacional; (c) Condensador; (d) Reservatório de água; (e) Visor da balança; (f) Válvula para controle manual de resfriamento e aquecimento.	50
Figura 29 – Fotos mais detalhadas: (a) Painel de controle; (b) Sistema de aquecimento; (c) Sistema de resfriamento; (d) Visor da balança acoplada no vaso reacional; (e) Condensador; (f) Filtro de ar; (g) Vaso reacional com a cela para adição de isocianato; (h) Vaso reacional, com visor lateral e (i) Segunda cela de carga para adição de solventes.	51
Figura 30 – Diagrama esquemático de síntese da resina R1.	60
Figura 31 – Diagrama esquemático de síntese da resina R2.	61
Figura 32 – Ilustração do molde utilizado na moldagem do poliuretano e dos compósitos.	71
Figura 33 – Ilustração da prensa utilizada na moldagem do poliuretano e dos compósitos.	72
Figura 34 – Celulose bacteriana: C1 – úmida em pedaço; C2 – úmida triturada; C3 – seca em estufa; C4 – liofilizada; C5 – seca pela empresa; C6 – seca triturada e C7 – com troca de solvente.	76
Figura 35 – Difratoogramas de Raios X para as amostras de celulose bacteriana estudadas neste trabalho.	78
Figura 36 – Espectro IV das amostras de CB seca com a identificação dos principais grupos funcionais.	80
Figura 37 – Espectros IV das amostras de CB.	80
Figura 38 – Micrografia de CB A: C3 e B: C4.	82
Figura 39 – Micrografia de CB C: C5 e D: C7.	82
Figura 40 – Micrografia de outras fibras naturais: A: Bagaço de cana B: Sisal C: Celulose vegetal e D: manga.	83
Figura 41 – Curvas TG e DTA das amostras de CB estudadas neste trabalho.	85
Figura 42 – Curvas DTG das amostras de CB.	86
Figura 43 – Espectro IV da amostra R 1, no primeiro tempo estudado (0h).	91
Figura 44 – Espectros de IV sobrepostos, indicando a evolução do processo de estabilização ou cura pela umidade da resina R1.	92
Figura 45 – Espectros de IV sobrepostos, indicando a evolução do processo de estabilização ou cura pela umidade da resina R2.	93
Figura 46 – Curvas TG dos polióis utilizados na síntese da resina: óleo de mamona (OMA), trimetilolpropano (TMP) e propilenoglicol (PPG).	95
Figura 47 – Curvas DTG dos polióis utilizados na síntese da resina.	95

Figura 48 – Curvas DTA dos polióis utilizados na síntese da resina.....	96
Figura 49 – Curvas TG das amostras R1, R2, RB1 e PB3.	97
Figura 50 – Curvas DTG das amostras R1, R2, RB1 e PB3.....	97
Figura 51 – Reação sugerida por David e Staley (1979) e Javni (2000) para a reação de decomposição da resina.	98
Figura 52 – Reações possíveis na decomposição da resina (De CARLO, 2002 e JAVNI, 2000).	98
Figura 53 – Curvas de DTA das amostras R1, R2, RB1 e PB3.....	99
Figura 54 – Proposta de reação entre a CB e o pré-polímero de poliuretana.	101
Figura 55 – Difratoograma de Raios-X para as amostras dos compósitos formados com a resina: A – R1 e B – R2.....	102
Figura 56 – Micrografias dos compósitos formados com a resina R1: (A) A1, (B)A2, (C)A3 e (D) A 4.	104
Figura 57 – Micrografias dos compósitos formados com a resina R2: (A) A10, (B)A11, (C)A12 e (D) A13.	105
Figura 58 – Espectros de IV sobrepostos para as amostras de compósito formado com a resina: A – R1 e B – R2.....	106
Figura 59 – Curvas TG para as amostras de compósito formado com a resina: A – R1 e B – R2.	107
Figura 60 – Curvas DTG para as amostras de compósito formado com a resina: A – R1 e B – R2.	108
Figura 61 – Curvas DTA para as amostras de compósito formado com a resina: A – R1 e B – R2.	109
Figura 62 – Ilustração dos compósitos obtidos durante o desenvolvimento da metodologia de moldagem e compressão.....	112
Figura 63 – Ilustração dos PU obtidos durante o desenvolvimento da metodologia de moldagem e compressão.....	112
Figura 64 – Ilustração das amostras compostos moldados: A - PB3; B - CP5 e C - Os dois materiais.....	113
Figura 65 – Difratoogramas: A – Reforço (C5); Matriz (PB3) e Compósito (CP5) e B – Compósitos formados com a fibra úmida e matriz RB1 (A60 e A62) e R1 (A61 e A63).....	115
Figura 66 – Micrografias dos compósitos CP5 moldados com a resina bicomponente (corte lateral).....	116
Figura 67 – Micrografia dos compósitos formados com a resina RB1: (A) A60, (B)A62 e (C)A62.	116
Figura 68 – Micrografia dos compósitos formados com a resina R1: (A) A61 e (B) A63.....	117
Figura 69 – Espectros de IV sobrepostos do reforço (C6); matriz (PB3) e compósito (CP5).	118
Figura 70 – Espectros de IV sobrepostos dos compósitos obtidos a partir da fibra com troca de solvente e matriz RB1 (A60 e A62) e R1 (A61 e A63).	119
Figura 71 – Curvas TG para as amostras: C6 – fibra seca triturada; CP5 – compósito moldado e PB3 – matriz PU.	120
Figura 72 – Curvas DTG para as amostras: C6 – fibra seca triturada; CP5 – compósito moldado e PB3 – matriz PU.	121

Figura 73 – Curvas DTA para as amostras: C6 – fibra seca triturada; CP5 – compósito moldado e PB3 – matriz PU.	122
Figura 74 – Curvas TG para as amostras: C6 – fibra seca triturada; A60 e A62 – compósitos formados com a resina RB1 e A61 e A63 – compósitos formados com a resina R1	123
Figura 75 – Curvas DTG para as amostras: C6 – fibra seca triturada; A60 e A62 – compósitos formados com a resina RB1 e A61 e A63 – compósitos formados com a resina R1	124
Figura 76 – Curvas DTA para as amostras: C6 – fibra seca triturada; A60 e A62 – compósitos formados com a resina RB1 e A61 e A63 – compósitos formados com a resina R1	125
Figura 77 – Curva DSC para a matriz PU	126
Figura 78 – Curva TMA para a matriz PU com variação de temperatura.	127
Figura 79 – Curva DSC do compósito PU/CB (CP5).....	128
Figura 80 – Curva TMA para do compósito PU/CB (CP5).....	128
Figura 81 – Curva DSC do compósito A60, formada com a resina RB1.	129
Figura 82 – Curva DSC do compósito A61, formada com a resina R1.....	129
Figura 83 – Curva DSC do compósito A62, formada com a resina RB1.	130
Figura 84 – Curva DSC do compósito A63, formada com a resina R1.....	130
Figura 85 – Curvas do módulo de armazenagem para a matriz PU (PB3) e para o compósito (CP5).....	132
Figura 86 – Curvas do módulo de perda para a matriz PU e para o compósito PU/CB.	133
Figura 87 – Ilustração das amostras submetidas ao ensaio de tração.	135
Figura 88 – Curva tensão-deformação para as amostras CP5 (compósito) e PB3 (matriz).	136
Figura 89 – Curva de deformação por fluência para as amostras: matriz (PB3) e compósito (CP5) com uma tensão de 1MPa.	138
Figura 90 – Curva de deformação por fluência para as amostras: matriz (PB3) e compósito (CP5) com uma tensão de 3MPa.	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades estrutural e mecânica da CV (algodão) e da CB (<i>Acetobacter xylinum</i>).	14
Tabela 2 – Aplicações da celulose bacteriana.	18
Tabela 3 – As grandes Categorias de sistemas PU.	24
Tabela 4 – Isocianatos comerciais.	26
Tabela 5 – Possíveis reações com o grupo isocianato (-NCO).	29
Tabela 6 – Diferentes valores de pressão de vapor para alguns isocianatos.	36
Tabela 7 – Aplicações industriais dos derivados do óleo de mamona.	38
Tabela 8 – Composição do óleo de mamona Tipo 1 (exportação).	39
Tabela 9 – Exemplos de pré-polímeros disponíveis.	46
Tabela 10 – Composição do meio de cultura.	52
Tabela 11 – Descrição das amostras utilizadas.	53
Tabela 12 – Descrição das amostras de resinas monocomponente.	59
Tabela 13 – Descrição das amostras utilizadas para a formação da resina bicomponente.	62
Tabela 14 – Equações pra determinação da viscosidade pelo método de Copo Ford.	68
Tabela 15 – Descrição das amostras dos compósitos formados com as resinas monocomponente.	69
Tabela 16 – Descrição dos compósitos com a fibra úmida.	70
Tabela 17 – Programação adotada para a moldagem e compressão do PU.	71
Tabela 18 – Descrição dos compósitos moldados.	73
Tabela 19 – Resultado das análises da fibra de CB.	76
Tabela 20 – Índice de cristalinidade das fibras de CB.	79
Tabela 21 – Frequências das vibrações características da CB.	81
Tabela 22 – Dados termogravimétricos das amostras de CB.	86
Tabela 24 – Valores dos índices encontrados para as matérias-primas e para as resinas.	89
Tabela 25 – Viscosidade determinada por Copo Ford para as resinas sintetizadas.	90
Tabela 26 – Atribuições das principais bandas das resinas PU.	92
Tabela 27 – Dados termogravimétricos das amostras sintetizadas.	99
Tabela 28 – Índice de cristalinidade das fibras de CB.	103
Tabela 29 – Atribuições das principais bandas dos compósitos.	106
Tabela 30 – Dados termogravimétricos dos compósitos formados com as resinas R1 e R2.	108

Tabela 31 – Resultados do ensaio de tração feitos com os compósitos iniciais.....	109
Tabela 32 – Ensaios de resistência química das amostras CP5 e PB3 com diferentes reagentes.	114
Tabela 33 – Dados termogravimétricos dos compósitos.	121
Tabela 34 – Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para a matriz (PB3).	136
Tabela 35 – Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para o compósito (CP5).	137

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais com fonte renovável, baixo custo, melhores propriedades físico-mecânicas e biodegradáveis tem se tornado o principal objetivo de muitas empresas e grupos de pesquisa. O principal objetivo deste trabalho foi estudar e desenvolver materiais a partir de uma matriz de poliuretano (PU) derivada do óleo de mamona utilizando como reforço a fibra da celulose bacteriana (CB). O trabalho foi dividido em duas etapas, a primeira direcionada a escolher o melhor estado da fibra (úmida, seca ou liofilizada) e a melhor resina para a formação da matriz. Na segunda etapa, desenvolveram-se as condições de moldagem e compressão para a matriz e compósito. A formação dos compósitos na primeira etapa utilizou a fibra da CB em três estados diferentes, seca, úmida em pedaço, úmida triturada e liofilizada, e duas matrizes de resinas PU monocomponente com diferentes porcentagens de NCO livre para cada uma, na proporção de 80% de fibra CB e 20% da matriz PU. A partir dos resultados obtidos optou-se por utilizar a fibra úmida e seca e a matriz para a moldagem foi desenvolvida como bicomponente, pois a monocomponente apresentou formação de bolhas devido à reação com a umidade e a presença de muito solvente. Na segunda etapa foram obtidos os compósitos com 10% de fibra seca com uma pequena porcentagem de água (7%) e 90% da matriz PU bicomponente. As condições de moldagem foram a 6 ton a 70°C por 7h. Para a fibra úmida foi desenvolvido um processo de troca de solvente para diminuir a porcentagem de água com o objetivo de aumentar a interação com a matriz. Esse processo possibilita utilizar a fibra revestida com a resina em forma de tiras, fios ou manta como reforço na matriz PU ou em outras matrizes. A caracterização foi feita por Raio-X, Infravermelho, Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial, Análise Dinâmico Mecânico e ensaios de tração e fluência. A matriz bicomponente moldada apresentou características de termorrígido com propriedades viscoelásticas e o reforço modificou essa propriedade por meio do aumento da transição vítrea, aumento de 5 vezes o módulo de elasticidade, uma diminuição do módulo de armazenagem, baixa região de escoamento e melhores resultados no ensaio de fluência. Portanto, os resultados obtidos são promissores e mostram que as fibras secas e úmidas com troca de solvente, podem ser utilizadas na preparação de compósitos de matriz PU bicomponente.

Palavras-chaves: Poliuretano, celulose-bacteriana, compósitos.

ABSTRACT

The development of new materials with renewable source, low cost, better physics-mechanical properties and biodegradable, has become the main objective of many companies and research groups. The main goal of this work was to study and to develop material from polyurethane matrix (PU) derivative from castor oil added to bacterial cellulose (BC) fiber as reinforcement. The present work was divided in two parts: first, a selection of adequate fiber (humid, dry or lyophilized) and adequate resin have been explored to prepare the matrix. In the second part, the conditions of molding and compression for the matrix and composite have been studied. The first stage of the composites were formed with different types of BC fiber, dry and humid like continuum, discontinue and lyophilized, the matrix used was PU monocomponent resin with different percentages of free NCO for each one, with the ratio 80% of BC fiber and 20% of PU matrix. From these results, it was possible to select the humid and dry fiber. The molding PU matrix was developed as bicomponent, because the monocomponent resin had several bubbles due to the high amount of solvent and reaction with humid. The second stage of the composites had 10% of dry fiber containing (7%) of water and 90% of bicomponent PU. The molding condition was 6 ton at 70°C during 7h. To increase the interaction of the matrix and CB fiber, a process has been developed based on solvent exchange. The characterization was made by X-Ray Diffraction, Infrared, Thermogravimetry, Differential Scanning Calorimetry, Dynamic Mechanical Analysis and mechanical test of the tension and creep. The bicomponent matrix present viscoelastic properties and the reinforcement with BC enhanced some of the properties as: increases of the glass transition temperature; 5 times increment of elastic modulus, reduction of the storage module, low yield region and better behavior on creep. Therefore, these results are interesting and show that the dry and humid treated BC fiber can be used in the preparation of the composites with bicomponent PU matrix.

Keyword: Polyurethane, Bacterial-cellulose, composites.

1 Introdução

Novos materiais com melhores propriedades físico-mecânicas, baixo custo e se possível biodegradável são obtidos por meio da formação de compósitos com fibras naturais e matriz polimérica. Esse interesse surgiu com maior intensidade no início da década de 90 devido às exigências das autoridades legislativas quanto ao uso e destino final de fibras sintéticas e resinas derivadas do petróleo e a maior conscientização dos consumidores da necessidade de preservação do ambiente e de fontes naturais.

A fibra de celulose bacteriana (CB) produzida pela bactéria do gênero *Acetobacter xylinum* tem algumas características como a alta cristalinidade, resistência à tração, elasticidade, durabilidade, elevada capacidade de absorção e retenção de água, mas sua principal diferença com relação a outros tipos de celulose encontrada é o tamanho da fibra produzido pela bactéria (KLEMM, *et al.*, 2005). Além disso, a CB é um polímero biodegradável e biocompatível, não tóxico e não alergênico (KLEMM, *et al.*, 2001). Devido a essas propriedades a CB se torna um material promissor no preparo de materiais compósitos.

A produção da CB varia dependendo da cepa utilizada. Certas cepas de *A. xylinum* são capazes de produzir num intervalo de 48 e 96 horas, dentro de um meio de cultura bastante simples, uma quantidade de celulose que um eucalipto levaria meses. Supõe-se que 10000 kg de CB podem ser obtidos anualmente numa cultura estática de um hectare e somente 600 kg de algodão é colhido no mesmo período de tempo em uma mesma área (STEINBÜCHEL e DOI, 2005). Portanto, o grande desafio é achar a cepa produtora, pois vários grupos de pesquisa no mundo estão explorando esta fonte sem sucesso e pode-se considerar que o Brasil é o único país no mundo que conhece esta tecnologia de produção em grande escala a partir da cepa *A. xylinum*.

As fibras de CB possuem uma natureza rica em hidroxilas que são úteis em compósitos que utilizam matrizes que podem interagir com as hidroxilas da fibra, como é o caso dos poliuretano. Poliuretanos (PU) são polímeros muito versáteis que pela escolha adequada das matérias-primas podem ser preparados como termoplástico, termorrígido, elastômero, adesivo ou espuma rígida (SAUNDERS e FRISCH, 1962). Portanto, o pré-polímero PU com cura pela umidade do ar vem se tornando importante ferramenta na formulação de materiais. As propriedades estratégicas dos sistemas de poliuretanos com cura por umidade são: adesão, resistência à abrasão, dureza, resistência química e

resistência a solventes, baixa temperatura de aplicação, tolerância à alta umidade, facilidade de aplicação, autocatálise e, uma das mais relevantes, é a redução de componentes perigosos (monômeros de isocianatos livres). Uma outra característica como demanda crescente de mercado é o uso de polióis derivados de óleo de mamona, uma fonte renovável e com simplicidade de síntese de derivados. A utilização de recursos naturais renováveis, que não agredem o meio ambiente representa uma fonte alternativa de grande potencial econômico. Este trabalho faz uso de recursos renováveis como matérias-primas para a formação do compósito, isto é, o óleo de mamona na síntese da resina PU e as fibras de CB.

Portanto, este trabalho tem como objetivo desenvolver compósitos com uma matriz polimérica de PU derivada do óleo de mamona e reforçada com fibras da CB. Para desenvolver este trabalho estudou inicialmente a influência da porcentagem de isocianato livre nas resinas PU sobre os estados diferentes da fibra, pois a presença dos isocianatos na resina permite a formação de uma boa interface entre a fibra e a matriz. A partir desses resultados foram escolhidas as melhores condições para a formação do compósito moldado. As técnicas utilizadas para caracterizar e avaliar as propriedades dos compósitos formados foram: Difratomia de Raio-X, Infravermelho, Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial, Análise Dinâmico Mecânico e ensaios de tração e fluência.

2 Levantamento bibliográfico

2.1 Compósitos

Segundo a norma ASTM D 3878-95, compósito é constituído por dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material de engenharia útil com certas propriedades que não se encontram nos materiais isoladamente. As combinações ocorrem entre metais, cerâmicas e polímeros, como representado na Figura 1 estando condicionadas às condições de processamento e as prováveis incompatibilidades entre os componentes.

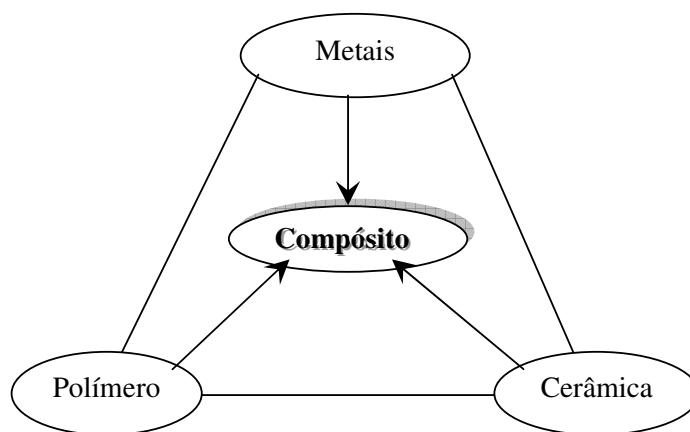


Figura 1 – Relação dos materiais de engenharia utilizados em compósitos (Adaptado de SILVESTRE FILHO, 2001).

Como componente matricial, os polímeros são os materiais mais utilizados devido à sua leveza e fácil moldagem. Em relação ao peso, os materiais compósitos poliméricos apresentam propriedades mecânicas específicas que podem exceder consideravelmente às dos metais. Os materiais poliméricos são divididos em duas grandes classes: termoplásticos (polipropileno, poliestireno, poliuretanos entre outros) e termorrígidos (epóxi, fenólica e poliuretano), sendo estas as classes mais utilizadas como matriz em compósitos (Figura 2).

Geralmente, compósitos para aplicações estruturais utilizam fibras, sintéticas ou naturais, como agentes de reforço. As fibras podem ser contínuas ou descontínuas, alinhadas ou com distribuição aleatória, podendo ser obtidas em uma variedade de formas, como mantas, fios, tiras e préformas têxteis de diferentes arranjos.

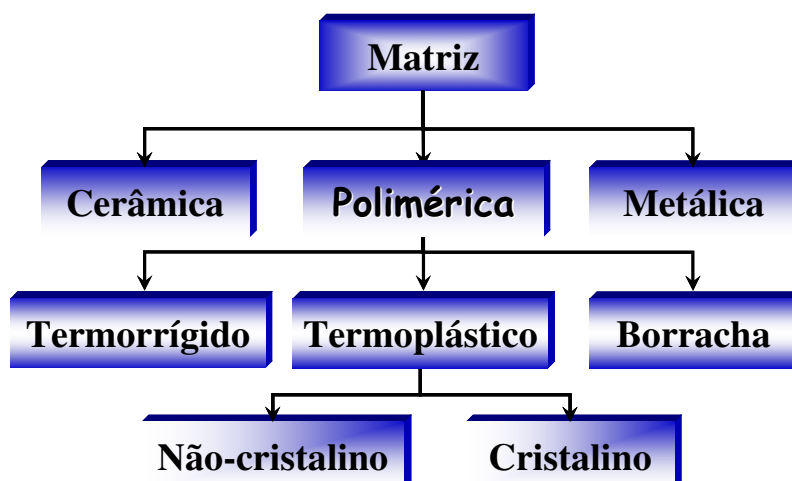


Figura 2 – Classificação das matrizes utilizadas em compósitos (MATTHEWS e RAWLINGS, 1994).

O processamento de um compósito de matriz polimérica não envolve necessariamente altas pressões e não requer altas temperaturas. Ainda, os problemas associados com a degradação do reforço durante a manufatura são menos significativos para estes compósitos do que para os outros com outras matrizes (PAIVA e FROLLINI, 2002). Os equipamentos necessários para se obter compósitos com estas matrizes normalmente são simples e desenvolveram-se rapidamente, sendo logo aceitos para aplicações estruturais. Compósitos poliméricos têm encontrado, por exemplo, ampla aplicação na indústria de construção em geral. É também de particular interesse para a indústria de construção de navios, principalmente devido a propriedades como altos módulos e resistência mecânica, o que possibilita uma significativa redução de peso na parte superior dos navios. A resistência à corrosão em ambiente marítimo é mais uma vantagem destes materiais (KUZAK, HILTZ e WAITKUS, 1998).

Além dos compósitos tradicionais, com fibras de vidro, carbono entre outros, atualmente tem aumentado muito o interesse de pesquisadores em desenvolver biocompósitos, isto é, compósitos de resinas sintéticas reforçadas com fibras naturais ou de resinas preparadas a partir de macromoléculas naturais reforçadas com fibras naturais (SHANKS, HODZIC e WONG, 2004; MATHEW, OKSMAN e SAIN, 2005; MOLLICA, *et. al.* 2005 e SILVA, 2006). Um exemplo seria o desenvolvimento de compósitos com fibras de curauá como reforço em matriz poliuretana (MOTHÉ e ARAÚJO, 2004). Exemplos de compósitos biodegradáveis podem ser encontrados em Alvarez, Fraga e Vaázquez (2004) que desenvolveram compósitos biodegradáveis a partir de uma blenda de celulose e amido e sisal como fibra de reforço. Shanks, Hodzic e Wong (2004)

desenvolveram um compósito a partir do biopolíester poli-3-hidroxibutirato (PHB) com 5 e 12% do copolímero de 3-hidroxivalerato (PHV) na concentração para a formação da matriz, como reforço o linho tratado com trimetoximetacrilatosilano. Seus resultados apresentaram melhores propriedades mecânicas e aumento da transição vítrea observado pela análise dinâmico mecânica da curva do módulo de perda.

2.2 Compósitos Reforçados por Fibras

A utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais não é recente e as primeiras patentes datam da década de 60. Durante os anos 70 e 80, as fibras sintéticas substituíram as fibras vegetais, devido ao seu melhor desempenho e aos aspectos econômicos. Mas a partir dos anos 90 devido a aspectos ecológicos, tecnológicos e vantagens econômicas foram retomados os estudos nestes materiais.

A região interfacial é de fundamental importância na determinação das propriedades dos compósitos, pois é por meio da interface que os esforços atuantes na matriz são transmitidos ao reforço. Estudos relatam vários tratamentos feitos nas fibras para modificá-la e melhorar a interface, tornando-as mais compatíveis com as matrizes poliméricas, no sentido de melhorar as propriedades de adesão. (SILVA, 2003).

A obtenção de uma interface pode ocorrer por diferentes tipos de interação ou mecanismos tais como, ligação química, adesão mecânica, atração eletrostática, interdifusão entre outros (MATTHEWS e RAWLINGS, 1994). A interação entre a matriz e a fibra, pode ocorrer pelo menos por estes três mecanismos:

- ✓ Adesão mecânica: deve haver interação entre a matriz e a fibra o suficiente para que esta resulte em interações do tipo Van der Waals. A aplicação de uma força mecânica pode tornar o mecanismo mais efetivo, favorecendo a interação entre as partes.
- ✓ Interação eletrostática: ocorre entre a matriz e o reforço quando uma superfície é carregada positivamente e a outra é carregada negativamente. As interações são eficientes em distâncias muito pequenas (distâncias atômicas) e a presença de sólidos ou gases contaminantes podem afetar sua eficiência.

- ✓ Ligação química: com relação aos compósitos, a ligação química é formada entre os grupos presentes na superfície do reforço e da matriz. Para que a interação seja mais efetiva, adiciona-se um agente de acoplamento que formará ligações hidrogênio, por exemplo, entre a matriz e o reforço.

Segundo Hull (1981) ao analisar teoricamente o fenômeno de transferência de tensão da matriz para a fibra, podem-se destacar algumas hipóteses que devem ser adotadas com relação às propriedades da interface:

- ✓ A matriz e a fibra se comportam como materiais elásticos;
- ✓ A matriz é infinitamente delgada;
- ✓ A interação entre a fibra e a matriz é perfeita, de forma que não ocorre descontinuidade de deformação ao longo da interface;
- ✓ A interface que se forma ao redor da fibra tem as mesmas propriedades que um material no estado sólido;
- ✓ A geometria do empacotamento das fibras na matriz pode ser regular.

Porém a segunda e a quarta hipótese não estão corretas, porque a interface real apresenta uma estrutura física e química complexa (HULL, 1981).

As propriedades mecânicas dos compósitos dependem de alguns fatores, tais como fração volumétrica, razão de aspecto, distribuição e orientação das fibras, adesão matriz/fibra e composição química da matriz polimérica e das fibras. As resinas termorrígidas mais utilizadas nestes compósitos são as fenólicas, poliésteres, epóxis, poliamidas e poliuretanas. A região interfacial é de fundamental importância na determinação das propriedades dos compósitos, pois é por meio da interface que os esforços atuantes na matriz são transmitidos ao reforço. Estudos relatam vários tratamentos feitos nas fibras para modificá-la e melhorar a interface, tornando-as mais compatíveis com as matrizes poliméricas, no sentido de melhorar as propriedades de adesão. (SILVA, 2003).

O reforço em materiais compósitos pode ser feito por meio de partículas e fibras. No caso das fibras estas podem se apresentar como fibras contínuas e descontínuas, em que ambas suportam os esforços provenientes da matriz, porém com características distintas que influenciam o desempenho mecânico dos compósitos. A Figura 3 ilustra uma representação das possíveis formas de reforço para compósitos.

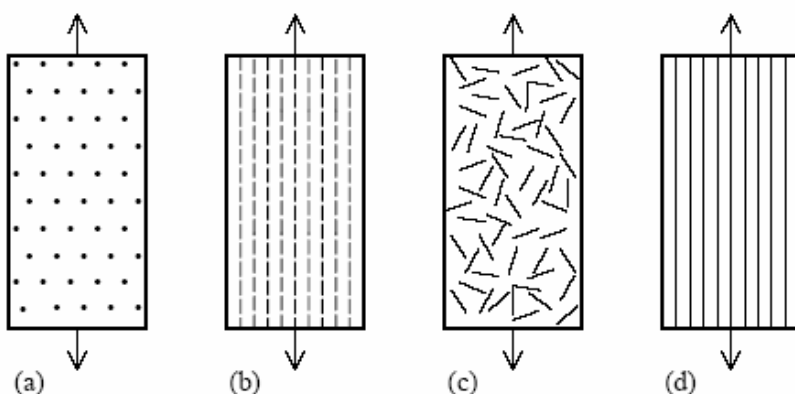


Figura 3 – Exemplos de compósitos reforçados: (a) por partículas aleatórias; (b) por fibras descontínuas unidirecionais; (c) por fibras descontínuas aleatórias; (d) por fibras contínuas unidirecionais (MATTHEWS e RAWLINGS, 1994).

A denominação das fibras em contínua e descontínua está relacionada com o comprimento crítico (l_c) da fibra. O comprimento mínimo para um dado diâmetro, que admita a tensão de ruptura à tração da fibra em lugar de ruptura ao cisalhamento da interface, isto é, o comprimento mínimo de fibra necessário para a tensão transmitida alcançar a tensão de ruptura à tração da fibra (CALLISTER, 2002). Portanto, fibras contínuas têm $l \gg l_c$ e as fibras curtas são denominadas descontínuas.

Devido a essas diferentes formas de formar um compósito, uma característica que precisa ser avaliada seria a *anisotropia*. Ela aparece devido à variação das propriedades mecânicas, físicas, térmicas e elétricas num ponto do material em função da direção nas quais estão sendo analisadas.

Em componentes fabricados a partir de compósitos reforçados por fibras contínuas, como laminados unidirecionais ou bidirecionais, a presença da anisotropia pode trazer benefícios, pois se pode planejar para que a tensão máxima em serviço esteja na direção que haja a mais alta resistência.

As fibras vegetais mais utilizadas como material de reforço em compósitos poliméricos são as fibras de celulose, sisal, coco, juta e banana, além de fibras de madeira, bagaço e bambu (ROWELL, *et al.*, 1997).

Segundo Silvestre Filho (2001) a aplicação de materiais compósitos reforçados por fibras tem e terá mais aplicações em diferentes áreas como:

- ✓ Aeronáutica, os compósitos de fibras contínuas com matriz termofixa estão sendo utilizados na obtenção de componentes internos, externos, nervuras de asas, portas

de trens de aterrissagem, radome (nariz do avião), flapes, partes estruturais, bordas de ataque, sistemas de freios de aeronaves supersônicas militares e civis, entre outras.

- ✓ Transporte, a indústria automotiva será no futuro a grande usuária dos compósitos poliméricos. A aplicação será na manufatura de um sistema único de estruturas como chassis e carrocerias, principalmente pelo processo de moldagem por transferência de resina e ainda tanque de combustível pelo processo de bobinagem.
- ✓ Construção civil, devido aos valores de resistência e rigidez dos compósitos reforçados com fibras, levará à produção de módulos de leitos e pontes para reparos temporários ou permanentes em substituição à produção de leitos de concreto.
- ✓ Eletrônica, em antenas, devido às suas excelentes propriedades de reflexão de radiofrequência, alta estabilidade dimensional e boa condutividade elétrica. Isto inclui antenas parabólicas, sub-refletores e estruturas traseiras de emisoras de radiofrequência.
- ✓ Medicina, aplicação em confecção de aparelhos (por exemplo: cadeira de rodas) e próteses ortopédicas externas e internas (implantes cirúrgicos).
- ✓ Equipamentos esportivos, como taco de beisebol, de hóquei, varas de pescar, esqui para uso em esportes aquáticos e em neve, estruturas de bicicletas, entre outros.

2.3 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na Terra. Os organismos fotossintéticos tais como plantas, algas e algumas bactérias produzem mais de 100 milhões toneladas da matéria orgânica todos os anos pela fixação do dióxido de carbono. A metade desta biomassa é composta do biopolímero celulose. A celulose é o principal componente da madeira, do algodão e das outras fibras têxteis tais como o linho e a juta (ramie), observe na Figura 4 uma ampliação das fibrilas de celulose presente na madeira (PÉRES e MACKIE, 2001).



Figura 4 – Ampliação das fibrilas de celulose presente na madeira (PÉRES e MACKIE, 2001).

A celulose e seus derivados são os principais materiais de exploração industrial (papel, nitro celulose, acetato de celulose, metil celulose, carboximetil celulose entre outras.) com um investimento econômico considerável.

A celulose é um polissacarídeo formado por moléculas de β -D-glicopiranoose em longas cadeias, não ramificadas unidas por ligações glicosídicas β ($1 \rightarrow 4$), que permite uma rotação de 180° da unidade seguinte de glicose ao redor do eixo C1-C4 do anel de piranoose (Figura 5). A configuração dos átomos de carbono da celulose faz com que as cadeias sejam essencialmente lineares, não tendendo a se enrolar em estruturas helicoidais, como os polímeros de glicose com ligações α ($1 \rightarrow 4$), como o amido (HISANO, 2006).

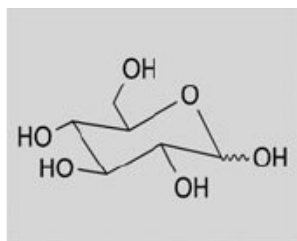


Figura 5 – Molécula de β -D-glicopiranoose na sua conformação mais estável (KLEMM, *et al.*, 2005).

A unidade monomérica é constituída de duas unidades de glicose ligadas pela eliminação de uma molécula de água entre seus grupos hidroxílicos nos carbonos 1 e 4, e o comprimento da unidade repetitiva é de 1,03 nm (PÉRES e MACKIE, 2001). Apesar da presença de grupos OH nas duas extremidades da cadeia de celulose, estes grupos apresentam comportamentos distintos. O grupo OH do carbono 1 (C1 – OH) é um grupo derivado de um aldeído hidratado da formação do anel por uma ligação hemiacetal intramolecular, razão pela qual o grupo OH do C1 possui propriedades redutoras, enquanto

que o grupo OH da terminação C4 é uma hidroxila do tipo álcool sem propriedades redutoras, como mostra a Figura 6.

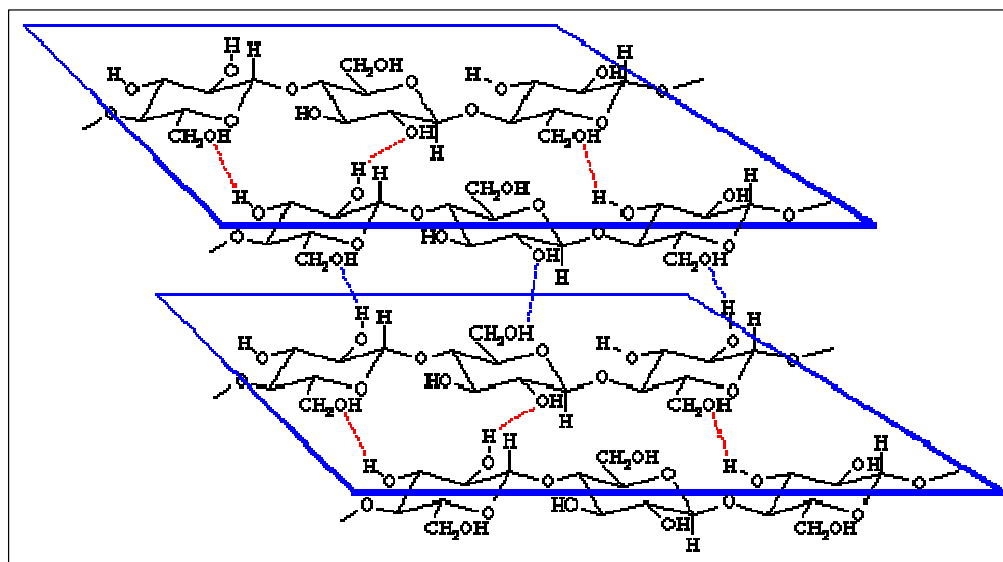


Figura 6 – Estrutura da celulose e interações intra e intermoleculares dos grupos –OH. Disponível em: <<http://webenligne.cermav.cnrs.fr>>. Acessado em: 06 de set. 2005.

Os grupos hidroxilas livres da celulose podem formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Por meios dessas ligações de hidrogênio, formam-se arranjos cristalinos que são geralmente imperfeitos a longas distâncias. Deste modo, a celulose apresenta-se como fibras compostas de regiões ordenadas (cristalinas) e desordenadas (não-cristalinas). A predominância de cada região varia de acordo com a origem da celulose.

A reatividade da celulose está diretamente ligada a cada unidade de β-D-glicopiranosose que formam as cadeias do polissacarídeo, em cada unidade contém uma hidroxila primária e duas hidroxilas secundárias livres que representam um papel importante na transformação química da celulose na maioria dos seus derivados (BLEDZKI e GLASSAN, 1999). São estes grupos funcionais que provavelmente reagem parcialmente com os agentes de acoplamentos utilizados na formação da interface.

A reatividade da celulose com reagentes orgânicos e inorgânicos é pequena, devido as fortes interações entre os grupos hidroxilas, que proporciona uma estrutura rígida, estável e de grande resistência a tração e também por sua baixa solubilidade frente a água e diversos solventes orgânicos. Mas, é possível fazer modificações estruturais na celulose, devido aos grupos hidroxilas. Algumas das possíveis modificações são a metilação, esterificação, sulfonação e nitração (HEINZE e LIEBERT, 2001).

A celulose pode ser obtida a partir de diferentes origens e esse fato influencia nas suas propriedades físico-químicas, como: grau de pureza, de polimerização¹ e cristalinidade.

Vanderhart e Atalla (1987) propuseram que a celulose I apresenta duas fases cristalinas alomorfas, I_α ocorre predominantemente em celulosas produzidas por algas e bactérias e apresenta um arranjo triclinico, enquanto a fase I_β ocorre na celulose das plantas superiores com um sistema monoclinico. A proporção das fases cristalinas nas fibras de celulose está diretamente relacionada com as propriedades mecânicas do material. (BROWN, US 4.891.317, 1990).

Devido a essas diferenças nas características da celulose classificou-se a mesma em quatro diferentes formas: Celulose I, II, III e IV.

- ✓ **Celulose I ou Celulose Nativa** é a forma mais abundante, possui duas fases cristalinas, celulose I_α (triclinica: $a = 0,63 \text{ nm}$; $b = 0,69 \text{ nm}$; $c = 1,036 \text{ nm}$; $\alpha = 113,0^\circ$; $\beta = 121,1^\circ$; $\gamma = 76,0^\circ$) e celulose I_β (monoclinica: $a = 0,87 \text{ nm}$; $b = 0,75 \text{ nm}$; $c = 1,036 \text{ nm}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 94,1^\circ$) como observado na Figura 7. Essas duas fases coexistem dentro de uma mesma microfibrila e varia de acordo com a natureza da celulose. Por exemplo: celulose produzida por organismos primitivos (bactérias e algas) possui mais fase I_α , enquanto a celulose das plantas superiores (tecido lenhoso, algodão, rami, entre outras.) coexiste principalmente a I_β . A fase I_β é termodinamicamente mais estável. Assim, é possível converter a fase I_α a I_β , mas o inverso não ocorre (BROWN JR, 1999).

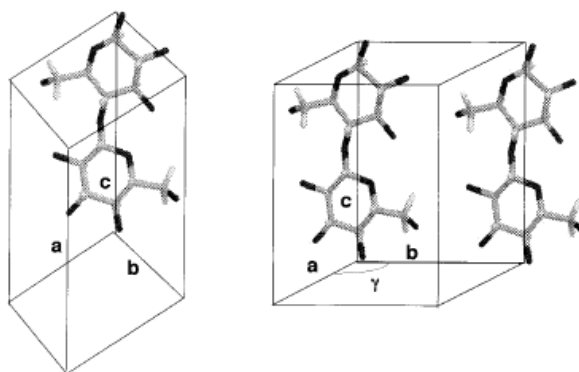


Figura 7 – Representação da cela unitária das fases (a) I_α (b) I_β (KOYAMA, *et al.*, 1997).

¹ Grau de Polimerização (GP) (do inglês Degree Polimerization – DP) representa o número médio de unidades mero em uma cadeia.

- ✓ **Celulose II** ou **Celulose Regenerada** pode ser obtida pela mercerização² da celulose I ou pela solubilização seguida por regeneração (reprecipitação). A celulose II é mais estável que a celulose I e o processo não é reversível.
- ✓ **Celulose III** pode ser obtida pela celulose I e II. Por celulose I o processo é reversível e é classificada como celulose III_I e pela celulose II, por meio de tratamento com amônia líquida ou com certas aminas, como: etilenodiamina (celulose III_{II}) (PÉREZ, MACKIE, 2001 e O'SULLIVAN, 1997).
- ✓ **Celulose IV** é derivada da Celulose III tratada a alta temperatura (206°C) em glicerol, pode ser dividida em dois tipos: Celulose IV_I que é obtida da celulose III_I e a Celulose IV_{II} da celulose III_{II} (PÉREZ, MACKIE, 2001 e O'SULLIVAN, 1997). Na Figura 8, observa-se um esquema de conversão dos polimorfismos da celulose.

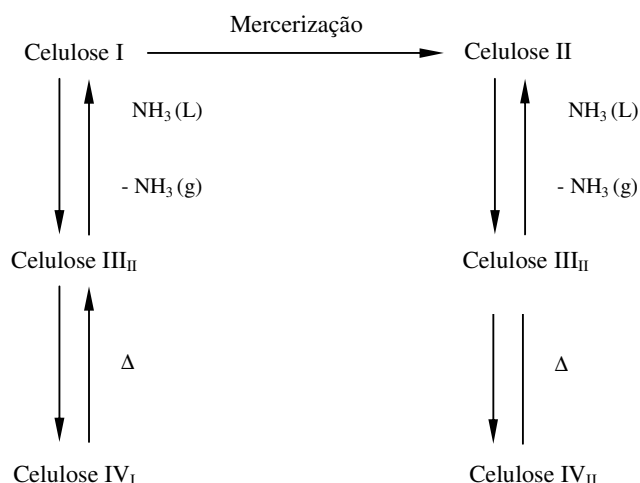


Figura 8 – Representação esquemática da conversão dos polimorfismos da celulose (Adaptado de HISANO, 2006).

A Figura 9 ilustra os diferentes meios para a obtenção da celulose. O primeiro meio é de grande importância industrial e o mais popular, que se refere à obtenção da celulose por meio das plantas sendo a celulose isolada da parede celular dos vegetais. O segundo meio é a biossíntese feita por diferentes tipos de microorganismos, por exemplo: *Vallonia* (alga); *Saprolegnia* e *Dictyostelium discoideum* (fungos); *Acetobacter*, *Agrobacterium*,

² Mercerização: processo que envolve o tratamento das fibras de celulose com solução aquosa de NaOH.

Aerobacter, *Pseudomonas* e *Sarcina* (bactérias) (KLEMM, *et al.*, 2001 e JONAS e FARAH, 1998). Os meios terceiro e quarto são sínteses in-vitro que compreendem a síntese enzimática (3º) e quimiossíntese (4º).

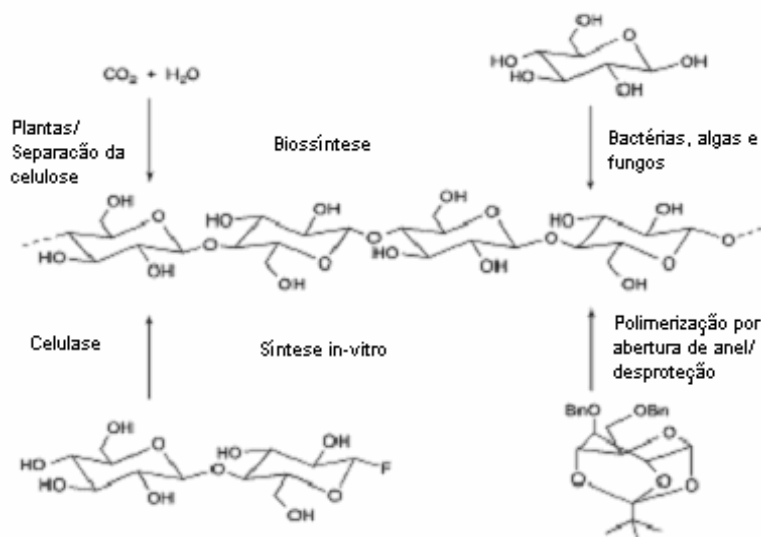


Figura 9 – Rotas para a obtenção de celulose (KLEMM, *et al.*, 2005).

Neste trabalho o enfoque foi dado para a celulose I, que é obtida por biossíntese, ou seja, é uma celulose sintetizada por uma bactéria do gênero *Acetobacter*.

2.3.1 Celulose – Bacteriana (CB)

A CB pode ser sintetizada por vários gêneros de bactérias, porém o gênero que pode ser utilizado para produções industriais é o *Acetobacter xylinum* (*A. xylinum*), atualmente reclassificada como do gênero *Glucanoacetobacter* (KLEMM, *et al.*, 2006). Ela foi primeiramente descrita por A. J. Brown em 1886 (Apud. JONAS e FARAH, 1998). *A. xylinum* é uma bactéria gram-negativa, aeróbica e não fotossintética capaz de converter glicose, glicerol e outros substratos orgânicos em celulose dentro de poucos dias, sendo encontrada geralmente em frutas, vegetais, vinagre, suco de frutas e bebidas alcoólicas (KLEMM, *et al.*, 2006 e HISANO, 2006).

A CB é sintetizada em forma de uma membrana gelatinosa extremamente hidratada, absorve uma massa de 60 a 700 vezes a sua própria (BARUD, 2006). A membrana é formada na interface ar/meio de cultura, com uma pureza maior que a celulose

vegetal (CV), que contém na sua composição hemicelulose, lignina e compostos menores (orgânicos e inorgânicos) que formam uma matriz rígida da parede celular nas plantas. Porém, existem outros tipos de celulose que também não apresentam hemicelulose e lignina na sua composição, como a Lyoncel. A Tabela 1 compara algumas propriedades entre a CV e a CB.

Tabela 1 – Propriedades estrutural e mecânica da CV (algodão) e da CB (*Acetobacter xylinum*).

Características	CV	CB
Largura da fibra	1,4-4,0 a 10-2 nm	70-80 nm
Grau de Cristalinidade	56-65 %	65-79 %
Grau de Polimerização	13000-14000	2000-6000
Módulo de Young	5,5-12,6 GPa	15-30 GPa
Retenção de água	60%	100%

(Fonte: KLEMM, *et al.*, 2005 e HISANO, 2006).

A biossíntese da CB não é totalmente conhecida. Sabe-se que *A. xylinum* sintetiza a celulose por complexos terminais associados a poros na superfície, paralelos ao eixo longitudinal da célula (Figura 10). A Figura 11 ilustra um esquema da formação da celulose, numa primeira etapa, aproximadamente 16 cadeias de glicose se agregam, formando uma fibrila (~ 1,5 nm de largura) que é agrupada numa segunda para formar as microfibrilas que se unem e forma as fitas com largura entre 40-60 nm, Figura 12. Estas fitas se entrelaçam formando as fibras que constituem a película ou membrana de celulose (KLEMM, *et al.*, 2005 e HIRAI, TSUJI, HORII, 2002). Na Figura 13 observa-se que as células de *A. xylinum* ficam distribuídas ao longo da rede de fibras de celulose. Devido a todo esse processo de formação das fibras de celulose, é que as características estruturais e a razão I_{α}/I_{β} da CB dependem da cepa e das condições de cultivo (KLECHKOVSKAYA, *et al.*, 2003).

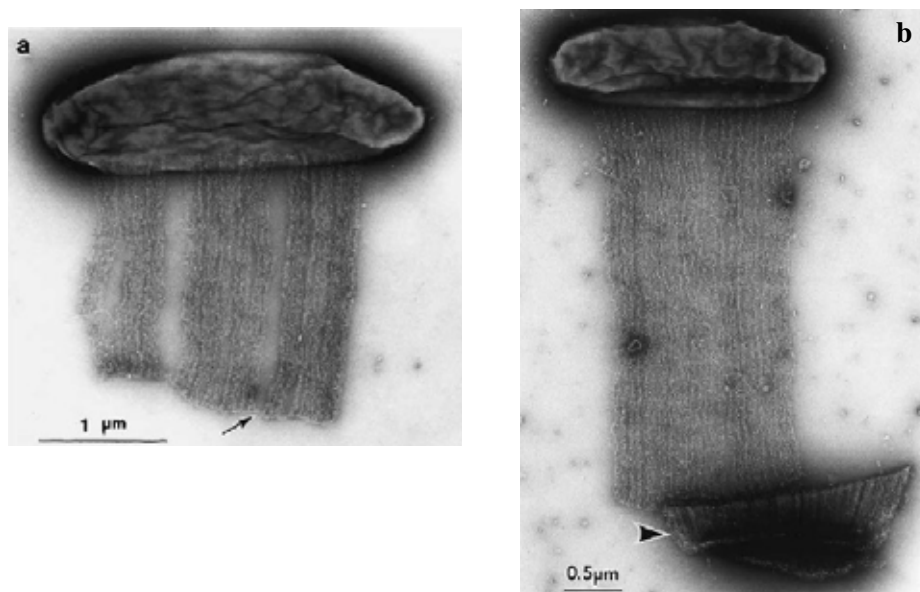


Figura 10 – Micrografia eletrônica de transmissão da bactéria *A. xylinum* durante a produção de celulose: a - Pouco tempo de produção; b - Tempo maior de produção (HIRAI, TSUJI, HORII, 2002).

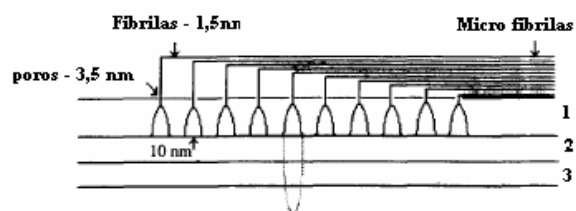


Figura 11 – Representação esquemática da formação das fibrilas da CB: 1 – camada lipopolissacarídicas; 2- espaço periplasmático; 3- plasmalema (Adaptado de JONAS e FARAH, 1998).



Figura 12 – Microscopia de Transmissão das fibrilas produzidas por *A. xylinum* (BARUD, 2006).

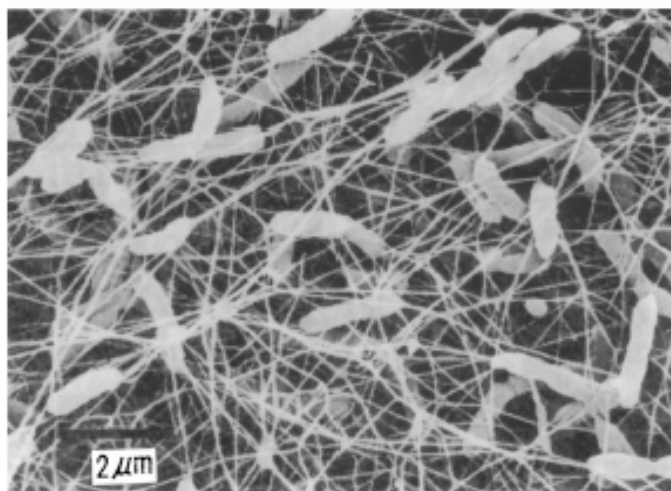


Figura 13 – Micrografia eletrônica de varredura da rede de celulose incluindo as células bacterianas *A. xylinum*. (IGUCHI, YAMANAKA, BUCHIONO, 2000).

A membrana de celulose formada na interface ar/meio de cultura cresce em direção ao meio como pode ser observado na Figura 14. Na Figura 15 observa-se a foto da membrana fora do meio de cultura. As bactérias estão na superfície do líquido que é um ambiente rico em oxigênio e úmido, facilitando sua colonização. A celulose sintetizada ajuda a proteger o meio contra agentes nocivos como radiação ultravioleta, íons de metais pesados e outros microorganismos.



Figura 14 – Crescimento da camada de CB com diferentes tempos de cultura (máximo de 4 semanas) (IGUCHI, YAMANAKA, BUCHIONO, 2000).



Figura 15 – Foto da membrana de CB em natura (CZAJA, *et al.*, 2006).

A membrana “in natura” pode passar por diferentes processos de secagem, por estufa ou pelo processo de liofilização³. A Figura 16 ilustra duas formas da membrana, ela seca onde os espaços entre as cadeias estão mais colapsados, diferente das membranas hidratadas que possui um espaço maior entre as cadeias devido principalmente às ligações de hidrogênio.

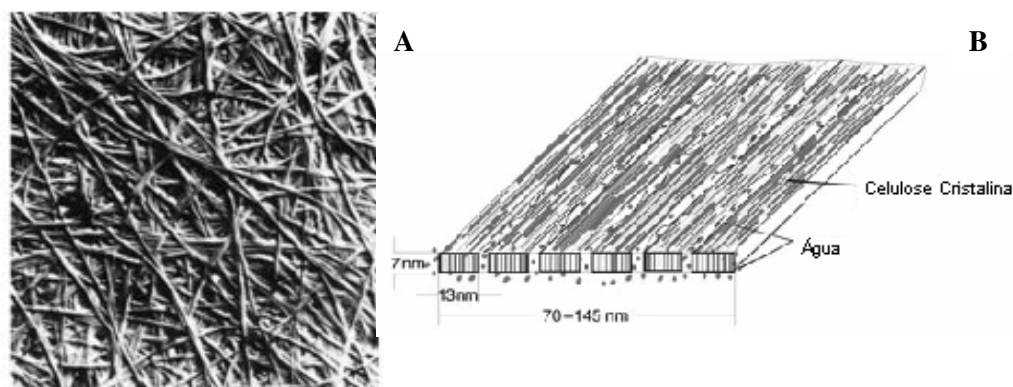


Figura 16 – (A) Micrografia eletrônica de varredura da celulose bactéria seca; e (B) Modelo das microfibrilas hidratadas da celulose bacteriana (KLEMM *et al.*, 2005).

A produção da CB varia dependendo da cepa utilizada. Certas cepas de *A. xylinum* são capazes de produzir num intervalo de 48 e 96 horas, dentro de um meio de cultura bastante simples, uma quantidade de celulose que um eucalipto levaria meses. Supõe-se

³ Liofilização: Processo de secagem em que o líquido congelado, no caso a água, é removido da amostra sólida, sob vácuo, na forma de vapor.

que 10000 kg de CB podem ser obtidos anualmente numa cultura estática de um hectare e somente 600 kg de algodão são colhidos no mesmo período de tempo em uma mesma área (STEINBÜCHEL e DOI, 2005). Portanto, em um futuro próximo o cultivo de CB será vantajoso.

A CB já é aplicada em áreas industriais de grande importância, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Aplicações da celulose bacteriana.

Área	Aplicação
Cosméticos	Estabilizador de emulsões como cremes, tônicos, condicionadores, polidores de unhas.
Indústria Têxtil	Roupas para esportes, tendas e equipamentos de camping.
Mineração e Refinaria	Esponjas para coleta de vazamento de óleo, materiais para absorção de toxinas.
Tratamento de lixo	Reciclagem de minerais e óleos.
Purificação de esgotos	Purificação de esgotos urbanos, ultrafiltração de água.
Comunicações	Diafragmas para microfones e fones estéreos.
Indústria de Alimentos	Celulose comestível (“nata de coco”)
Indústria de Papel	Substituição artificial de madeira, papéis especiais.
Medicina	Pele artificial temporária para queimaduras e úlceras, componentes de implantes dentários.
Laboratórios	Imobilização de proteínas de células, técnicas cromatográficas, meio para cultura de tecidos.
Eletrônica	Materiais opto-eletrônicos (telas de cristal líquido)
Energia	Membranas célula combustível (paládio)

(Fonte – BARUD, 2006).

Para escolher o melhor estado da fibra para a formação do compósito com propriedades relevantes, optou-se por estudar na primeira etapa do trabalho os diferentes estados da fibra de CB: seca, liofilizada e úmida, sendo a úmida moída

(fibra descontínua) e em pedaço (fibra contínua). Na segunda etapa foram desenvolvidos compósitos por um processo de moldagem e compressão com uma porcentagem fixa de fibra e matriz de poliuretano.

2.3.2 Compósitos de Celulose

Existem na literatura muitos trabalhos que utilizam a celulose como fibra em compósitos. A qualidade e a estabilidade dos compósitos dependem da escolha apropriada de três componentes básicos, matriz e a fibra, que são escolhidas de acordo com sua aplicação e o terceiro componente é o que forma a interface entre a matriz e a fibra, agindo como um agente de acoplamento, sendo este um componente não obrigatório.

Vigo (1998) discute a interação da celulose com outros polímeros como uma oportunidade para o desenvolvimento de outros compósitos, devido principalmente a estrutura da celulose que permite a entrada de outros polímeros entre as cadeias, reforçando sua estrutura.

A maioria dos compósitos de celulose possui um agente de interface ou acoplamento entre a fibra e a matriz utilizada. A função dos agentes de interface é fazer a ligação entre a fibra e a matriz, melhorando suas propriedades mecânicas. A maioria dos trabalhos descritos na literatura utiliza os isocianatos, os organosilanos, dimetiluréia e silanos em geral como agentes de interface (BLEDZKI e GLASSAN, 1999). No caso da celulose, os agentes de interface são usados para conferir um caráter menos polar quando a matriz for apolar, eles podem ser adicionados por meio de tratamentos físicos ou químicos na celulose.

Botaro e Gandini (1998) modificaram vários tipos de substratos de celulose (pó, fibra e gomas), por meio de reações de condensação entre anidridos carboxílicos e isocianatos. Com a superfície da celulose modificada, foi possível fazer a polimerização radicalar do estireno e do metilmetacrilato formando ligações covalentes com a superfície da celulose. Em 2005 Botaro, Gandini e Belgagem, modificaram novamente a superfície da celulose (pó e fibra), mas com três diferentes isocianatos, onde dois possuíam duplas ligações que foram usadas para fazer copolimerização envolvendo monômeros comuns.

Collier e colaboradores (1996) utilizaram a fibra de madeira com uma matriz polimérica de polipropileno. O polipropileno foi modificado com anidrido maleico e anidrido succínico e misturado com a fibra de madeira por diferentes processos, moldagem por injeção e reação estrutural (Structural Reaction Injection Molding SRIM) e moldagem

por injeção e reação (Reaction Injection Molding - RIM). Nos compósitos formados observou-se que um aumento de 3 % de celulose dobrou o módulo de tensão.

A umidade nas fibras é um problema para a formação dos compósitos. No caso da celulose, a sua natureza hidrofílica atrapalha o seu uso como reforço de plásticos, pois influenciam as propriedades mecânicas em geral (BLEDZKI e GLASSAN, 1999; CHANDRA, SINGH e GUPTA, 1999).

Compostos com alta cristalinidade, por parte da fibra e da matriz foram obtidos por Qiu e colaboradores (2005), com a utilização de microfibrilas de celulose, com o polipropileno puro e o polipropileno grafitizado como matriz e utilizou o 1,6-hexano-diisocianato (DIC do inglês – 1,6-diisocyanatohexane) como agente de interface. Devido ao uso do DIC, o material melhorou suas propriedades de adesão e consequentemente seu módulo de elasticidade e tração.

O uso das microfibrilas de CB está sendo pesquisado em concentrações pequenas, para serem adicionadas em géis e filmes como reforço, melhorando as propriedades mecânicas dos termoplásticos de amido e pectina extrudados. (ORTS, *et al.* 2005).

Neste trabalho optou-se por estudar a formação de compósitos com a fibra da CB, que possui algumas diferenças com relação a outros tipos de celulose, principalmente o tamanho da fibra. Ela foi utilizada como reforço em uma matriz polimérica formada por um pré-polímero de poliuretano, com uma porcentagem pequena de isocianatos livre como agente de acoplamento.

2.4 Poliuretanos (PU)

2.4.1 Fatores Históricos e Atuais

O termo “poliuretano” é mais usado por conveniência que exato, pois se refere a uma classe dos compostos macromoleculares contendo a ligação “URETANA”. Esses polímeros não são derivados da simples polimerização de uma molécula uretana monomérica, mas de um processo de policondensação uretana.

O interesse pelos poliuretanos surgiu somente em 1937, pois Carother havia produzido as super poliamidas e isso levou a GERMAN I. G. FARBERINDUSTRIE a investigar materiais similares não cobertos pelas patentes da DU PONT. Assim em 26 de março de 1937, OTTO BAYER e seus colaboradores (no laboratório da I. G.

FARBENINDUSTRIE em LEVERKUSEN) descobriram a polimerização por adição de diisocianato com glicóis para produzir poliuretanos. Logo a seguir, Bayer obteve a patente alemã 728.981 deste processo (BAYER, 1949⁴ apud SAUNDERS, 1988). Sua reprodução está ilustrada na Figura 17.

A partir de então, iniciou-se a pesquisa de poliuretanos com o uso de diisocianatos e Bayer conseguiu montar uma fábrica para produzir 200 toneladas de diisocianatos alifáticos. Com o tempo foram descobertos outros produtos derivados da combinação de diferentes polióis como espumas rígidas e flexíveis, adesivos, materiais para revestimento e elastômeros.

Na década de 1950 registrou o desenvolvimento comercial dos PU em espumas flexíveis. Durante os anos 60, o uso dos clorofluorcarbonos (CFC) como agente de expansão das espumas rígidas resultou no grande emprego deste material em isolamento térmico. Na década de 1970 as espumas flexíveis e semi-rígidas revestidas com materiais termoplásticos foram largamente usadas na indústria automotiva (VILAR, 2006).

Na indústria de aeronaves as aplicações foram muito interessantes como as espumas empregadas como cargas em vários laminados do tipo sanduíche, para combinar baixo peso com alta resistência. Os vernizes “vitificados” dos aviões resultavam em aumento da velocidade, além da excelente resistência destes recobrimentos frente aos combustíveis, água e condições gerais de variações de clima (DOMBROW, 1965).

Nos anos 80, iniciou-se a moldagem por injeção e reação (RIM), dando início aos estudos das relações entre estrutura molecular e propriedades dos PU. A partir de 1990 e início do milênio, aumentou-se a preocupação com o meio ambiente, com pesquisas voltadas para a substituição dos CFC considerados danosos à camada de ozônio terrestre, o desenvolvimento de sistemas que não possuam compostos voláteis (VCO), e os processos de reciclagem dos PU (VILAR, 2006).

⁴ BAYER, OTTO, 1937.

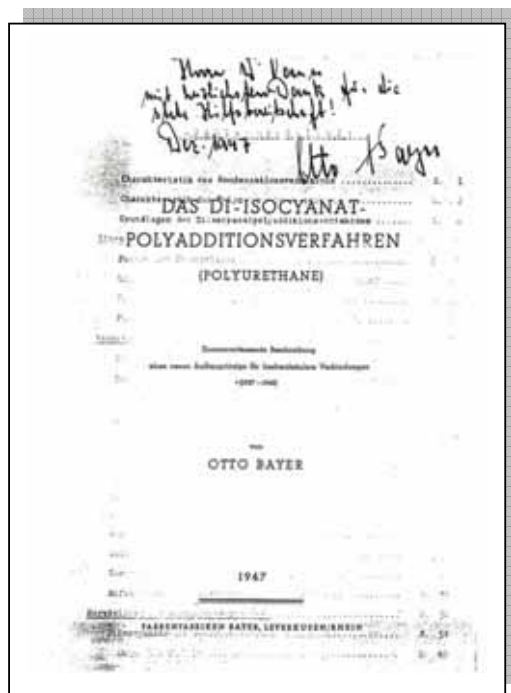


Figura 17 – Reprodução parcial do primeiro registro de Sistemas Poliuretânicos: Patente histórica com data e assinatura de OTTO BAYER (De CARLO, 2002).

Atualmente existem mais de 200 mil publicações sobre poliuretanos, incluindo patentes e trabalhos em geral.

No Brasil, existem diferentes centros de pesquisas que estão investindo no desenvolvimento de novos derivados de PU. Dos trabalhos concluídos e de interesse tecnológicos, com aplicações em diferentes áreas, alguns exemplos são:

- ✓ *Telecomunicações*: Resinas Resitel 01 e a Resitel 02, usada para vedação, bloqueio e isolamento de cabos telefônicos e como isolantes de bornes terminais em linhas transmissoras (CHIERICE *et. al.*, 1987);
- ✓ *Medicina*: Comportamento Mecânico do Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona reforçado por fibra de C: Contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril. (SILVESTRE FILHO, 2001).
- ✓ *Revestimentos*: Resina PU monocomponente baseada em óleo vegetal (De CARLO, 2002).

- ✓ *Espumas*: Método de Reciclagem de Espuma Rígida de Poliuretano de Refrigeradores e Congeladores de Uso Doméstico (KOSSAKA, 2004).
- ✓ NASA: Utilização de polibutadieno hidroxilado, diisocianatos e pré-polímeros na síntese de poliuretanos: para aplicações como propelentes e proteção térmica de sistemas de propulsão de foguetes (TAKAHASHI, 1996).

2.4.2 Conceitos Fundamentais

As ligações do tipo uretana se formam quando um grupo (-NCO) em um diisocianato (ou poliisocianato) reage com espécies químicas dihidroxiladas (ou polihidroxiladas). A reação que apresenta a formação de um poliuretano (PU) está representada na Figura 18.

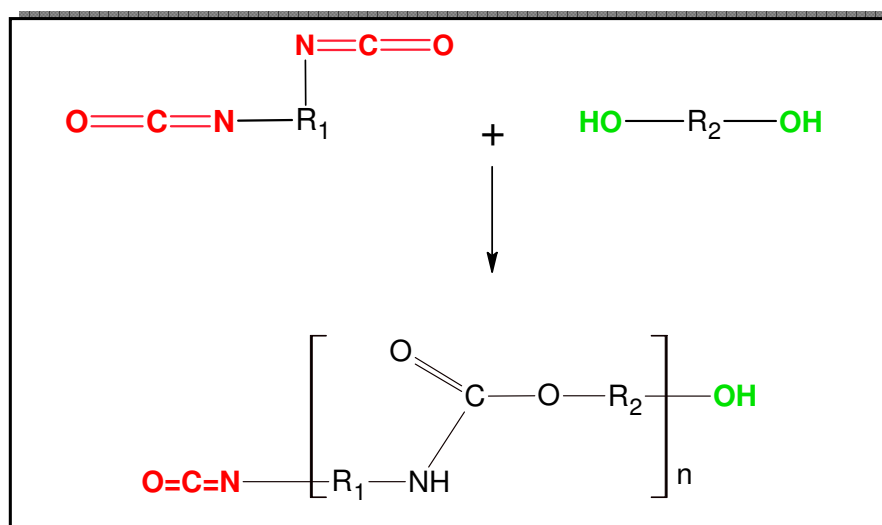


Figura 18 – Reação básica para a formação de um poliuretano.

Qualquer composto contendo um ou mais grupos de hidrogênio ativos podem participar da síntese de PU. Existe uma grande quantidade de reagentes doadores de hidrogênio, que podem ser classificados por ordem de reatividade, como: aminas primárias alifáticas, aminas primárias aromáticas, mercaptanas, hidroxilas primárias, água, hidroxilas secundárias, terciárias e fenólicas, ácidos carboxílicos e hidrogênios da amina secundária das uréias, uretanas, amidas, entre outros grupos.

Os compostos de PU podem ser sintetizados por diferentes sistemas, a Tabela 3 apresenta a classificação de cada tipo de resina de PU segundo seu mecanismo de cura e suas aplicações, que segue a Norma Técnica ASTM D 16, mas atualmente existem algumas complementações dessa norma.

Tabela 3 – As grandes Categorias de sistemas PU.

CATEGORIA	TIPO (ASTM D- 16⁵) (OUTRAS*)	MECANISMO DE CURA	APLICAÇÕES
Resinas Uralquídicas (ou óleo resinas- modificadas)	Tipo I	Oxidativa	Como resina selante
Resinas Poliuretanas com Cura pela Umidade,	Tipo II	Reação com a umidade do ar ou do substrato	Em sistemas de revestimento Industrial (manutenção pesada) e pisos
Sistemas Baseados em Isocianatos Bloqueados	Tipo III	Reação iniciada com o calor entre o NCO e OH	OEM ⁶ - Pintura Automotiva.
Resinas Monocomponentes com Pré-polímeros e catalisadores	Tipo IV	Reação com a umidade do ar ou do substrato	Pintura de forro e pisos
Resinas de Dois Componentes com Base solvente	Tipo V	Reação nas condições do ambiente entre o NCO e OH	OEM
Lacas Poliuretanas Monocomponentes	Tipo VI	Evaporação do solvente	Polióis para Uretanas e outros Polímeros
Dispersões Aquosas Poliuretânicas	Tipo VII	Coalescência	OEM
Poliuretanas Baseadas em Polióis	Tipo VIII	Intermediários reativos	OEM e Pintura de Automóvel
Oligômeros Acrilatos Poliuretânicos	Tipo IX	Cura por radiação iniciada com peróxidos	OEM

(Fonte – ASTM D 16).

⁵ Além das designações das Poliuretanas pela ASTM, os outros tipos são comuns e não se enquadram na norma, daí a designação de (OUTRAS).

⁶ Material de Revestimento ou OEM Coatings (e-coats): São os Materiais projetados para a indústria de manufatura de automóveis e são desenhadas quimicamente para oferecer o máximo de desempenho em termos de resistência contra arranhadura, competência de cor e resistência contra a corrosão.

Muitos trabalhos na literatura utilizam os PU combinados com outros polímeros para a formação de redes poliméricas interpenetrantes (IPNs – do inglês - Interpenetrating polymer networks), que é definido como uma íntima combinação de dois polímeros, sendo pelo menos um deles sintetizado na presença do outro (PINTO e MONTEIRO, 2005).

Neste trabalho foram sintetizadas resinas PU a partir do óleo de mamona e isocianatos aromáticos e alifáticos. As resinas sintetizadas foram utilizadas como matriz no desenvolvimento dos compósitos com a fibra da celulose bacteriana (CB).

2.4.3 Isocianatos

Os isocianatos possuem grupos NCO e formam compostos do tipo aromático, alifático, cicloalifático ou policíclicos. A Tabela 4 apresenta alguns dos isocianatos mais utilizados na síntese de poliuretanos. A estrutura eletrônica do grupo isocianato indica que são possíveis as estruturas de ressonância (Figura 19). A densidade de elétrons é menor no átomo de carbono, intermediária no nitrogênio e maior no oxigênio. Nos PU a maioria das reações dos isocianatos ocorre por meio da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico e o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio.

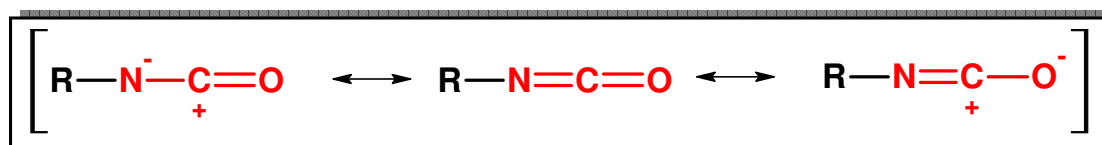


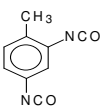
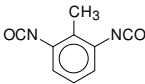
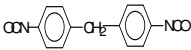
Figura 19 - Estruturas de ressonância do grupamento isocianato.

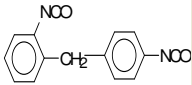
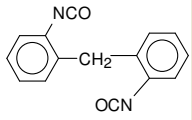
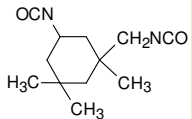
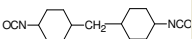
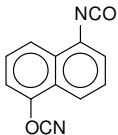
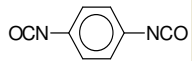
A reatividade dos isocianatos pode ser modificada por grupos aceptores de elétrons, ligados ao grupamento NCO, que aumentam sua reatividade e por doadores que reduzem a reatividade, e por isso, os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. Por exemplo, o anel benzênico participa da deslocalização de cargas das estruturas de ressonância, acentuando ainda mais o caráter positivo do átomo de carbono e o caráter negativo do átomo de nitrogênio do grupo NCO. Outro fator que influencia na reatividade é a presença de catalisadores e a ocorrência de impedimento estérico tanto no grupo isocianato, quanto no composto com hidrogênio ativo provocando uma diminuição na reatividade (SAUNDERS e FRISCH, 1962; SAUNDERS, 1988).

Para aumentar a reatividade se um sistema pode-se aumentar a funcionalidade ou adicionar materiais que possam agir como catalisadores. Os materiais que podem agir como catalisadores são, por exemplo, impurezas de sais de metais e tratamento de pigmentos por aminas. Os isocianatos também podem reagir entre si formando polímeros. Uma das reações de importância comercial é a trimerização, levando à formação de estruturas rígidas chamadas de poliisocianuratos. Esses grupos conferem rigidez e boa estabilidade térmica às estruturas de que fazem parte.

Dos diversos isocianatos aromáticos encontrados no mercado, 95% são derivados do tolueno diisocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI). A literatura relata uma variedade de métodos de preparação de isocianatos. Eles podem ser classificados de acordo com a reação envolvida. O método mais comum, por razões econômicas, usa a reação entre uma amina ou seus sais e fosgênio (SAUNDERS e FRISCH, 1962; SAUNDERS, 1988).

Tabela 4 – Isocianatos comerciais.

Nome Comercial/ científico	Estrutura	Massa	Temperatura °C		Densidade (g/cm ³)	Toxidez
		Mol.	Fusão	Ebulição (mmHg)		
2,4-tolueno diisocianato (TDI) / 2,4-diisocianato de 1- metil-benzeno		174,2	21,8	121/10	1,2178/ 20°C	tóxico
2,6-tolueno diisocianato (TDI) / 2,6-diisocianato de 1- metil-benzeno		174,2	18,2	120/10	1,2271/ 20°C	tóxico
Tolueno diisocianato mistura 2,4: 2,6=65:35 (TDI-65/35)		174,2	5,0	121/10	1,222/ 20°C	tóxico
Tolueno diisocianato mistura 2,4:2,6=80:20 (TDI-80/20)		174,2	13,6	121/10	1,221/ 20°C	tóxico
4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) / 1,1'-metileno bis (4-isocianato benzeno)		250,3	39,5	208/10	1,183/ 50°C	nocivo à saúde

2,4-difenilmetano diisocianato (MDI) / 1-isocianato-2-(4-isocianatofenil) metilbenzeno		250,3	34,5	154/1, 3	1,192/ 40°C	nocivo à saúde
2,2'-difenilmetano diisocianato (MDI) / 1,1'-metilenobis (2-isocianato benzeno)		250,3	46,5	145/1, 3	1,188/ 50°C	nocivo à saúde
Hexametileno diisocianato (HDI) / 1,6-diisocianato hexano	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$	168,2	-67	127/10	1,047/ 20°C	tóxico
Isoforona diisocianato (IPDI) / 5-isocianato-1-(metilisocianato)-1, 3, 3'-trimetilciclohexano		222,3	-60	158/10	1,061/ 20°C	tóxico
4,4'-díciclohexilmetano Diisocianato(HMDI)/ 1,1'-metilenobis (4-isocianato ciclohexano)		262,3	19-23	179/10	---	tóxico
Naftaleno 1,5-diisocianato (NDI) / 1,5-diisocianato naftaleno		210,2	127	183/10	1,450/ 20°C	nocivo à saúde
Trifenilmetano-4,4' 4''-triisocianato / 1,1'1''- metilidinitris (4-isocianato benzeno)		367,4	91	---	---	nocivo à saúde
1,4-fenilenodiisocianato (PDI) / p-fenilenodiisocianato		160,1	96	111/12	1,4407/ 20°C	tóxico

(Fonte – Adaptado de De CARLO, 2002.)

A escolha dos isocianatos influencia nas propriedades do poliuretano formado. Os sistemas aromáticos formam filmes mais duro e de excelente resistência química e térmica. Mas, o principal problema é que os filmes formados tendem a se amarelar quando expostos à luz ultravioleta, tornando-se mais escuro. Já, os sistemas alifáticos, oferecem baixas

velocidades na cura, excelente resistência química, resistência à abrasão e excelente resistência à luz ultravioleta.

Segundo Kumar, *et al.* (2005) o amarelamento ocorre devido à geração de hidroperóxidos que são produzidos por meio das radiações UV e para minimizar esse efeito usam-se agentes estabilizadores de UV.

A Tabela 5 apresenta as principais reações com o grupo isocianato. Na reação A e B tem-se as reações fundamentais para a formação do poliuretano, o que diferencia são os doadores de hidrogênio, pois reagentes polifuncionais formam ligações cruzadas uretânicas. As reações B e C representam a extensão de cadeia com dióis e diaminas, respectivamente. As reações C e D, que podem ser desejadas ou evitadas, são mais efetivas em temperaturas elevadas e dependem da razão total (-NCO/-OH) utilizada na síntese do polímero.

Além destas reações com compostos contendo hidrogênio ativo, os isocianatos também podem reagir entre si formando polímeros (Figura 20). Uma das reações de importância comercial é a trimerização, levando à formação de estruturas rígidas chamadas de poliisocianuratos. Esses grupos conferem rigidez e boa estabilidade térmica às estruturas de que fazem parte.

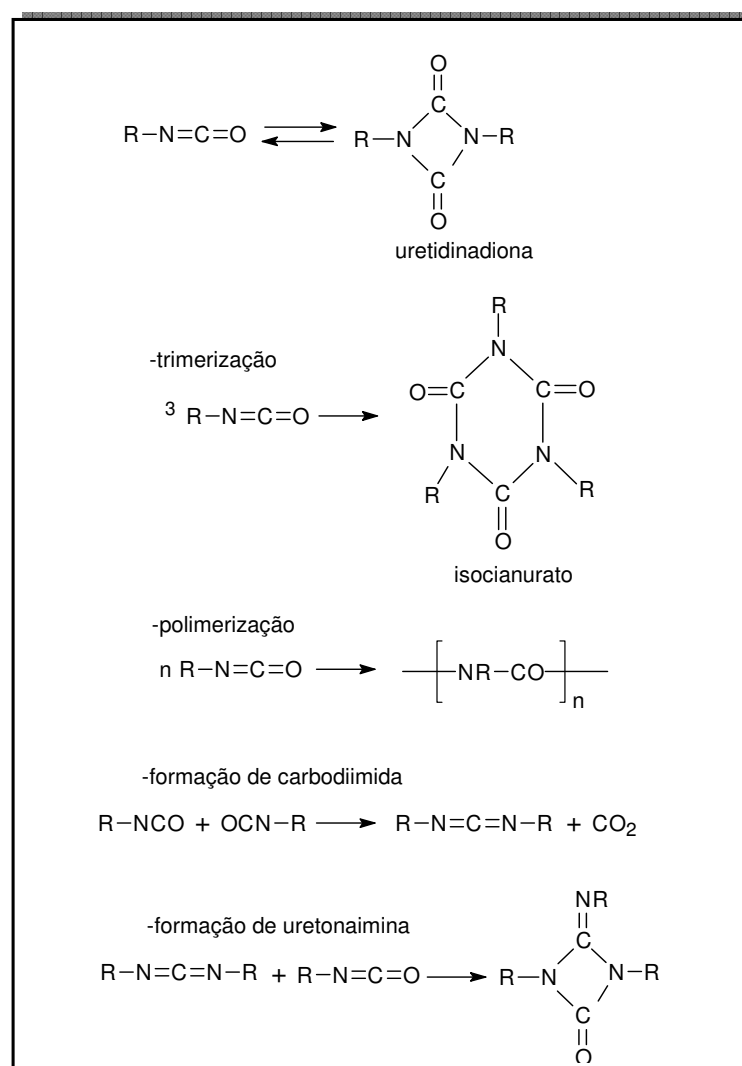


Figura 20 – Reações dos isocianatos com os isocianatos (De CARLO, 2002).

A maioria dos isocianatos utilizados pelas indústrias é de baixa massa molar com redução do VOC (*Volatile Organic Content*). Para minimizar a sua alta toxicidade, é necessário trabalhar com pré-polímeros oligoméricos em lugar dos monômeros que possuem baixa massa molar e alta pressão de vapor. Fabricantes modernos de resinas uretânicas comerciais para uso em revestimentos manufaturam estas resinas com o mínimo

de monômero livre residual exigido por lei. Os fabricantes estão preocupados em produzir pré-polímeros que tenham alta massa molar (menor pressão de vapor) baixa viscosidade e, assim, obtendo-se maior segurança no manuseio, menor emissão de vapores orgânicos na atmosfera e composições de revestimentos com menores viscosidades na mistura entre o isocianato e o doador de hidrogênio (De CARLO, 2002).

2.4.3.1 Tolueno Diisocianato (TDI)

O tolueno diisocianato é normalmente comercializado como uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 (Tabela 4) nas proporções 80/20 (TDI-80/20), 65/35 (TDI-65/35), ou puro (TDI-100). O TDI é um isocianato com funcionalidade igual a dois ($f = 2,0$) e apresenta maior reatividade do grupo NCO localizado na posição quatro do anel aromático em relação aos grupamentos NCO nas posições dois e seis.

O processo de fabricação do TDI (Figura 21) consiste em sua primeira etapa a nitração do tolueno, com mistura sulfo-nítrica, e obtenção da mistura dos isômeros orto, meta e para nitrotoluenos. A separação dos isômeros é feita industrialmente por destilação fracionada. Se somente o para-nitrotolueno é utilizado na segunda etapa da nitração, obtemos o 2,4 dinitrotolueno, sendo esta a rota para a obtenção do TDI-100. A nitração do orto-nitrotolueno, leva a obtenção de 65% do 2,4-dinitrotolueno e 35% do 2,6-dinitrotolueno (processo TDI-65/35). Se a mistura original é nitrada diretamente ou após remoção do meta-nitrotolueno, obtêm-se 2,4 e 2,6-dinitrotolueno na proporção 80:20 (processo TDI-80/20). Os dinitrotoluenos (DNT) são hidrogenados a toluenodiaminas (TDA) correspondentes. O hidrogênio é obtido do gás de síntese formado pela reação de reforma de hidrocarbonetos com vapor de água. O monóxido de carbono, também obtido do gás de síntese, reage com cloro formando fosgênio (COCl_2) que reage com as TDA dando origem aos TDI.

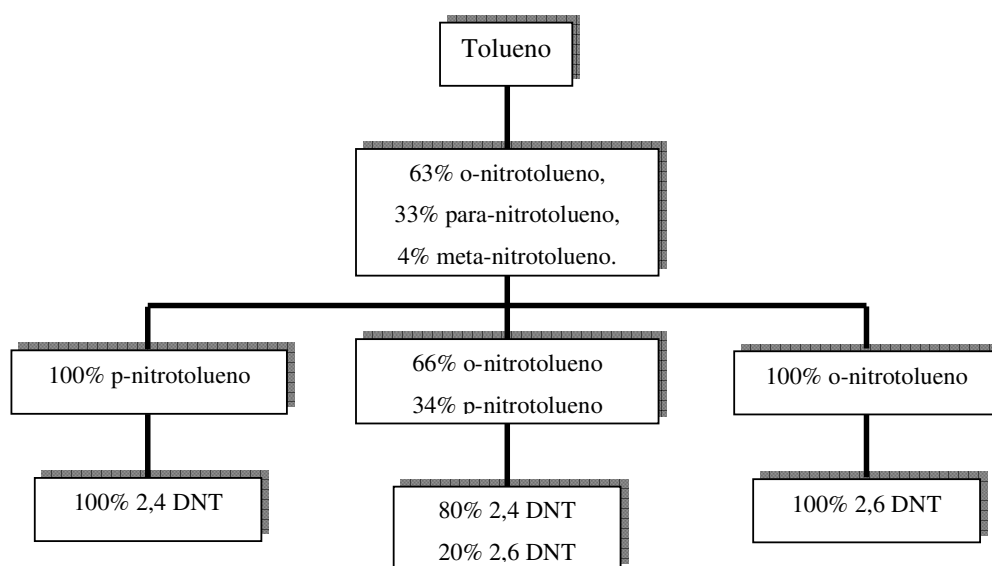


Figura 21 – Processo de fabricação do TDI (VILAR, 2006).

A Figura 22 representa as reações para a produção do isocianato TDI.

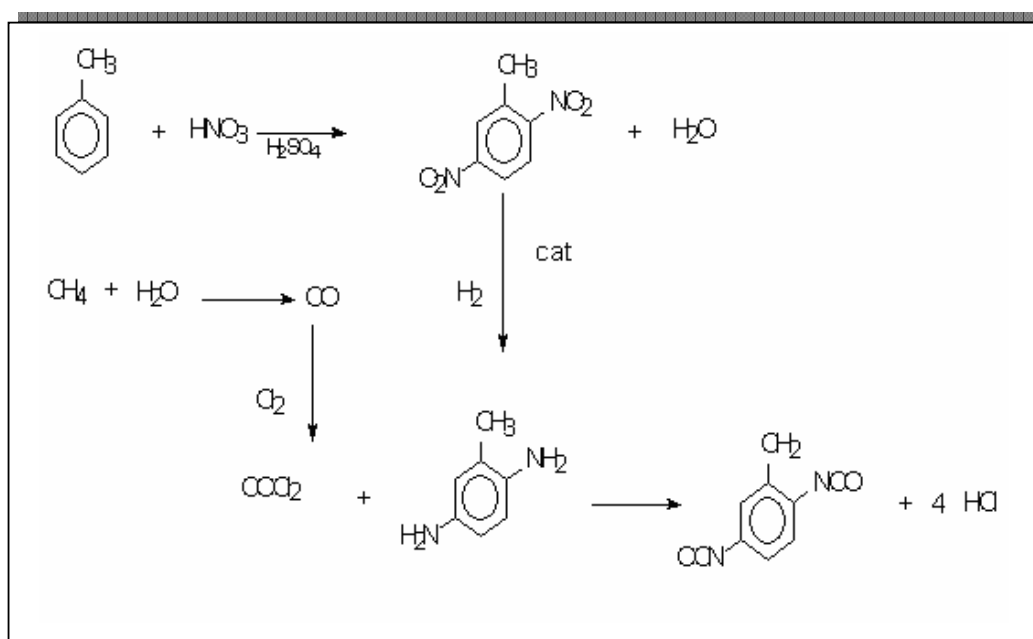


Figura 22 – Reações para a produção do TDI (De CARLO, 2002).

O TDI foi o isocianato aromático utilizado para a síntese do pré-polímero deste trabalho.

2.4.3.2 Isocianatos Alifáticos

Os PU produzidos com isocianatos aromáticos apresentam tendência ao amarelecimento sem perda das propriedades mecânicas, mas quando a manutenção da cor é um fator preponderante, como em certos revestimentos e outras aplicações os isocianatos alifáticos (Tabela 4) devem ser utilizados. Os diisocianatos alifáticos mais utilizados são:

- ✓ **HDI** (1,6-hexametileno diisocianato) – é uma molécula flexível, linear e simétrica com dois grupos NCO alifáticos primários, de igual reatividade, e com cerca da metade da reatividade do MDI.
- ✓ **HDT 90** – é um material trímero do 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) fornecido a 90% de sólido em acetato de butila, sendo de fácil mistura em solventes aromáticos. Tem baixa viscosidade, porcentagem pequena de isocianato livre (<0,2%), é um poli-isocianato não volátil para sistemas em que se reduz a emissão de VOC, boa estabilidade abaixo de 24°C. É utilizado em revestimentos, produz plásticos de engenharia e elastômeros com excelentes propriedades de resistência mecânica, química e à hidrólise.
- ✓ **HDB** (1,3,5-tris(6-isocinatohexil)biureto) – é um tri-isocianato derivado do biureto, com alta viscosidade, fornecido como 100% sólido sem solvente, sendo um poli-isocianato não volátil para sistemas em que reduz a emissão de VOC e boa estabilidade de armazenamento abaixo de 24°C. É utilizado em revestimentos, plásticos de engenharia e elastômeros com excelentes propriedades de resistência química e a hidrólise.
- ✓ **IPDI** – (5-isocianato-1-(metilisocianato)-1,3,3'- trimetilciclohexano) é uma molécula assimétrica, cicloalifática, comercializado na forma de mistura de isômeros (25/75 cis/trans). Devido a este fato possui quatro grupos NCO diferentes. Dois são grupos NCO alifáticos e secundários, com reatividade de aproximadamente metade do HDI. Os outros dois grupos NCO são primários, porém estericamente impedidos e com velocidade cinco vezes menor do que do MDI, o que torna o IPDI o menos reativo dos isocianatos comerciais.

- ✓ **HMDI** (4,4'-diisocianatociclohexilmetano) ou MDI hidrogenado – é comercializado como mistura 90 / 10 dos isômeros 4,4' / 2,4'. É formado de três isômeros conformacionais, cis-cis, cis-trans e trans-trans. Os grupos NCO são secundários e possuem reatividade similar a dos grupos NCO secundários do IPDI.
- ✓ **TMXDI** (meta-tetrametilxileno diisocianato) – é um isocianato terciário e devido ao impedimento estérico dos grupos NCO ligados a átomo de carbono: possui baixa reatividade, notadamente com a água, o que possibilita seu emprego em sistemas reativos dispersos em água; e inibe as reações de formação de grupos alofanato, biureto e isocianurato.

Os isocianatos alifáticos são menos reativos do que os aromáticos, pois eles não possuem o efeito ativador do anel aromático no grupo NCO. Substituintes volumosos próximos do sítio de reação diminuem a velocidade de reação. Assim os grupos NCO do IPDI que são ligados a átomos de carbono primário e secundário, possuem reatividades diferentes.

Neste trabalho utilizou o HDI como o isocianato para a síntese da resina alifática.

2.4.3.3 Toxidade dos Isocianatos

A forma mais comum de exposição ao isocianato é por inalação. Os aerossóis ou vapores de isocianatos podem irritar as membranas, mucosas do sistema respiratório (nariz, garganta e pulmões), causando irritação nasal, dor de garganta, tosse, desconforto no peito, falta de ar e redução da função pulmonar (obstrução da respiração). Pessoas, com uma hipersensibilidade bronquial não específica podem responder a concentrações extremamente baixas, com sintomas semelhantes a um ataque de asma. Exposições a isocianatos em altas concentrações podem levar a bronquite, espasmos bronquiais e edemas pulmonares (líquido no pulmão). Normalmente, tais efeitos são reversíveis e, também, são relatados pneumonias químicas (ou por hipersensibilidade) com sintomas de gripe (febre e calafrios) devido a exposições a isocianatos. Certos indivíduos podem desenvolver sensibilidade a isocianatos como resultado de repetidas exposições a pequenas quantidades de isocianatos ou a uma única grande exposição à alta dose de isocianatos. O quadro é de certo tipo de “asma química” que pode causar fortes reações a exposições

posteriores, mesmo para isocianatos em concentrações muito baixas. Sintomas como aperto no peito, respiração ofegante, tosse, falta de ar; ou ataques asmáticos, podem ser passageiros (imediatos) ou demorar diversas horas após a exposição. Exposições crônicas aos isocianatos podem causar danos permanentes aos pulmões (incluindo neste quadro crônico o decréscimo da função pulmonar). Igualmente, a sensibilidade poderá igualmente ser temporária ou permanente. Devido a estes efeitos adversos à saúde, o Valor Limite de Tolerância (VLT) para a maioria dos isocianatos é de $0,005 \mu\text{g.g}^{-1}$ no ar, para exposições superiores a 8 h e de $0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$ para exposições por curto período de tempo.

O efeito tóxico da inalação dos diversos isocianatos é similar. As diferenças de toxidez dos isocianatos ficam por conta das diferentes pressões de vapor. Por exemplo, na temperatura ambiente, o TDI é mais tóxico do que o MDI, devido a sua maior pressão de vapor. Todavia, se o MDI for aquecido, poderá atingir a mesma pressão de vapor do TDI (na temperatura ambiente) tornando-se então tóxico, igualmente. Similarmente, quando os isocianatos (ou produtos contendo isocianatos) são aplicados por “spray”, podem ser alcançadas altas concentrações de aerossóis de isocianatos no ambiente. Neste caso deve-se prover ou uma boa exaustão (para manter a concentração abaixo do VLT) ou máscara contra gases (seguindo as orientações do fabricante).

Após contato com a pele, os isocianatos provocam descoloração local e, em alguns casos, vermelhidão, inchaço, erupção, escamação, bolha e, ocasionalmente, sensibilização da pele. Os líquidos, aerossóis, ou vapores podem causar severa irritação ocular, dores, laceração, vermelhidão, inchaço e dano à córnea. Contato prolongado com vapor pode causar conjuntivite crônica.

Embora não seja uma forma comum de exposição, a ingestão pode resultar em irritação e ações corrosivas na boca, estômago e aparelho digestivo. Os sintomas podem incluir dor de garganta; dores abdominais; náuseas, vômito e diarreia.

Segundo WOODS (1982), o principal perigo para as pessoas que manipulam os isocianatos ou poliuretanas aumenta a partir da possível inalação do vapor ou aerossol de isocianato. Aproximadamente, o perigo é proporcional à pressão de vapor do isocianato em relação à temperatura em que se manipula o material. Portanto, o perigo aumenta quando a temperatura do isocianato aumenta. A Tabela 6 mostra algumas informações sobre as pressões de vapor de alguns isocianatos na temperatura em que são geralmente manipulados.

Tabela 6 - Diferentes valores de pressão de vapor para alguns isocianatos.

Isocianato	Ponto de Fusão (°C)	Pressão de Vapor (Pa)
MDI polimérico	Líquido a 25	6×10^{-4} (25°C)
MDI monomérico	42	$2,5 \times 10^{-3}$ (42°C)
IPDI, (Isoforona diisocianato)	Líquido a 25	4×10^{-2} (25°C)
TDI, (Tolueno diisocianato)	Líquido a 25	3,3 (25°C)
HDI, (Hexametileno diisocianato)	Líquido a 25	6,7 (25°C)
CHDI, (1,4-Ciclohexano diisocianato)	62	40 (62°C)
NDI, (1,5 – Naftaleno diisocianato)	130	150 (130°C)
PPDI, (p-Fenil diisocianato)	95	300 (95°C)

(Fonte - WOODS, 1982).

2.5 Polióis

O termo “Poliol” é uma designação abreviada para álcool polifuncional. Os polióis mais utilizados na síntese de sistemas PU são do tipo poliéster e poliéter. Os polióis mais comuns são as resinas acrílicas hidroxiladas, poliésteres saturados hidroxilados, sistemas epóxi, polióis baseados em polieteres, polióis baseados em policaprolactonas, alquílicas, celulósicas, derivados de óleo de mamona e, potencialmente, as poliamidas, as fenólicas e os sistemas amínicos. A estrutura do polioliol tem grande efeito nas propriedades do produto final. Os polióis encontram-se disponíveis em um amplo intervalo de massas molares com diferentes estruturas exibindo sempre grupos hidroxilas N-terminais (HEPBURN, 1991).

Os poliésteres são mais apropriados para a fabricação de poliuretanos do tipo termoplásticos (TPU) e revestimentos, pois são responsáveis por melhores propriedades mecânicas. Comparado aos poliéteres os poliésteres apresentam estruturas mais polares, capazes de formar interações mais fortes (ligações de hidrogênio) com os grupos uretanos da cadeia polimérica vizinha (OERTEL, 1985).

Os polióis de alta massa molar resultam em grande densidade de reticulação aumentando a rigidez, dureza e resistência química do sistema, maior durabilidade, melhor custo em algumas vezes com melhor flexibilidade. Geralmente, os poliésteres polióis usados na química dos poliuretanos têm melhores resistências químicas do que os acrílicos

e poliéteres. Polióis com funcionalidade superior a três é utilizado para obter produtos com alto grau de entrecruzamento.

2.5.1 Óleo de mamona

A mamona (*Ricinus communis*) pertence à família Euphorbiaceae, que engloba vasto número de tipos de plantas nativas da região tropical. É uma planta de hábito arbustivo, com diversas colorações de caule, folhas e racemos (cachos), podendo ou não possuir cera no caule e pecíolo. Os frutos, em geral, possuem espinhos e, em alguns casos, são inermes. As sementes apresentam-se com diferentes tamanhos, formatos e grande variabilidade de coloração. O óleo de mamona ou de rícino, extraído pela prensagem das sementes, contém 90% de ácido graxo ricinolêico, o qual confere ao óleo suas características singulares, possibilitando ampla utilização industrial, tornando a cultura da mamoneira importante potencial econômico e estratégico ao País. A torta de mamona, é um subproduto do processo de extração, tem grande capacidade de restauração de terras esgotadas (relação C/N favorável) (OGUNNIYI, 2006).

A extração do óleo é conduzida a partir da semente completa (sem descascar) ou da baga (semente descascada por meio de máquinas apropriadas). O método utilizado para extrair o óleo pode ser por prensagem a frio ou prensagem a quente, usualmente associada à extração sólido-líquido (solvente) para maior aproveitamento do óleo que fica retido na torta.

No caso do óleo padrão medicinal, a prensagem das sementes é feita a frio. Obtém-se uma variedade de óleo límpido, incolor e brilhante, livre do alcalóide tóxico ricina, com baixo índice de acidez e com um mínimo teor de impurezas. O óleo medicinal ainda deve passar pelos processos de refinação e neutralização, para que seja absolutamente isento de acidez e de impurezas.

Para a extração do óleo industrial utiliza-se a prensagem a frio ou, de preferência, a quente, das sementes completas. Obtendo-se óleo tipo “Standard”: límpido, brilhante, que pode ter, no máximo, 1% de acidez e 0,5% de impurezas e 0,5 % de umidade, depois de refinado. Também, o óleo industrial pode ser obtido da torta resultante da extração do óleo medicinal (De CARLO, 2002).

De acordo com um estudo da Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, as tortas gordas obtidas após a primeira prensagem, tanto do óleo medicinal como do industrial, são trituradas com solvente, aquecidas e novamente prensadas, obtendo-se óleo

tipo comercial. Este óleo, após o refino, deve ter com índice de acidez não superior a 3% e as contidas no óleo não devem ultrapassar a marca de 1,0 % em massa. Adicionalmente, este óleo pode conter ainda, remanescente do solvente utilizado na extração.

O óleo de mamona pode ser classificado comercialmente da seguinte maneira:

- ✓ **Óleo Industrial 1:** Tipo comercial ou Standard é límpido, brilhante, com o máximo de 1% de acidez de 0,5% de impurezas e umidade, de coloração amarelo-claro;
- ✓ **Óleo Industrial 3:** Tipo comercial não deve ter acidez maior que 3% e teor de impurezas maior que 1%, com cor variando do amarelo-escuro ao marrom-escuro e verde-escuro;
- ✓ **Óleo Medicinal:** Também denominado (extra-pale), por ser praticamente incolor, deve ser absolutamente isento de acidez e de impurezas, além de ser brilhante.

O óleo de mamona tem mais que quatrocentas aplicações e a sua maioria na formulação de produtos biodegradáveis. Na Tabela 7 observam-se algumas aplicações do óleo de mamona.

Tabela 7 – Aplicações industriais dos derivados do óleo de mamona.

Sítio de Reação Química	Derivado	Aplicação
Ligação Éster	Metilricinoleato	Nylon-11 (Fios, Tubos, Indústria Automobilística, Aeronáutica.).
Dupla Ligação	Óleo Hidrogenado	Ceras, lubrificantes, Cosméticos, Plásticos.
	Óleo Oxidado	Plastificante, Protetores, Tintas, Adesivos.
Grupo Hidroxila	Óleo Desidratado	Secativo
	Óleo Sulfonado	Indústria Têxtil
	Ácido Sebácico	Lubrificantes, Nylon 6-10
	Óleo Etoxilado	Cosméticos, Detergentes, Lubrificantes de Superfície, Óleo de Corte, Fluido Hidráulico, Ind. Têxtil.
	Poliuretanos	Telecomunicações, Materiais Elétricos, Produtos Biomédicos, Filtros Industriais.
	Transesterificação	Biodiesel

(Fonte – SAVY FILHO, 2005).

Óleo de mamona é um triglicerídeo do ácido ricinolêico (12-hidroxi-olêico). Cerca de 90% da porção de ácido graxo da molécula consiste de ácido ricinolêico, 10% estão presentes na forma de ácidos não hidroxilados, consistindo em sua maior fração os ácidos olêico e linolêico (Tabela 8). Também, uma pequena quantidade de ácido esteárico e de ácido hidroxi-esteárico são encontrados em alguns óleos de grau industrial.

Tabela 8 – Composição do óleo de mamona Tipo 1 (exportação).

Componentes	%
Ácido ricinolêico (ácido 12-hidróxi olêico)	89,4
Ácido dihidróxi-esteárico	0,70
Ácido palmítico	1,00
Ácido esteárico	1,00
Ácido olêico	3,00
Ácido linolêico	4,20

(Fonte – Adaptado de De CARLO, 2002).

O grupo hidroxila confere ao óleo da mamona a propriedade de álcool. Além disso, é um óleo bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura. A estrutura química do óleo de mamona é de grande interesse devido à larga faixa de reações em que é aplicável dentro da indústria e dos seus derivados (OGUNNIYI, 2006). A Figura 23 mostra o óleo de mamona com uma visão dos principais sítios de transformação como insumo industrial, incluindo a síntese de sistemas PU.

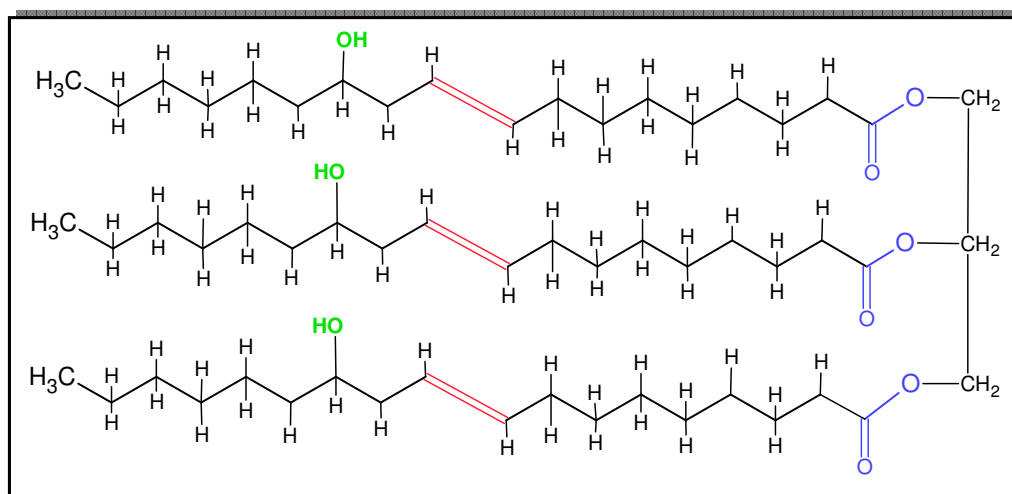


Figura 23 - Estrutura do óleo de mamona mostrando seus sítios ativos.

Os derivados do óleo de mamona são produtos que podem, perfeitamente, competir com produtos petroquímicos para diversas aplicações industriais. Podem até ser considerados superiores, pois são obtidos por meio de extração do óleo de mamona, por meio de processos de pressão ambiente e temperaturas bem inferiores a 200 °C, sendo, fonte natural de insumos renováveis e biodegradáveis.

O óleo de mamona é usado nas sínteses de PU, pois possibilita a síntese de cadeias estendidas melhorando a quantidade de ligações no material (KENDAGANNASWAMY, 2002), além de proporcionar maior estabilidade térmica para o produto formado (JAVNI, *et. al*, 2000).

O óleo de mamona também é utilizado como um dos principais reagente para a síntese de polímeros IPNs, e Nayak e seus colaboradores (1995) mostraram que esse tipo de material se decompõe por uma cinética clara, sendo uma parte lenta e outra mais rápida. Mohapatra e colaboradores (1998), sintetizaram materiais com características de semi-interpenetração molecular (Semi-IPNs) por meio de uma resina copolimerizada com óleo de mamona, observou que a estabilidade térmica e a rigidez do material melhoraram.

2.6 Uretanos curados pela umidade do Ar

Segundo a Norma Técnica ASTM D-16, os sistemas uretanos curáveis pela umidade do ar são produtos classificados como PU do Tipo II. A composição desses materiais se apresenta como monocomponente e tais produtos se estabilizam (curam) pela reação dos grupos de isocianatos residuais (usualmente entre 2,0 a 4,5 % do peso da resina), com a

umidade atmosférica para formar polímeros com ligações uréia dissubstituída e, posteriormente, biureto.

Os sistemas uretanos curáveis pela umidade são preparados reagindo diisocianatos em excesso (TDI ou MDI) com doadores de hidrogênio (poliéster, poliéter, óleo de mamona ou seus derivados, entre outros) (SAUNDERS e FRISCH, 1962), tendo uma funcionalidade dois ou maior para se obter um pré-polímero terminado em isocianato que, subsequentemente, pode ser usado para entrecruzar com a água. Produtos lineares têm cura mais lenta e não resistem aos solventes. Por outro lado, a dureza é inerente dos sistemas altamente entrecruzados (com teor de NCO maior), em que certo grau de ramificação é favorecido via poliol. Este favorecimento pode ser conseguido empregando-se polióis trifuncionais ou por meio de uma modificação com isocianatos de funcionalidades maiores, tais como os pré-polímeros de isocianuratos.

A reação destes produtos com a umidade atmosférica (água na forma vapor saturando os componentes atmosféricos) quando aplicado envolve um processo constituído por dois estágios concorrentes em relação à água e aos grupos isocianatos. O primeiro estágio produz o ácido carbâmico (instável) que, imediatamente, dissocia-se para formar uma amina e dióxido de carbono (CHATTOPADHYAY, 2005). O dióxido de carbono sai do filme (por evaporação ou borbulhamento) e a amina reage com o segundo grupo -NCO formando uma uréia dissubstituída, como representado na Figura 24.

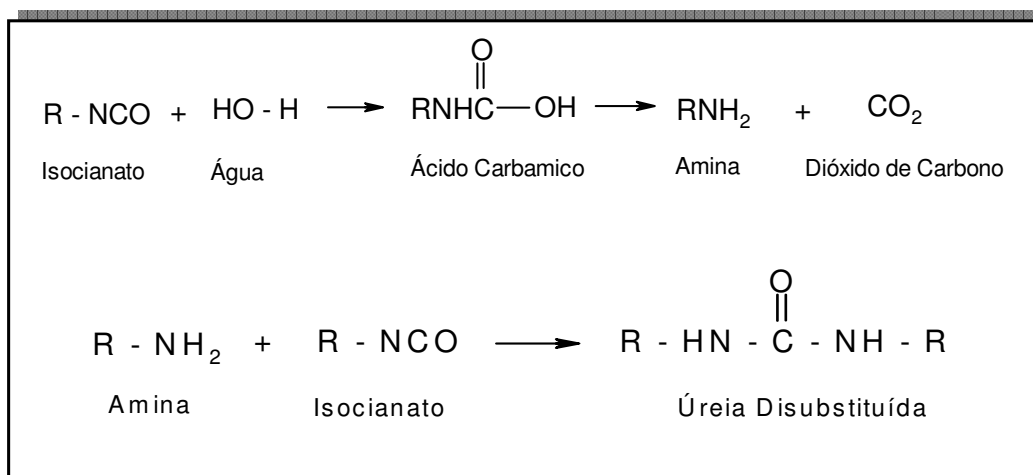


Figura 24 – Reações dos isocianatos com água (De CARLO, 2002).

Na Figura 25 observa-se a reação de um pré-polímero reagindo com a umidade do ar e formando as uréias dissubstituídas entre as cadeias.

As principais vantagens dos poliuretanos curados pela umidade são:

- ✓ Os sistemas monocomponentes são de fácil manipulação;
- ✓ Produtos bem formulados têm excelente fluidez e alastramento;
- ✓ Os filmes finais exibem as mesmas virtudes (propriedades gerais) que caracteriza todos os poliuretanos. Algumas dessas características são grande dureza sem ser frágil, excepcional tenacidade combinada com excelentes módulos de elongação e, ainda, excelente resistência química (frente aos ácidos, álcalis, halogênios, sulfatos e outros sais, solventes e outros reagentes químicos fortes) e estabilidade a luz, é claro, determinada pela seleção do tipo de isocianato, ressaltando-se que materiais baseados em diisocianatos cicloalifáticos ou lineares.

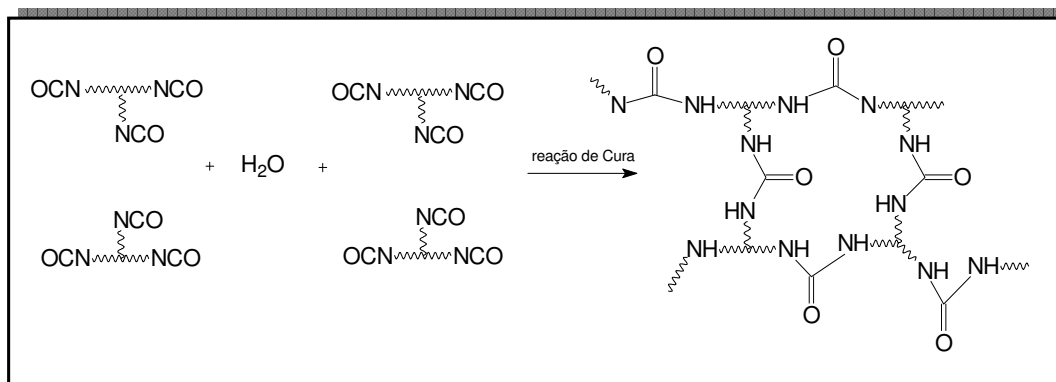


Figura 25 – Reação de um pré-polímero com a umidade do ar e formando uréias dissubstituídas (adaptado de CHATTOPADHYAY, 2005).

Existem desvantagens para este tipo de produto sendo a mais significativa a sensibilidade à umidade. Os produtos são geralmente armazenados em recipientes isentos de ar sob atmosfera de nitrogênio e, uma vez aberto, deve ser usado num período de dias ou a cura avançará até o ponto de gelificação (HARE, 2000).

A cura e a qualidade do produto final também dependem bastante da umidade atmosférica em que a aplicação é feita. Abaixo de 30 % de umidade relativa, a cura ocorrerá muito lentamente (Figura 26) e acima de 75 %, a cura se processa mais rapidamente e, como resultado, ocorre a formação de bolhas nos filmes devido à excessiva formação de dióxido de carbono (CO₂) gerado pela reação e este gás é aprisionado no filme, caso o polímero não seja projetado adequadamente. A formação de bolhas se torna um problema mais sério com o aumento da espessura do filme, pois pode provocar o

aprisionamento do solvente, especialmente se forem utilizados solventes com alto ponto de ebulição. (De CARLO, 2002).

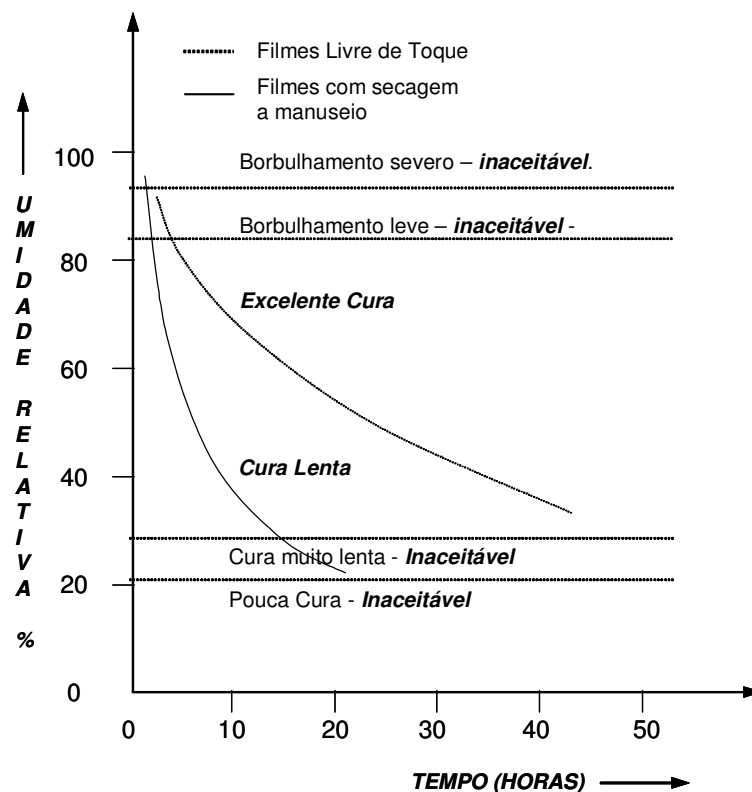


Figura 26 – Efeito da umidade relativa do ar na cura de sistemas PU com umidade ambiente (De CARLO, 2002).

Os isocianatos aromáticos produzem veículos de cura bem mais rápidos nos sistemas de cura por umidade do que os alifáticos, porém, os alifáticos são empregados com muito mais sucesso.

Sistemas de poliuretanos curados por umidade encontram uso comum em madeiras e concretos, particularmente em aplicações interiores com desempenho excepcional em revestimentos para assoalhos bem como em sistemas decorativos, que são bastante empregados em poliuretanos curadas por umidade. Outra aplicação importante que inclui este tipo de material é na manutenção de interiores de navios e tanques de óleos (que são mergulhados no mar para serem transportados), pontes, pintura de veículos, trens, aviões, adesivos (para vidros, madeiras, papéis e metais) e impermeabilizantes (De CARLO, 2002).

Entre os fatores mais relevantes que alteram ou condicionam as propriedades de sistemas PU com cura pela água são:

- ✓ **Efeito da Densidade de Entrecruzamento:** é talvez o fator mais importante, pois dependem das massas moleculares dos polióis e da razão dos polióis trifuncionais e difuncionais. Aumentando a densidade de entrecruzamento tende a aumentar a resistência química e a solventes, mas também reduz a flexibilidade do filme. (SAUNDERS e FRISCH, 1962).
- ✓ **Efeito do Teor de Isocianato:** filmes frágeis decorrem do aumento da densidade de ramificação nos polióis (entrecruzamento) e de um aumento do teor de isocianato na formulação. Por outro lado, uma diminuição no teor do isocianato tende a render filmes mais flexível. Aparentemente, este efeito se associa com o número de grupos uréia no polímero, formados pela reação dos grupos isocianato com a umidade do ar e com o efeito no grau de entrecruzamento alcançado.
- ✓ **Efeito da concentração de Uretano:** como a dureza dos filmes aumenta com o aumento da quantidade de grupos uretanos, geralmente, o filme se torna mais duros e mais resistentes quando é maior o teor de NCO (disponíveis para formar a policondensação uretana). A quantidade de hidroxila e o tamanho das moléculas do diol que condensa com o diisocianato determinam o número de ligações uretanos no polímero terminado em diisocianato.
- ✓ **Tempo de secagem:** o tempo de secagem depende da volatilidade dos solventes empregados, mas, também depende do grau de funcionalidade do aduto terminado em isocianato. Outros fatores que condicionam o tempo de secagem incluem a temperatura ambiente e a umidade relativa do ar. Aumentando a funcionalidade, menor umidade é necessária para formar uma estrutura entrecruzada, eficientemente.

Este tipo de sistema foi escolhido para este trabalho devido à porcentagem de água presente na fibra utilizada.

2.7 Pré-polímero

Os PU podem ser obtidos por processos em uma etapa, no qual todas as matérias primas são misturadas simultaneamente (monocomponente) ou em duas etapas, em que se faz a reação prévia do poliol, normalmente com excesso de isocianato formando um pré-polímero com uma porcentagem de NCO livre e reagindo posteriormente com uma outra parte do poliol (bicomponente).

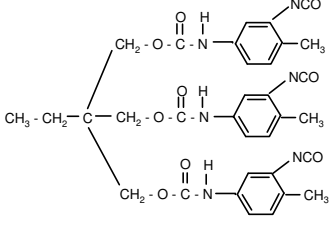
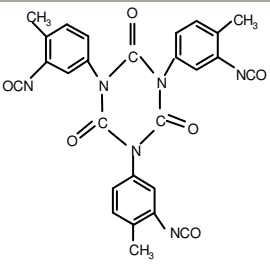
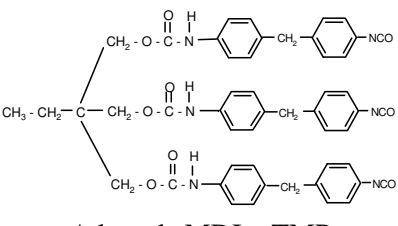
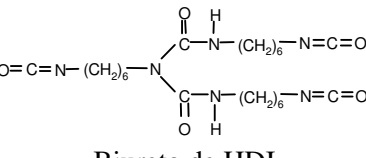
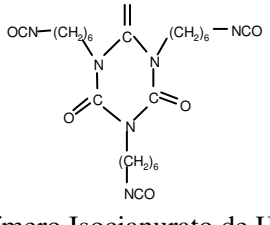
O teor de NCO livre do pré-polímero é dado pela relação isocianato/poliol (NCO/OH) utilizada. Essa proporção é muito importante, pois segundo Petrovic (2002), irá influenciar nas propriedades físicas e mecânicas dos compostos uretânicos formados. Quando a relação NCO/OH é muito superior ao dobro da estequiométrica, possui grande excesso de isocianato livre não reagido, que aumenta a sua toxicidade, e sofre restrições em muitas aplicações, principalmente com os isocianatos mais voláteis (VILAR, 2006). No final do processo ocorre a formação dos poliuretanos e poliuretanos/uréias de alto peso molecular pela reação dos pré-polímeros terminados em NCO com dióis, diaminas, ou umidade do ar e com os agentes de cura mais o restante do poliol. (VILAR, 2006).

Existem diversos tipos comerciais de pré-polímeros, fabricados com os diferentes tipos de isocianatos e polióis (Tabela 9), possuindo teores de NCO livre, variando desde os elevados teores (20%) utilizados nos elastômeros microcelulares para solados de sapatos, até os com baixos teores (1 a 2%) usados em selantes e adesivos termofundíveis curados com umidade do ar.

As propriedades dos PU dependem da natureza das matérias primas utilizadas. Assim PU usados em espumas e géis hidrofílicos podem ser produzidos a partir de pré-polímeros fabricados com poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis (PPG) contendo teor elevado de óxido de etileno na cadeia. Por outro lado polióis hidrofóbicos como o PBLH dá origem a PU com características hidrofóbicas (HARE, 2000).

Geralmente os pré-polímeros são líquidos viscosos, fabricados em batelada em reatores agitados. Inicialmente faz-se a adição a frio do diisocianato e do poliol, nas proporções previamente determinadas para a obtenção do teor de NCO livre desejado. A reação é conduzida em atmosfera inerte e em ausência de água, na temperatura de no máximo 100°C para evitar a formação de ligações cruzadas alofanato (De CARLO, 2002).

Tabela 9 – Exemplos de pré-polímeros disponíveis.

Isocianato (mols)	Poliol (mols)	Estrutura do Pré-polímero	Equivalente Grama (Teórico)
3 mols de TDI	1 mol de TMP	 Aduto TDI - TMP	220
3 mols de TDI	Nenhum	 Trímero de TDI	178
3 mols de MDI	1 mol de TMP	 Aduto de MDI - TMP	295
3 mols de HDI	1 mol de H ₂ O	 Biureto de HDI	159
3 mols de HDI	Nenhum	 Trímero Isocianurato de HDI	168

(Fonte: Adaptado de De CARLO, 2002).

A viscosidade dos pré-polímeros depende da natureza química e do teor de NCO livre, um fator importante no processo. Pré-polímeros com maior teor de NCO livre possuem menor viscosidade devido a menor massa molar e efeito solvente do isocianato livre. A reatividade dos pré-polímeros depende do isocianato utilizado. Outro fator que acarreta aumento na viscosidade é a formação de ligações cruzadas alofanato, favorecida por temperaturas acima de 60-80°C, e catalisada por resíduos alcalinos, que podem estar presentes em polióis poliéteres.

Singh, Kaushik e Gupta (2005), sintetizaram um pré-polímero de poliuretana, com o óleo de mamona como poliol, utilizando a policondensação em massa¹¹. O uso de pré-polímeros ajuda na formação de polímeros com interpenetração molecular (IPNs).

Neste trabalho foram sintetizados quatro tipos de pré-polímeros (resinas), sendo três monocomponentes, duas com isocianato aromático e uma com alifático e uma bicomponente com o isocianato aromático. As porcentagens de NCO foram diferentes, porém menores para os sistemas monocomponentes.

¹¹ Polimerização em massa contém somente os reagentes, sem a presença de solvente. O problema dessa técnica são os reagentes residuais que permanecem reagindo lentamente, modificando progressivamente as características iniciais do artefato, podendo provocar problemas sérios, em razão de falhas mecânicas (MANO, DIAS e OLIVEIRA, 2004).

3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar a formação de compósitos com a utilização da fibra de celulose bacteriana com diferentes pré-polímeros de poliuretano

A interface proposta neste trabalho pode ser formada a partir dos isocianatos livres presente no pré-polímero com as hidroxilas da celulose ou com a água presente na fibra, como está ilustrado na Figura 27.

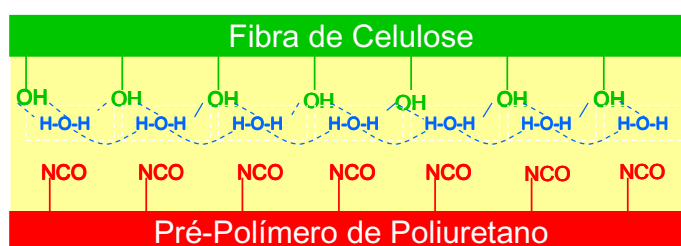


Figura 27 – Ilustração da fibra de CB com as moléculas de água e o pré-polímero de poliuretano.

Para o desenvolvimento do trabalho foi necessário dividi-lo em duas etapas, sendo uma consequência da outra.

1º Etapa:

- ✓ Caracterizar e escolher o melhor estado da fibra de celulose bacteriana, entre a fibra úmida em pedaço e triturada, seca e liofilizada;
- ✓ Sintetizar e caracterizar as resinas monocomponentes a partir do isocianato aromático (TDI) em diferentes processos e porcentagem de NCO livre;
- ✓ Formar os compósitos CB/PU com as duas resinas sintetizadas;
- ✓ Caracterizar os compósitos formados e escolher os que apresentarem melhores resultados para a segunda etapa.

2º Etapa:

- ✓ Moldar os compósitos com as fibras que apresentarem melhores resultados;
- ✓ Desenvolver as condições de moldagem e compressão para a matriz de poliuretano sem reforço e para o compósito;
- ✓ Sintetizar e caracterizar a resina para a formação da matriz de poliuretano moldado;
- ✓ Formar o compósito CB/PU;
- ✓ Caracterizar a matriz sem o reforço e o compósito;
- ✓ Fazer testes mecânicos como: tração e fluência na matriz e no compósito.

4 Parte experimental

4.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho são a fibras celulose bacteriana (CB) e todos os reagentes utilizados para a síntese e nas análises das resinas de poliuretano (PU). Os reagentes utilizados na síntese são: Xilol e Acetato de Etil Glicol (Bandeirantes Química); Propilenoglicol (Agro Química Maringá); Óleo de Mamona (Ceralit); Diisocianato de Tolueno e Trimetilolpropano (Brazmo), Butilhidroxi Tolueno (Química Bpar Ltda), Tolueno PA ACS (Qemis), Álcool Isopropílico PA (Qemis), N-Dibutilamina (Vetec), HDI (Rhodia) e HDT (Rhodia).

4.2 Reator

Os reatores são muito utilizados em síntese de polímeros, pois possibilita um controle maior no processo.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi necessário montar um reator para o grupo de pesquisa, para a síntese da resina de poliuretana utilizada no preparo dos compósitos, as Figuras 28 e 29 ilustram o sistema geral e alguns detalhes importantes. O sistema era composto por:

- ✓ Controle térmico: por meio de um termopar dentro do vaso reacional que indica a temperatura por meio de um sensor externo;
- ✓ Sistema de aquecimento externo, com um banho externo controlado que aquece o vaso reacional;
- ✓ Sistema de resfriamento: composto de um reservatório com água fria que circula em torno do vaso reacional e da cela de carga;
- ✓ Agitação: mecânica, com controle de rotação;
- ✓ Adição de solvente: por meio de uma cela de carga de aproximadamente 1L;
- ✓ Balança acoplada no vaso reacional;
- ✓ Condensador; filtro de ar, para retirar a umidade do gás utilizado na síntese;
- ✓ Filtro para a retirada do produto final;
- ✓ Segunda cela de carga para adição de isocianato;

✓ Bomba de vácuo;

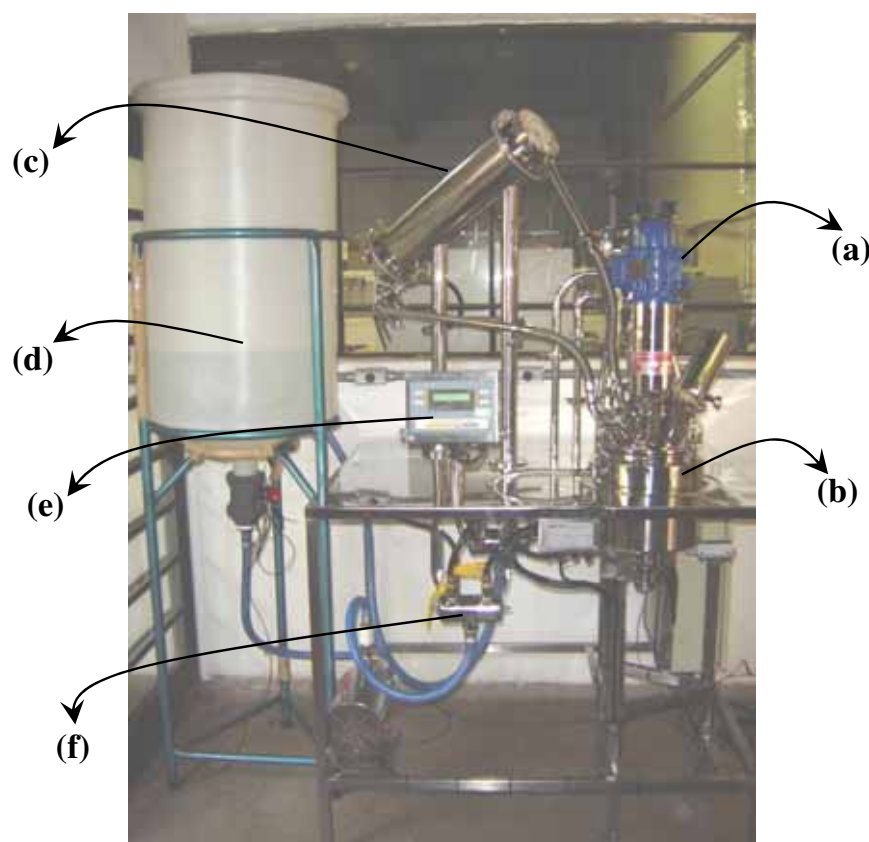


Figura 28 – Fotos em diferentes vistas com detalhes do sistema: **(a)** Agitados mecânico; **(b)** Vaso reacional; **(c)** Condensador; **(d)** Reservatório de água; **(e)** Visor da balança; **(f)** Válvula para controle manual de resfriamento e aquecimento.

Alguns detalhes podem ser observados na Figura 30.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 29 – Fotos mais detalhadas: (a) Pannel de controle; (b) Sistema de aquecimento; (c) Sistema de resfriamento; (d) Visor da balança acoplada no vaso reacional; (e) Condensador; (f) Filtro de ar; (g) Vaso reacional com a cela para adição de isocianato; (h) Vaso reacional, com visor lateral e (i) Segunda cela de carga para adição de solventes.

4.3 Métodos

4.3.1 Caracterização da fibra de celulose bacteriana

As mantas de celulose bacteriana (CB) foram fornecidas pela empresa Fibrocel – Produtos Biotecnológicos LTDA, situada em Ibiporã (PR). O cultivo das bactérias *Acetobacter xylinum* é feito em meio de cultura estática, a 28°C com composição indicada na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição do meio de cultura.

Componentes	% (m/v)
Glicose	2,0
Peptona	0,5
Extrato de levedura	0,27
Fosfato de sódio bibásico anidro	0,27
Ácido cítrico monoidratado	0,15

O pH do meio é ajustado para aproximadamente 5 com solução de ácido acético (1M) e o tempo de cultura varia de 24 a 96 h dependendo da espessura da membrana que se deseja. A celulose é obtida em forma de uma membrana gelatinosa formada na superfície do meio de cultura. Para remover as bactérias, a membrana passa por um tratamento com uma solução diluída de hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio por 30 min, sendo depois lavada com água destilada.

As amostras fornecidas estavam no estado úmido. Para o trabalho, as amostras úmidas passaram por diferentes processos de secagem. A Tabela 11 resume as condições de cada amostra de celulose. Toda a celulose utilizada corresponde ao tempo de cultivo de 48 h.

Tabela 11 – Descrição das amostras utilizadas.

Referência	Descrição da amostra
C 1	Celulose em pedaço úmida
C 2	Celulose triturada úmida
C 3	Celulose em pedaço seca em estufa a 110°C
C 4	Celulose em pedaço liofilizada
C 5	Celulose seca na empresa
C 6	Celulose seca pela empresa e moída
C 7	Celulose com troca de solvente

A secagem da amostra C3 foi feita em estufa de circulação e renovação de ar à 110°C por 3 horas. A amostra C4 foi liofilizada em -43°C e pressão de 0,35 atm em liofilizador *E-C modulyo*. O procedimento de secagem seguido pela empresa, amostra C5, inicia-se com uma pré-secagem das membranas, depois são prensadas a 20 ton em uma prensa hidráulica para retirar aproximadamente 80% do peso em água, e em seguida são secas em fluxo de ar contínuo a 40°C por 24 horas na forma distendida. A amostra C6 é a CB seca triturada em moinho de facas. A amostra C7 passou por um processo de troca de solvente, ou seja, a membrana de CB úmida ficou por 24h emergida em álcool etílico. Após esse período foi lavada com 200 mL de álcool etílico com auxílio de uma bomba à vácuo. Após a lavagem com álcool ela permaneceu por 24h em acetato de etilglicol (AEG) e foi lavada em seguida com 100 mL de AEG também com o auxílio da bomba.

4.3.1.1 Teor de Umidade da fibra

O teor de umidade para as amostras de CB úmida (C1 e C7) foram determinados segundo Silva (2006) e realizado em triplicata. Para os outros estados da celulose utilizado neste trabalho o método é pouco preciso, pois a quantidade de água é muito pequena, sendo possível somente por Termogravimetria.

Com 1g de massa inicial da amostra (m_1), colocada em vidro de relógio, previamente tarados. As amostras foram secas em estufa com circulação de ar à temperatura de 105 °C por 4h e logo após foram colocadas em dessecador, resfriadas e pesadas até massa constante (m_2). Para calcular a porcentagem de umidade da amostra aplicou-se a equação 1.

$$\%Umidade = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad (1)$$

Sendo m_1 = massa inicial da amostra (g)

m_2 = massa de amostra seca (g)

4.3.1.2 Teor de cinzas da fibra

O teor de cinzas foi determinado para efeito de comparação, pois as análises termogravimétricas foram feitas em atmosfera de nitrogênio e o teor de cinzas em atmosfera oxidante.

O método para a determinação do teor de cinzas foi baseado em Silva (2006), utilizando-se cadinhos previamente secos em mufla e tarados à temperatura de 600 °C por 4 h.

Pesou-se 1 g de cada amostra de CB (m_2), elas foram moídas e secas e o teor de cinzas foi feito em triplicata para cada amostra. Estas foram colocadas nos cadinhos e aquecidas em bico de Bunsen para combustão lenta da amostra, até desaparecer a chama de seu interior. Então, os cadinhos foram levados a mufla à temperatura de 600 °C por 4 h, para calcinar. Estas foram colocadas em dessecador, resfriadas e pesadas até massa constante (m_1).

O teor de cinzas foi obtido pela expressão descrita na equação 2.

$$\%Cinzas = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) * 100 \quad (2)$$

Sendo m_1 = massa seca de cinzas (g)

m_2 = massa seca de amostra seca (g)

4.3.1.3 Teor de Celulose

O método utilizado foi adaptado de Silva (2006), pesou-se 1,0g de amostra de CB (m_2), para as amostras C3, C5 e C6. Foi adicionado 10mL de solução de NaOH 17,5% , num almofariz, em cada amostra e permaneceu em repouso por 2 min, sendo então triturado

por 8 min com pistilo. Em seguida, foi acrescentado mais 10mL de solução de NaOH 17,5% e deixado em repouso por 20 min.

Após o repouso, adicionou-se 40mL de água destilada e filtrou-se a vácuo em filtro sinterizado (de porosidade C). O filtrado foi lavado com 200 mL de água, 200 mL de ácido acético glacial (diluído – 20%) e mais 200mL de água, sendo então seco em estufa com circulação de ar a 105 °C, sendo em seguida colocado em dessecador e pesado até massa constante (m_1). O teor de celulose foi obtido pela expressão descrita na equação 3.

$$\% \text{ Celulose} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) * 100 \quad (3)$$

Sendo m_1 = massa seca de celulose (g)

m_2 = massa seca de holocelulose (g)

4.3.1.4 Viscosidade relativa e intrínseca da celulose.

A massa molar e o grau de polimerização foram determinados pela norma ABTCP C26-1996 do IPT, que se baseia na viscosidade intrínseca, conhecida também como número limite de viscosidade, usando como solvente solução de cuproetilenodiamina 0,5M e viscosímetro capilar. A viscosidade intrínseca de uma solução de celulose é afetada pela tensão de cisalhamento produzida no viscosímetro. Este efeito pode ser evitado utilizando-se concentrações muito baixas de celulose ou determinando a viscosidade a uma tensão de cisalhamento constante.

Essa análise foi feita em parceria com o Instituto de Química da USP de São Carlos no laboratório coordenado pela Prof^a. Dra. Elisabete Frollini.

As análises foram feitas em três determinações de tempo de escoamento, e antes de cada medida borbulhou-se por 1 min nitrogênio nas soluções:

1. Tempo de escoamento da água;

Colocou-se 10mL de água no capilar e puxou com a bomba a água até a marca superior do capilar. Com um cronômetro mede-se o tempo que a água leva para passar da primeira marca até a segunda. Esse procedimento é repetido 5 vezes para cada amostra.

2. Tempo de escoamento do solvente (cuproetilenodiamina);

Colocou-se 10 mL de água mais 10 mL de solvente em um erlenmeyer e colocou-se sobre agitação por um tempo. O procedimento é o mesmo que o anterior.

3. Solução com a amostra

Em um erlenmeyer misturou-se 25 mL de solvente mais 25 mL de água destilada e 0,20g de celulose. Deixou-se agitando até dissolver e repetiu-se o procedimento anterior.

A análise foi feita nas amostras C1 (fibra úmida) e C6 (fibra triturada). Para calcular a viscosidade relativa usou-se a equação 4:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (4)$$

sendo:

η/η_0 = viscosidade relativa;

t = tempo de fluxo da solução de ensaio (s);

t_0 = tempo de fluxo do solvente diluído (s);

A viscosidade intrínseca foi calculada com base no resultado obtido para a viscosidade relativa e pelo o produto de $[\eta]$ x c. Os resultados foram expressos em mililitros por grama, com três algarismos significativos. Os valores constantes calculados na norma foram obtidos por meio da equação de Martin (5):

$$\log[\eta] = \log \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 * c} - k * [\eta] * c \quad (5)$$

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 * c} = \text{viscosidade intrínseca (mL.g}^{-1}\text{)};$$

K = constante empírica (para sistema celulose/cuproetilenodiamina, K = 0,13);

C = concentração (base seca) de celulose em solvente diluído (g.mL⁻¹).

Para a determinação do grau de polimerização foi utilizada a equação 6:

$$\ln DP \ 0,905 = \ln 0,75 [\eta] \quad (6)$$

Para a determinação da massa molar foi determinada pela equação 7:

$$MM = DP * 162 \quad (7)$$

4.3.1.5 Índice de cristalinidade (I_c)

O índice de cristalinidade (I_c) das fibras foi avaliado por **difração de Raios X**, para todas as amostras de CB com o objetivo de verificar se ocorria alguma diferença entre os diferentes processos de secagem das amostras.

Pelo difratograma de raios-X da fibra é possível observar a presença de picos característicos da celulose, referente aos planos cristalográficos, ângulos de Bragg (2θ). O índice de cristalinidade foi descrito por Buschle-Diller e Zeronian (Buschle, 1992¹² apud Silva, 2006), que se baseia na relação entre intensidades máxima e mínima dos picos encontrados nos difratogramas, pode ser calculada pela equação 8:

$$I_{cr} = \frac{(I_{\max} - I_{\min})}{I_{\max}} * 100 \quad (8)$$

I_c = Índice de cristalinidade;

$I_{\max}$ = Intensidade máxima ($2q$);

$I_{\min}$ = Intensidade mínima ($2q$).

4.3.1.6 Ensaio de tração

Os ensaios de tração para as fibras de CB foram feitos nas amostras C3, C4, C5 e C7, pois nas amostras C1, C2 e C6 as fibras estão úmidas e/ou trituradas não sendo possível fazer as análises. Esse ensaio também foi feito nos compósitos formados na primeira etapa do trabalho.

Foi utilizado o equipamento DMA 2980 V 1.7B da TA Instruments, nas seguintes condições:

- ✓ Método: 1 Newton/ min até 18 Newton (rampa de força);
- ✓ Módulo - DMA Controlador de força
- ✓ Garra – Tração para filme e fibras;
- ✓ Força estática - 0,01N;

¹² BUSCHLE, 1992.

- ✓ Amostra – 15 mm de comprimento;
- ✓ Atmosfera – ar estático.

Utilizou-se o DMA para fazer os ensaios de tração com a fibra, para avaliar sua capacidade elástica, a força e seu alongamento. Como padrão de medida para as amostras utilizou-se o próprio padrão do equipamento (30,50 mm de comprimento, 6,20 mm de largura e 0,15 mm de espessura).

4.4 Síntese e Caracterização das Resinas Poliuretana.

4.4.1 Procedimento para a síntese da resina monocomponente PU

Neste trabalho foram sintetizadas três diferentes resinas monocomponente, todas baseadas no trabalho de De CARLO (2002), que desenvolveu inicialmente a resina. As resinas R1 e R2 foram sintetizadas com isocianato aromático (TDI). A terceira resina (R3) foi sintetizada a partir de isocianato alifático (HDI). Os reagentes utilizados para as três sínteses são os mesmos, a diferença está na etapa de diluição e no isocianato utilizado para sintetizá-las. As resinas R1 e R2 foram sintetizadas por procedimentos diferentes, mas a resina R3 seguiu o procedimento adotado em R 1, pois este apresentou melhores resultados em termos de viscosidade e estabilidade química e reológica após a síntese. O esquema de síntese utilizado para a resina R1 está na Figura 30 e para a resina R2 na Figura 31.

A síntese se inicia com a pesagem das proporções dos seguintes reagentes: acetato de etilglicol (AEG), xileno, óleo de mamona (OMA), propilenoglicol (PG), butil hidroxitolueno e o trimetilolpropano (TMP).

A temperatura interna da mistura dos reagentes no reator foi elevada até 60°C, aproximadamente, mantendo-se em condições isotérmicas por 30 min, ou até a completa dissolução do TMP (solução clara e transparente sem presença de partículas). Então, resfriou-se o reator para 35 °C e adicionou o tolueno diisocianato (TDI), previamente pesado, com uma vazão lenta e agitação. O processo é altamente exotérmico e, nesta etapa a temperatura deve ser mantida abaixo de 85°C, para não ultrapassar essa temperatura a programação do reator foi mantida em 83°C. A temperatura não pode atingir ou ultrapassar 86 °C.

Após um período de 3 h reduziu a temperatura do meio reacional para 80 °C e se manteve a mistura nessa temperatura durante 5 h para assegurar que toda hidroxila tenha

reagido. Após este período, resfriou-se o meio por adição do restante dos solventes: xileno e acetato de etilglicol à temperatura ambiente.

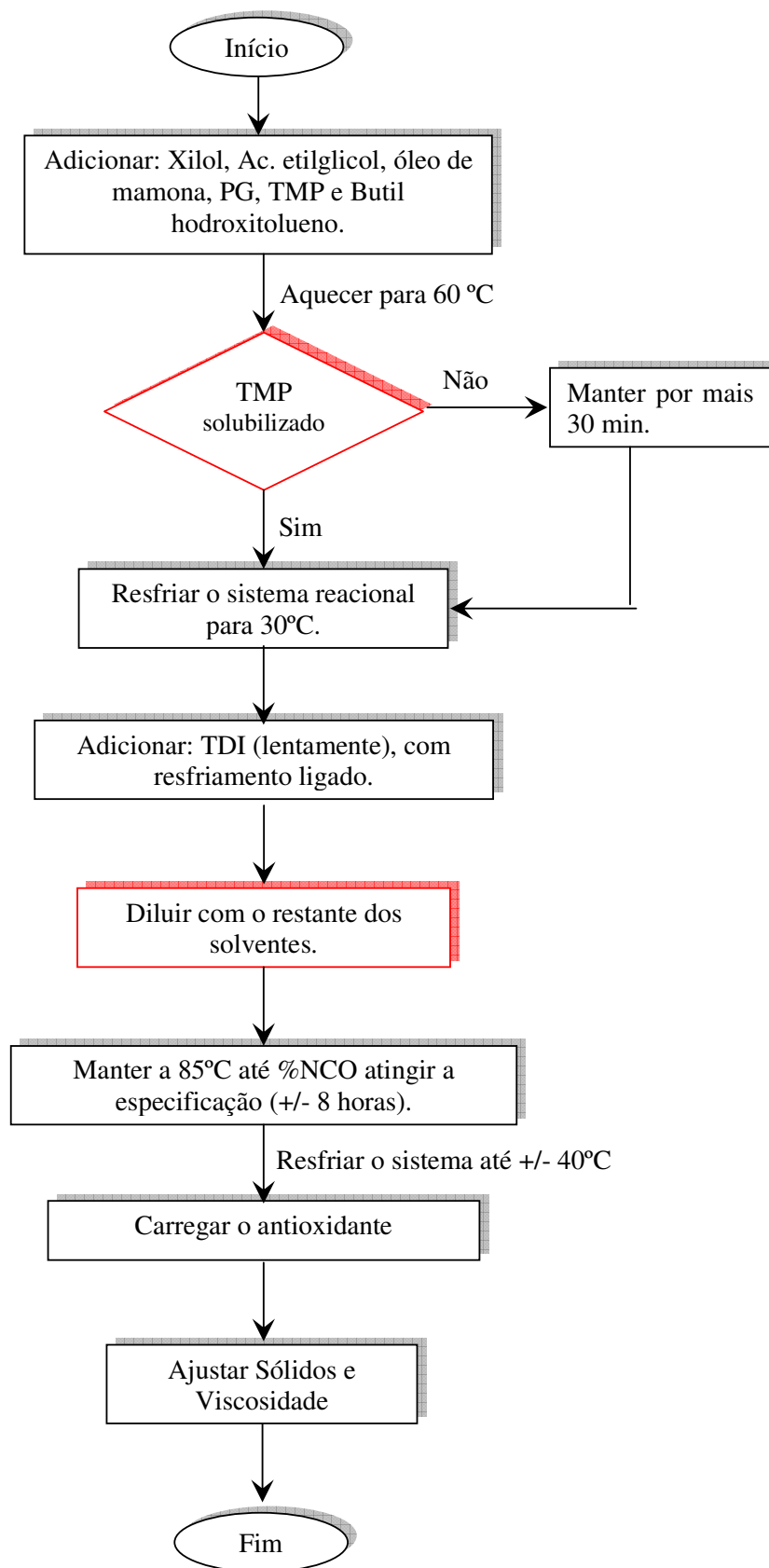
A descrição do procedimento de diluição descrito anteriormente, foi feito para a resina R2. Para a resina R1 a diluição foi feita logo após a adição do TDI. No caso da resina R3 a diferença está no isocianato, sendo utilizado o HDI.

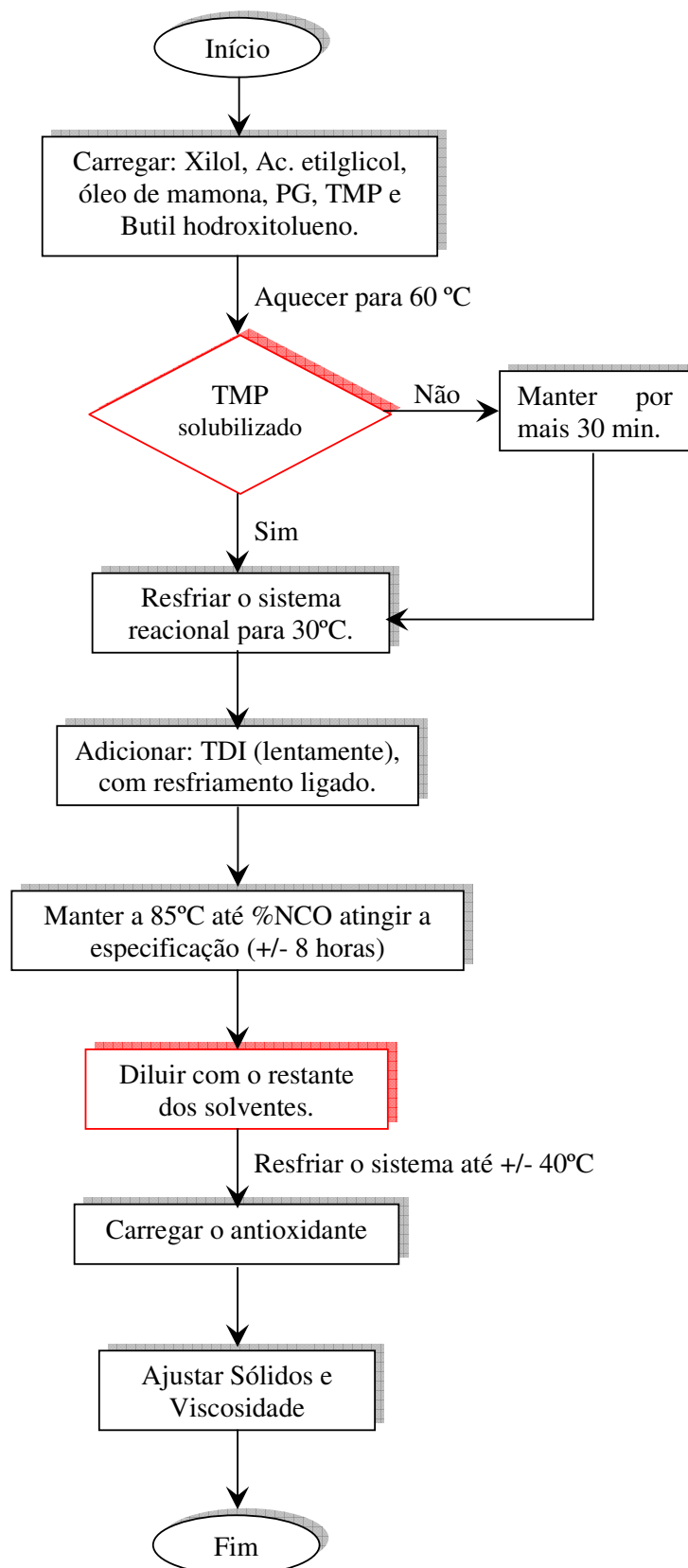
Depois da diluição, colocou-se um selo de $N_2(g)$ no frasco do polímero para assegurar uma atmosfera inerte durante a estocagem. Imediatamente após a síntese, foi feita a dosagem do índice (%) de NCO livre na resina (ASTM D 2572).

A Tabela 12 apresenta classificação das resinas monocomponente sintetizadas.

Tabela 12 – Descrição das amostras de resinas monocomponente.

Referência	Descrição das amostras
R 1	Resina PU aromática (TDI) monocomponente, sintetizada pelo primeiro processo.
R 2	Resina PU aromática (TDI) monocomponente, sintetizada pelo segundo processo.
R 3	Resina PU alifática (HDI) monocomponente, sintetizada pelo primeiro processo.

**Figura 30** – Diagrama esquemático de síntese da resina R1.

**Figura 31** – Diagrama esquemático de síntese da resina R2.

4.4.2 Procedimento para a síntese da resina bicomponente PU.

O sistema bicomponente consiste na mistura de dois componentes, componente **A** (MP1) mistura de polióis e o componente **B** (RB1) pré-polímero com uma porcentagem de isocianato livre maior que a encontrada na resina monocomponente. Os reagentes utilizados foram os mesmo da resina monocomponente. O componente **A** era composto por: óleo de mamona, propilenoglicol, trimetilolpropano, butil hidroxitolueno, xilol, acetato de etilglicol e octoato de estanho. O componente **B** foi sintetizado segundo o mesmo procedimento de síntese para resina R1, formando um pré-polímero com uma porcentagem maior de NCO livre que na resina R1.

A Tabela 13 apresenta a classificação utilizada na identificação dos componentes do poliuretano bicomponente sintetizado.

Tabela 13 – Descrição das amostras utilizadas para a formação da resina bicomponente.

Referência	Descrição das amostras
MP 1	Mistura de polióis utilizada na formação do poliuretano (Componente A)
RB 1	Resina bicomponente aromática (TDI) sintetizada pelo primeiro processo. (Componente B)
PB 3	Poliuretano bicomponente - moldado

A amostra PB3 foi formada pela reação entre os componentes A e B, obtendo no final o poliuretano bicomponente que foi moldado e utilizado como matriz neste trabalho.

4.4.3 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em um grama de amostra. A quantificação é feita por titulação direta da amostra em meio aquoso ou alcoólico com uma solução de alcoólica de KOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e com indicador fenolftaleína. As análises foram baseadas nas normas ASTM D 1639 utilizada para a resina e a D 1980 indicada para as matérias primas usadas nas sínteses.

Para a realização da análise pesou-se 1,0 g de amostra e dissolveu-se em 50 mL de água ou um solvente inerte para a amostra. Após a dissolução, a amostra foi titulada com

uma solução padronizada de KOH 0,1 mol.L⁻¹ ou 0,5 mol.L⁻¹ em etanol, dependendo da amostra e da norma utilizada, utilizando fenolftaleína como indicador do ponto de viragem. As análises foram feitas em triplicata para cada amostra.

O índice de acidez é dado pela seguinte equação 9, para a norma ASTM D 1980:

$$I_{Ac} = 56,1 * N \frac{V}{M} \quad (9)$$

sendo:

V = Volume da solução de KOH alcoólico gasto na titulação (mL);

N = Concentração de KOH alcoólico (mg.L⁻¹);

M = massa da amostra equivalente ao teor de sólidos (g).

O índice de acidez para a norma ASTM D 1639 é dado pela equação 10:

$$I_{Ac} = \frac{V * K}{S * N} \quad (10)$$

sendo:

V = Volume da solução de KOH alcoólico gasto na titulação (mL);

K = Concentração de KOH alcoólico (mg.L⁻¹);

S = Massa da amostra equivalente ao teor de sólidos (g);

N = Fração decimal dos componentes não voláteis presente nas amostras.

Materiais:

- ✓ Erlenmeyer de 250 mL;
- ✓ Bureta graduada de 50 mL;
- ✓ Agitador magnético;
- ✓ Balança analítica.

Reagentes:

- ✓ Etanol P.A.;
- ✓ Solução de hidróxido de potássio 0,1 mol.L⁻¹ e 0,05 mol.L⁻¹ em etanol;
- ✓ Solução de fenolftaleína 10g.L⁻¹ em etanol.

4.4.4 Índice de Hidroxila (OH)

A determinação do índice de hidroxila foi baseada na norma ASTM D 1957. Em dois erlenmeyers de 250 mL, pesou-se uma massa de amostra de acordo com a possível quantidade de hidroxila exemplificada na norma. Adicionou-se exatamente 5,0 mL de uma solução de piridina e anidrido acético na proporção 3:1, e iniciou-se o refluxo por uma hora, aproximadamente, mantendo-se a amostra em banho-maria na temperatura de aproximadamente 90 °C.

Após o refluxo, esperou-se resfriar e adicionou-se 10 mL de água pela parte superior do condensador. Se ocorresse uma leve turvação, adicionava-se um pouco mais de piridina, se não ocorresse agitava-se a solução e continuava o refluxo por mais 10 minutos nas mesmas condições.

Após o segundo refluxo esperou-se resfriar o sistema, adicionou-se pelo condensador 25,0 mL de álcool n-butílico e então titulou-se a solução com KOH alcoólico 0,5 mol.L⁻¹, utilizando-se como indicador fenolftaleína para se obter o ponto final. As análises foram feitas em duplicata.

É necessário observar as mesmas condições estabelecidas para uma amostra em branco. Para calcular o índice de hidroxila usa-se a equação 11:

$$I_{OH} = \frac{V_B + \left(\frac{m_{am} * V_{IAC}}{m_{IAC}} \right) - V_{KOH}}{m_{am}} * 56,1 \quad (11)$$

sendo:

V_B = Volume da solução padrão de KOH alcoólica gasto com a amostra em BRANCO (mL);

V_{KOH} = Volume da solução padrão de KOH alcoólica gasto com a amostra (mL);

V_{IAC} = Volume da solução padrão de KOH alcoólica gasto na determinação do índice de acidez (mL);

m_{am} = Massa de amostra (g);

m_{IAC} = Massa de amostra em gramas utilizadas na determinação do índice de acidez da amostra (g).

Materiais:

- ✓ 3 erlenmeyers com boca de esmerilhada;
- ✓ 3 condensadores de refluxo;
- ✓ Bureta de 50 mL;
- ✓ Manta aquecedora;
- ✓ Agitador magnético;
- ✓ Balança analítica.

Reagentes:

- ✓ Etanol P.A.;
- ✓ Anidrido acético P.A.;
- ✓ Piridina P.A.;
- ✓ Hidróxido de potássio (solução 0,50 mol.L⁻¹ em etanol);
- ✓ Fenolftaleína (solução de 10 g.L⁻¹ em etanol);
- ✓ Álcool n-butílico.

4.4.5 Índice de Iodo

Uma propriedade característica dos compostos insaturados é sua capacidade de adicionar halogênios, hidrogênio, sulfocianogênio e sais de mercúrio em suas ligações. Esta propriedade torna possível determinar quantitativamente o grau de insaturação existente no composto.

Os métodos de halogenação em particular o índice de iodo são os mais utilizados na determinação total do conteúdo de insaturação existentes em compostos orgânicos de alto peso molecular.

O índice de iodo se baseia neste tipo de reação, onde o monocloreto de iodo conhecido também como reagente de Wij's foi adicionado as insaturações em condições adequadas, de modo a reagir estequiometricamente.

Para a realização da análise as amostras e os erlenmeyer foram completamente secos, seguindo o procedimento descrito na Norma ASTM D 1959 utilizada para caracterizar os reagentes utilizados nas sínteses das resinas estudadas neste trabalho. A quantificação foi feita titulando o excesso do reagente de Wij's, o qual foi convertido a triiodeto com uma solução de iodeto de potássio, e titulado com uma solução de tiosulfato de sódio (indicador amido). O resultado foi expresso em miligramas de iodo por 100 g de amostra.

A análise foi realizada pesando-se em um erlenmeyer de 250mL com uma quantidade de amostra que segue uma relação descrita na norma, para os poliois analisados foram pesados aproximadamente 0,3g e dissolvidos em 20 mL de tetracloreto de carbono. Em seguida adicionou-se 25 mL de solução de Wij's (iodo-cloro) agitou-se suavemente até a total dissolução e homogeneização da amostra. Após a mistura os erlenmeyers foram colocados em um lugar escuro por 1 h na temperatura de $25 \pm 5^\circ\text{C}$.

Terminado o tempo de reação, os frascos foram removidos, adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio (KI) 10% e 100 mL de água destilada. Titulou-se a mistura com a solução padronizada de tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, com agitação constante e vigorosa até a cor amarela ter quase desaparecido. Parou-se a titulação, adicionou-se 1 ou 2 mL da solução do indicador de amido e continuou a titulação até que a solução passasse de azul para incolor. É necessário observar as mesmas condições estabelecidas para uma amostra em branco. Para calcular o índice de iodo usa-se a equação 12:

$$I = \frac{[(B - V)N * 12,69]}{S} \quad (12)$$

sendo:

V = Volume da solução de tiossulfato de sódio gasto na titulação da amostra (mL);

B = Volume da solução de tiossulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL);

N = Concentração da solução de tiossulfato de sódio (mol.L^{-1});

S = massa da amostra (g).

Materiais:

- ✓ Erlenmeyer de 250 ou 500 mL com tampa;
- ✓ Bureta graduada de 50 mL;
- ✓ Pipetas volumétricas de 20 mL e 25 mL;
- ✓ Proveta de 100 mL.

Reagentes:

- ✓ Solução de iodeto de potássio 10%;
- ✓ Solução de amido (indicador);
- ✓ Solução de tiossulfato de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- ✓ Tetracloreto de carbono P.A.

4.4.6 Índice de NCO

O índice de isocianato (NCO) indica a porcentagem em massa de grupos isocianatos que estão disponíveis para reagir com o poliol, água e outros componentes. A análise foi baseada na norma ASTM D 2572.

Em um erlenmeyer de 250 mL pesou-se 5,0g do pré-polímero, mas essa quantidade pode variar de acordo com a porcentagem de isocianato livre presente na amostra. Dissolveu-se em 50mL de uma solução 1:1 de tolueno/ tetrahidrofurano. Adicionou-se, com o auxílio de uma pipeta 25 mL de uma solução de n-dibutilamina 0,1 N em tolueno e deixou agitando por 15 min.. Em seguida, adicionou-se 100 mL de isopropanol P. A. e titulou-se com uma solução padrão de ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹, utilizando azul de bromofenol como indicador do ponto de viragem. A análise foi feita em triplicata e seguiram-se as mesmas condições estabelecidas para a amostra em branco.

Os resultados foram calculados utilizando a expressão, descrita na equação 13:

$$\% NCO = \frac{[(B - V) * N * 0,0420]}{W} * 100 \quad (13)$$

sendo:

B = Volume da solução de ácido clorídrico gasto com a amostra em branco (mL);

V = Volume da solução de ácido clorídrico gasto com a amostra (mL);

N = Concentração exata da solução de ácido clorídrico;

W = Massa da amostra (g).

Materiais:

- ✓ Erlenmeyer de 250 mL;
- ✓ Bureta graduada de 50 mL;
- ✓ Pipeta volumétrica de 25 mL;
- ✓ Agitador magnético.

Reagentes:

- ✓ Tolueno;
- ✓ Tetrahidrofurano;
- ✓ Solução de n-dibutilamina (2,0 mol.L⁻¹ em tolueno);
- ✓ Isopropanol;

- ✓ Solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L-1;
- ✓ Solução de azul de bromofenol 1% em etanol.

4.4.7 Viscosidade

Para os ensaios de viscosidade, foram feitas medidas de variação da viscosidade em Copo Ford, seguindo a Norma ASTM D 1200-94.

Os ensaios de Copos FORD são usados para a medição do tempo de fluxo medido em segundos. Este procedimento é usado para uma classificação relativa. Os viscosímetros de fluxo contêm um volume definido de líquido que flui por meio de um orifício que varia de acordo com o material analisado. Há cinco orifícios para medir o fluxo no material, a escolha do orifício correto é por meio do controle do tempo. Para cada orifício há uma equação para determinar a viscosidade, apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 – Equações pra determinação da viscosidade pelo método de Copo Ford.

Orifícios	Equações
1	$V_1 = 0,49 (t-35,0)$
2	$V_2 = 1,44 (t-18,0)$
3	$V_3 = 2,31 (t-6,58)$
4	$V_4 = 3,85 (t-4,49)$
5	$V_5 = 12.1 (t - 2.00)$

(Fonte – ASTM D 1200-94).

A viscosidade foi determinada para todas as resinas sintetizadas e para a mistura de polióis produzidos neste trabalho.

4.5 Compósitos iniciais (1º Etapa)

Este trabalho foi dividido em duas etapas sendo os primeiros compósitos formados com diferentes estados de CB, úmida, seca e liofilizada, para analisar e escolher o melhor estado da fibra para otimizar a segunda etapa do trabalho.

Nesta primeira etapa os compósitos foram formados com duas resinas monocomponente (R1 e R2), que se diferenciam pela porcentagem de NCO livre e pelo processo de síntese. A composição desses compósitos foi de 80% de fibra e 20% de resina, eles foram preparados por imersão à resina PU, uma vez por amostra. As amostras preparadas foram curadas com a umidade do ar e a classificação adotada está descrito na Tabela 15.

Tabela 15 – Descrição das amostras dos compósitos formados com as resinas monocomponente.

Referência	Descrição das amostras
A 1	Celulose úmida em pedaço mais resina 1
A 2	Celulose úmida triturada mais resina 1
A 3	Celulose Seca em pedaço mais resina 1
A 4	Celulose Liofilizada mais resina 1
A 10	Celulose úmida em pedaço mais resina 2
A 11	Celulose úmida triturada mais resina 2
A 12	Celulose Seca em pedaço mais resina 2
A 13	Celulose Liofilizada mais resina 2

A partir dos resultados obtidos com estes compósitos foram desenvolvidos os compósitos da segunda etapa.

4.6 Compósitos formados na 2ª etapa do trabalho

4.6.1 Procedimento para a formação dos compósitos com a fibra úmida

A fibra úmida (C1) apresentou bons resultados na primeira etapa e foi utilizada nesta segunda etapa do trabalho.

Para utilizar a fibra úmida (C1) como reforço na matriz PU, foi necessário desenvolver um processo de troca de solvente já descrito anteriormente (seção 4.3.1), pois essa fibra apresenta uma grande quantidade de água que impossibilita sua utilização direta na moldagem. Por isso o principal objetivo foi deixar a fibra mais resistente, interagindo-a com a resina antes da moldagem e depois utilizá-la como reforço em forma de tiras, fios, triturada ou mantas.

A proporção de resina foi baseada na massa da membrana (C7) obtida no final do processo de lavagem, as proporções analisadas foram: 1:2 e 1:1 de resina. Para observar o comportamento da fibra em diferentes resinas utilizou-se a resina monocomponente (R1) e a bicomponente (RB1).

A classificação adotada para os compósitos formados após esse procedimento está descrito na Tabela 16.

Tabela 16 – Descrição dos compósitos com a fibra úmida.

Referência	Descrição
A 60	Compósito com a fibra C7 ¹³ e Resina RB1 (1:2)
A 61	Compósito com a fibra C7 e Resina R1 (1:2)
A62	Compósito com a fibra C7 e Resina RB1 (1:1)
A63	Compósito com a fibra C7 e Resina R1 (1:1)

A fibra úmida é capaz de incorporar uma grande quantidade de resina, neste trabalho optou-se por estudar estas duas proporções, sendo este um estudo inicial.

4.6.2 Compósitos e Poliuretano moldados

4.6.2.1 Procedimento para a moldagem do poliuretano

O poliuretano (PU) foi formado com a mistura dos polióis (MP1 – Componente A) com o pré-polímero (RB1 – componente B) mais a adição do catalisador, octoato de estanho na proporção de 0,05% do componente A. O componente B antes de ser utilizado ficava sob vácuo por 30 min para retirar a maior quantidade de solvente presente no pré-polímero. Após a mistura com o componente A e o catalisador, fazia-se vácuo novamente (5 min) para diminuir o máximo a formação de bolha no PU final.

O molde (Figura 32) foi revestido com cera de carnaúba (desmoldante) e mantido a 40°C para a adição da mistura preparada. Após verter a mistura no molde, esperou-se 20min para fechá-lo, pois esse tempo foi necessário para que o material chegasse ao ponto de gel. Com o molde fechado, iniciou-se a programação de moldagem e compressão. A

¹³ Fibra C7 corresponde a fibra úmida que passou pelo processo de troca de solvente.

programação adotada para a moldagem do poliuretano (PB3) está apresentada na Tabela 17. A Figura 33 ilustra a prensa utilizada na moldagem da matriz (PB3) e dos compósitos.



Figura 32 – Ilustração do molde utilizado na moldagem do poliuretano e dos compósitos.

Tabela 17 – Programação adotada para a moldagem e compressão do PU.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Compressão (ton)
25	10	0
40	20	0
40	10	0,05 (tampa)
45	5	2
50	5	4
55	5	6
60	5	6
65	5	6
70	355	6

A programação descrita anteriormente foi desenvolvida para este trabalho, pois não foi encontrado nenhum trabalho anterior com equivalência para a matriz utilizada. O desenvolvimento da metodologia baseou-se na moldagem da matriz sem o reforço, pois ela era o material mais sensível para ser moldado.



Figura 33 – Ilustração da prensa utilizada na moldagem do poliuretano e dos compósitos.

O processo completo para a formação do PU durou 6 h, após esse período deixou-se o molde resfriar até temperatura ambiente para desmoldar o PU.

4.6.2.2 Procedimento para a moldagem dos compósitos com a fibra seca

As fibras secas também apresentaram bons resultados na primeira etapa, sendo utilizada como reforço nos compósitos dessa etapa na forma contínua e descontínua.

Os compósitos formados tinham em sua composição 10% de fibra e 90% da matriz de poliuretano bicomponente. Utilizou-se a fibra seca (C5), em tiras de 1,5 cm de largura e 20 cm de comprimento e a fibra triturada (C6) em moinho de facas.

As fibras trituradas de CB (C6) foram misturadas ao componente A em um béquer e permaneceu em contato por 24h antes do início da moldagem. O componente B passava pelo mesmo procedimento descrito anteriormente para a formação do PU e posteriormente era adicionado o catalisador e misturado à fibra que já se encontrava misturada com o polioliol (componente A). Misturava-se manualmente por aproximadamente 10 min para ajudar na reação entre a fibra, o polioliol e o pré-polímero (RB1), após esse tempo verteu-se a mistura no molde previamente aquecido a 40°C.

Para chegar ao ponto de gel esperou-se por 1h o molde aberto e fechou-o em seguida e iniciou o processo de moldagem e compressão como descrito anteriormente na Tabela 17. O mesmo procedimento foi adotado para a fibra contínua (C5).

A Tabela 18 descreve a classificação dos compósitos moldados.

Tabela 18 – Descrição dos compósitos moldados.

Referência	Descrição
CP1	Compósito C5/PB3 - fibra contínua sem aquecimento
CP2	Compósito C5/PB3 - fibra contínua com aquecimento (170°C)
CP5	Compósito C6/PB3 - fibra descontínua com aquecimento (70°C)

4.7 Resistência química

Os ensaios de resistência química foram feitos somente para as amostras CP5 (compósito moldado) e PB3 (matriz PU moldada). As amostras permaneceram imersas em ácidos e bases em diferentes concentrações e solventes. A avaliação foi feita por meio da variação de massa de cada amostra em cada reagente analisado. Os tempos de exposição foram: 24h, 48h, 72h, 96h e 168h.

4.8 Técnicas de caracterização.

As descrições das técnicas a seguir foram utilizadas para a caracterização das amostras de celulose bacteriana, poliuretano e todos os compósitos obtidos nas duas etapas do trabalho.

4.8.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os dados de Difração de Raios-X (DRX) foram obtidos em um difratograma Siemens D5000 sob as seguintes condições experimentais: $2\theta = 4^\circ\text{-}70^\circ$, passo de 0.05/1s, e radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Essa análise tem como objetivo analisar a cristalinidade da celulose e dos compósitos formados, no caso do poliuretano ela foi realizadas para verificar se o material sintetizado era realmente não –cristalino.

4.8.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

As análises de IV foram feitas por meio de um espectrômetro com transformada de Fourier Shimadzu (FTIR – 8300), para as amostras de celulose bacteriana e para os

compósitos obtidos com acessório Gateway ATR. As condições utilizadas foram: % de Transmitância com acúmulo de 32 Varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} na faixa de absorção de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

As amostras de resina foram analisadas pelo mesmo espectroscópio, com pastilhas de KBr com o acompanhamento da reação entre o grupo NCO e a umidade, formando poliuréia. As condições utilizadas foram: % de Transmitância com acúmulo de 32 Varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} na faixa de absorção de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Para monitorar a reação de policondensação durante o processo de cura do filme aplicado nas pastilhas de KBr, seguiu as seguintes condições:

- ✓ Umidade relativa 35-50%;
- ✓ Temperatura entre $25,0 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e
- ✓ Espessura do filme de $25\mu\text{m}$.

4.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da fibra e dos compósitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico FEG-SEM JSM 6330F no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Sincrotron), usando uma tensão de 10 kV.

4.8.4 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

As análises termogravimétrica e térmica diferencial foram feitas no equipamento SDT Q-600 da TA Instruments, sob as seguintes condições:

- ✓ Massa da amostra $\sim 10\text{ mg}$;
- ✓ Faixa de aquecimento – $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- ✓ Razão de aquecimento – $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.;
- ✓ Atmosfera - Nitrogênio (vazão do gás = $100\text{ mL}.\text{min}^{-1}$),
- ✓ Cadinho de alumina.

O objetivo dessa análise é estudar a estabilidade térmica das amostras de fibra nos diferentes estados, das resinas sintetizadas e dos compósitos obtidos.

4.8.5 Análise Mecânica Dinâmica

A Análise Mecânica Dinâmica foram feitas com o objetivo de estudar as características viscoelásticas do compósito e matriz moldado, nas seguintes condições:

- ✓ Amplitude – 48 mm;
- ✓ Frequência – Fixa;
- ✓ Garra – Dual Cantilever;
- ✓ Formato da amostra – retangular;
- ✓ Dimensões da amostra – 60 x 5 x 4 mm;
- ✓ Faixa de aquecimento – -100 a 150 °C;
- ✓ Razão de aquecimento – 3°C.min⁻¹.

4.8.6 Ensaio de Tração

Para o compósito e a matriz moldados os ensaios de tração foram feitos em um equipamento de ensaios mecânicos Material Test System - MTS 810 (MTS System Corporation, Minneapolis, USA) e a análise dos dados realizados no programa Test Works do sistema Test Star II.

4.8.7 Ensaio de Fluência

Os ensaios de fluência foram baseados no modelo de Voigt (MURAYAMA, 1978) e feitos para os compósitos moldados e para a matriz , no equipamento DMA 2980 V 1.7B da TA Instruments, nas condições:

- ✓ Módulo – DMA Creep;
- ✓ Garra – Dual Cantilever;
- ✓ Formato da amostra – retangular;
- ✓ Dimensões da amostra – 60 x 5 x 4 mm;
- ✓ Carga: 1MPa e 3MPa;
- ✓ Ciclo de carga e recuperação de 20 min;
- ✓ Variação de temperatura de 30°C até 110°C.

5 Resultados e Discussões

5.1 Caracterização da fibra - celulose bacteriana (CB)

Os resultados apresentados a seguir se referem a todas as fibras de CB utilizadas nas duas etapas do trabalho.

A CB úmida não apresentou condições de ser analisada na maioria das técnicas, com exceção da análise termogravimétrica, devido a sua grande quantidade de água, portanto as técnicas se referem às CB secas e liofilizadas (C 3, C 4, C5, C6 e C7). A Figura 34 apresenta a foto dos tipos de celulose estudados nesse trabalho. Todas as amostras eram guardadas em dessecador após a secagem.

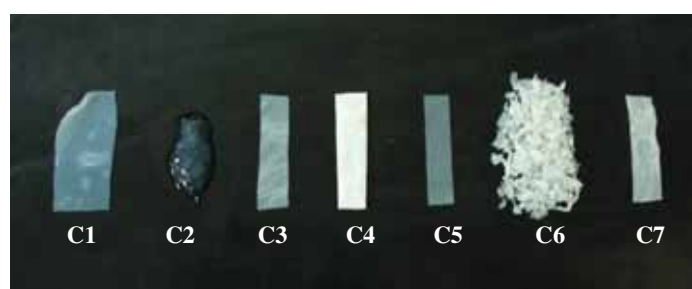


Figura 34 – Celulose bacteriana: **C1** – úmida em pedaço; **C2** – úmida triturada; **C3** – seca em estufa; **C4** – liofilizada; **C5** – seca pela empresa; **C6** – seca triturada e **C7** – com troca de solvente.

Na Tabela 19, encontra-se os resultados dos valores médios obtidos da caracterização das fibras de CB.

Tabela 19 – Resultado das análises da fibra de CB.

Análises	Teores %					
	C 1	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7
Umidade	99,0	7	17	1,5	10	97
Cinzas	-	1,8	-	0,8	0,8	1,0
α -Celulose	-	91,6	-	95,7	95,5	-

O teor de umidade das fibras foi determinado pelo método descrito na seção 4.3.1.1, porém para algumas amostras (C3, C4 e C5) esse método não apresentou bons

resultados, pois a quantidade de água presente era muito pequena. Portanto para essas amostras a porcentagem de umidade foi determinada por análise termogravimétrica.

As amostras C1 e C7 estão no seu estado natural, em que sua composição é praticamente quase 99% de água, que está relacionado com valores já apresentados em trabalhos anteriores (KLEMM *et al.*, 2001 e 2005). A amostra C7 contém além da água uma quantidade de solvente, pois ela passou por um processo de lavagem já descrito na seção 4.3.1 O processo de troca de solvente nas membranas úmidas de celulose já foi relatado em alguns trabalhos (KLEMM, 2006 e KRAMER *et al.*, 2006), porém o método com os solventes específicos utilizados neste trabalho não foi encontrado. Os solventes escolhidos para a realização da lavagem foi o álcool etílico, que forma um azeótropo com a água (DUBEY, *et al.*, 2002 e PANDEY, SAXENA, e DUBEY, 2005) diminuindo a porcentagem de água gradualmente. De acordo com Klemm e colaboradores (2006) a CB também apresenta boa afinidade com outras misturas de solventes orgânicos, devido a esse fato o acetato de etilglicol foi utilizado, pois ele também está presente na síntese da resina PU.

O teor de α -celulose foi determinado diretamente nas fibras de celulose, pois segundo a literatura essa fibra é livre de hemicelulose (polioses), lignina e outras impurezas (KLEMM, *et al.*, 2001 e BROWN JR, 1999). Os valores de α -celulose encontrados para as fibras se diferenciaram, pois a fibra seca pela empresa apresentou um teor de α -celulose maior que a fibra seca em laboratório. Essa diferença pode estar relacionada com impurezas presente na fibra úmida devido ao transporte e ao armazenamento.

A massa molar e o grau de polimerização foram determinados pelo método da viscosidade relativa e intrínseca da celulose descrito na seção 4.3.1.4. Foram analisadas somente as amostras C1 e C6, pois uma estava em pedaços e a outra triturada, e observou-se uma diferença entre os valores obtidos pelos cálculos, $149850 \text{ g.mol}^{-1}$ para a amostra C1 e $134363 \text{ g.mol}^{-1}$ para a C6. Consequentemente, o grau de polimerização (GP) também foi diferente 925 para C1 e 830 para C6, sendo este diferente do encontrada na literatura, que é superior a 8000 (KLEMM, *et al.*, 2005 e 2006). Portanto, o método deve ser revisto para a determinação do GP no caso da CB.

5.1.1 Difração de Raio-X (DRX)

A celulose bacteriana (CB) é um polímero semicristalino (WADA, SUGIYAMA e OKANO, 1993). A Figura 35 apresenta as duas fases cristalinas presentes na CB: fase I_{α} e I_{β} que correspondem às estruturas triclínica e monoclinica, respectivamente. Os picos comuns identificados estão aproximadamente em $2\theta = 14^{\circ}$, 17° e $22,5^{\circ}$. Os picos em $14,4^{\circ}$ e 17° correspondem às difrações dos planos triclínico (100) e monoclinico (110). O pico em $22,8^{\circ}$ representa aos planos triclínico (110) e monoclinico (200) (WADA, SUGIYAMA e OKANO, 1993).

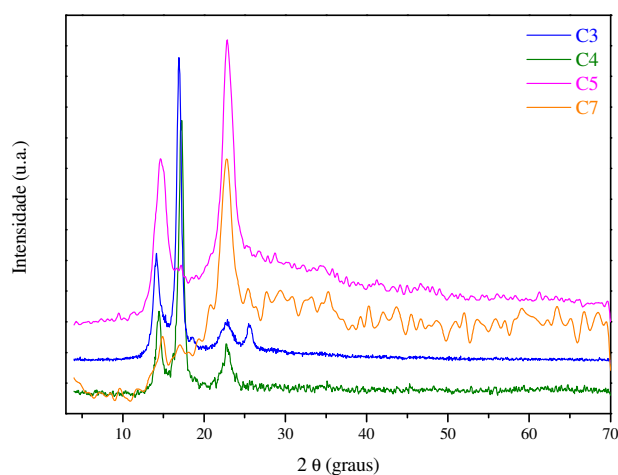


Figura 35 – Difratogramas de Raios X para as amostras de celulose bacteriana estudadas neste trabalho.

Observou-se que o processo de secagem causa uma diferença na organização das fases, ocorrendo um pequeno desvio. Esse comportamento já foi observado também em Manzani (2004). A amostra C5, seca na empresa, não apresentou mais o pico próximo a $2\theta = 17^{\circ}$. Já a amostra C7, apresentou os picos em $2\theta = 15^{\circ}$ e 17° com uma intensidade muito baixa, indicando que o processo de troca de solvente favorece uma mudança de fase, pois a porcentagem de cristalinidade permanece próxima com relação as outras amostras. Essa mudança de fase pode ocorrer provavelmente para a fase I_{β} que é a mais estável. (WADA, SUGIYAMA e OKANO, 1993 e MANZANI, 2004).

A cristalinidade foi determinada pela intensidade dos picos (Tabela 20) como descrito anteriormente. Os resultados mostraram que o processo de secagem influencia na cristalinidade, pois as amostras passaram por processos diferentes de secagem e a cristalinidade encontrada para cada uma foi diferente. O estudo sobre a influência da

temperatura, prensagem e secagem sobre as fibras de CB, pode ser encontrado em Manzani (2004).

Tabela 20 – Índice de cristalinidade das fibras de CB.

	C 3	C4	C5	C7
Cristalinidade (%)	85,8	80	40	71,1

A influencia da prensagem pode ser observada na amostra C5, que foi seca pela empresa e pelo processo utilizado na secagem, as membranas são prensadas com 20 ton e a cristalinidade é menor, esse comportamento também foi observado por Manzani (2004). O valor de cristalinidade encontrado para as fibras está de acordo com a literatura, que se refere a 65 a 80% de cristalinidade (KLEMM *et al.*, 2005 e HISANO, 2006).

5.1.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região Infravermelho (IV)

O estudo por espectroscopia vibracional de absorções na região do infravermelho da CB tem como objetivo analisar as vibrações moleculares e a identificação dos grupos funcionais na CB.

Os espectros IV das amostras foram obtidos pelo modo de Transmitância e Reflectância (modo ATR), pois as amostras não são transparentes no IV. Para amostras C3, que era translúcida, foi possível obter o espectro por transmissão, sendo utilizado como referência para identificação dos principais picos dos espectros obtidos por reflectância (Figura 36). No modo por reflectância as bandas características da celulose não estão tão evidentes, dificultando a identificação dos grupos funcionais como pode ser visto na Figura 37.

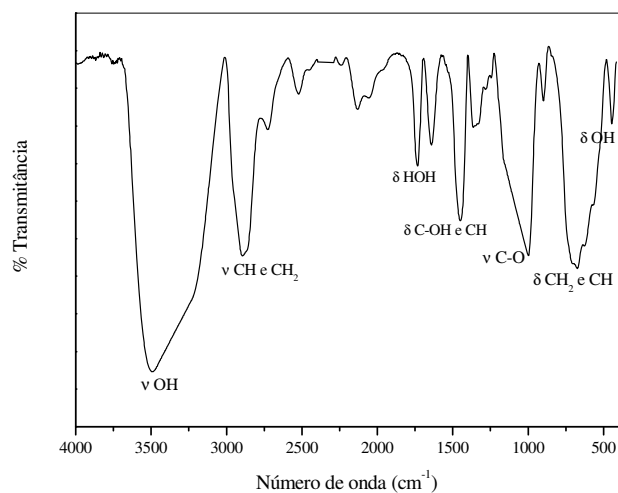


Figura 36 – Espectro IV das amostras de CB seca com a identificação dos principais grupos funcionais.

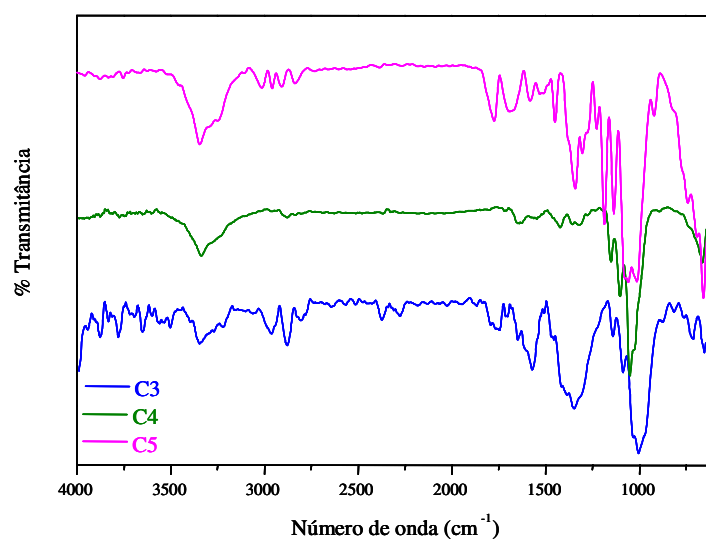


Figura 37 – Espectros IV das amostras de CB.

A Tabela 21 descreve as principais bandas da CB.

Tabela 21 – Frequências das vibrações características da CB.

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibração*
3500-3300	ν OH
3000-2870	ν CH e CH ₂ (COOH; CH ₂ OH)
1650	δ_s HOH
1420-1330	δ C-OH e CH
1200-1000	ν C-O (-C-O-H)
1150-1000	ν C-O (C-O-C)
900-700	δ_{ass} no plano de CH ₂ δ da ligação C-H
700-400	δ Fora do plano

δ = deformação angular; ν = estiramento; s = simétrica; ass = assimétrica.

(Fonte – ZHBANKOV, 1966 e ONDO, 1997).

Observou-se na Figura 36 algumas bandas que são atribuídas para a CB como: estiramento OH em 3346 cm⁻¹, estiramento CH e CH₂ em 2890 cm⁻¹, deformação simétrica HOH em 1650 cm⁻¹, deformação C-OH e CH em 1426 cm⁻¹, estiramento CO em 1050 cm⁻¹ e deformação fora do plano em 668 cm⁻¹.

A contribuição da banda OH próximo a 3300cm⁻¹ para as amostras pode estar relacionada à estrutura da fibra e também a presença de água que pode estar adsorvida, como será comentado na análise termogravimétrica.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da morfologia para as aplicações de fibras é muito importante, sendo possível observar as fibras em seu real tamanho, sua organização, sua direção preferencial e alguma falha na sua estrutura (SAWYER e GRUBB, 1996). Essas informações podem ser úteis para o estudo das propriedades mecânicas das fibras e dos seus compósitos formados. A organização morfológica da CB é definida por fibras que são formadas pela junção das microfibrilas. As microfibrilas possuem dimensões entre 3 a 20 nm, dependendo da sua origem (KLEMM, *et.al*, 2005).

A análise morfológica da CB foi estudada por MEV e mostra que as fibras de CB têm um alto entrelaçamento sem direção preferencial. Nas Figuras 38 e 39 observam-se as

fibras da CB seca (C3-A, C4-B, C5-C e C7-D), que apresentam uma estrutura fibrilar, em que os poros estão compactados. Mesmo com uma ampliação de 6000x não foi possível visualizar os poros da amostra C3 e C5, e enquanto a CB liofilizada (C4-B) possui uma estrutura altamente porosa. A porosidade da amostra de CB já determinada por HISANO (2006) e mostrou que a porosidade da amostra de CB liofilizada tem maior porosidade que a fibra seca.

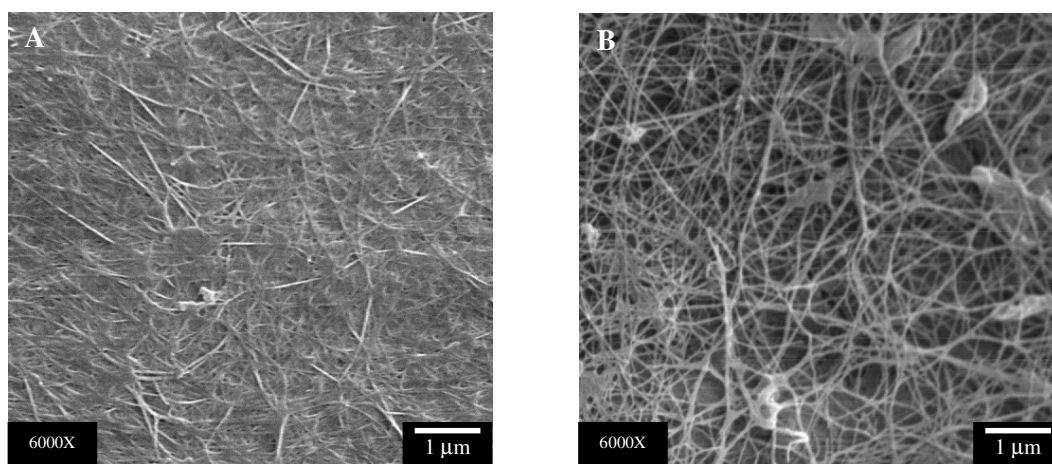


Figura 38 – Micrografia de CB **A:** C3 e **B:** C4.

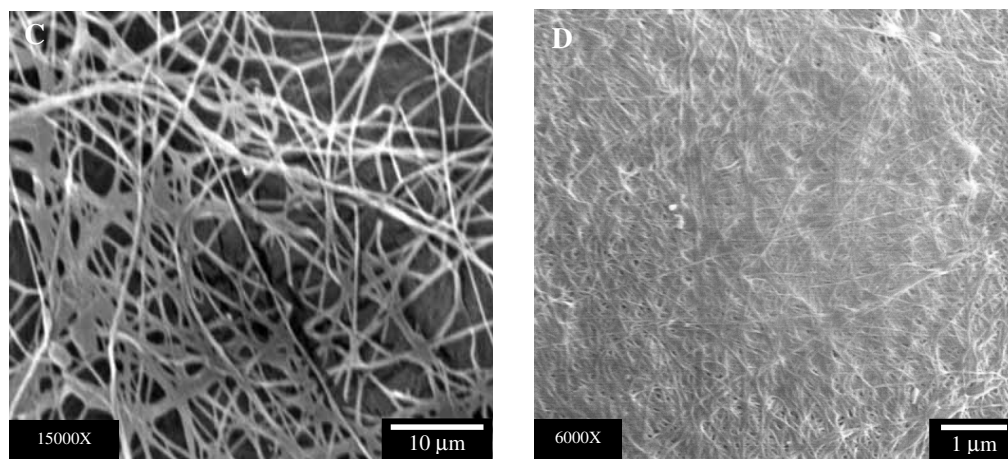


Figura 39 – Micrografia de CB **C:** C5 e **D:** C7.

Para efeito de comparação a Figura 40 apresenta algumas microscopias de outras fibras naturais como: celulose vegetal, sisal, bagaço de cana entre outras, e observa-se que o tamanho da fibra da CB é bem menor que o apresentado pelas outras fibras naturais.

Devido ao tamanho de suas fibras, alguns autores diferenciam essa celulose como nanocelulose. (KRAMER, *et al.* 2006; NAKAGAITO, IWAMOTO e YANO, 2005).

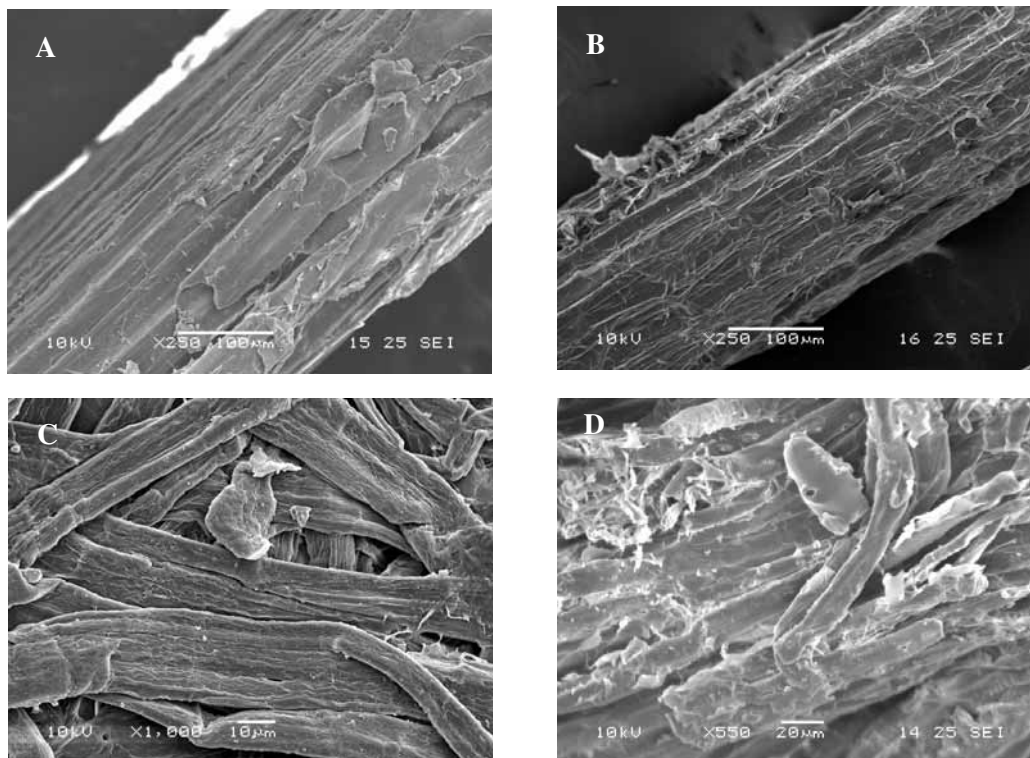


Figura 40 – Micrografia de outras fibras naturais: **A:** Bagaço de cana **B:** Sisal **C:** Celulose vegetal e **D:** manga.

Por meio das microscopias, observou-se que as fibrilas produzidas por *Acetobacter xylinum* da Empresa Fibrocel possui um tamanho menor que $1\mu\text{m}$ e sua organização têm maior entrelaçamento entre as fibras, sendo diferente das outras fibras apresentadas na Figura 40. Também se observa que a CB tem característica anisotrópica, pois não possui uma direção preferencial, como pode ser observado nas fibras de sisal e bagaço de cana. Essa característica é um fator relevante para as propriedades mecânicas da fibra.

5.1.4 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

O uso da termogravimetria na caracterização das fibras de celulose é muito utilizado (PRINCI *et al.*, 2005 e PICKER e HOAG, 2002). A celulose tem um caráter hifrofóbico, por isso Prince e colaboradores (2005) sugeriram que a água presente na estrutura da celulose pode interagir com as regiões cristalinas aumentando a distância intramolecular

entre essas regiões. Essas moléculas de água podem dar maior mobilidade as cadeias e permitir o aumento da concentração de água na fibra.

George e colaboradores (2005) fizeram um estudo sobre a estabilidade térmica das fibras de CB que passaram por um tratamento alcalino depois de produzida, sendo observado que as fibras que passavam por este tratamento apresentaram maior estabilidade térmica que a fibra sem tratamento. Pois o tratamento químico em altas temperaturas causa uma variação na cristalinidade e na orientação das fibras de celulose. As fibras utilizadas neste trabalho passam por uma lavagem, realizado pela empresa Fibrocel, com hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio, mas as fibras não passaram por um processo de aquecimento. Yamoto e colaboradores (1989) mostraram que ocorre a transformação da fase I α , que é predominante na celulose produzida por *Acetobacter xylinum*, para a fase I β , termicamente mais estável depois do tratamento hidrotérmico de cozimento.

A Figura 41 apresenta as curvas TG e DTA das fibras de CB estudada. Observa-se que a amostra C1 apresenta grande porcentagem de água na sua composição, aproximadamente 99% de água, segundo Klemm *et al.* (2001) essa porcentagem pode ser aproximadamente 100%, dependendo do meio de cultura utilizado. A curva DTA apresenta um evento endotérmico próximo a 135°C que corresponde à perda de água da fibra. E pela curva DTG (Figura 42) em aproximadamente 120°C ocorre a maior velocidade de perda de massa, que no caso corresponde a evaporação da água presente na fibra.

As outras amostras passaram por diferentes processos de secagem, mas todas apresentam uma boa estabilidade térmica média até 250°C. Portanto, até essa temperatura ocorre a perda de solvente, que no caso é a água para a maioria das amostras com exceção a amostra C7 que além da água, pode ter álcool etílico e acetato de etilglicol, pois foi lavada com estes solventes. A perda de massa para as amostras é aproximadamente 7% para C3, 17% C4, 2% C5, 13% C6 e 10% C7. Apesar das amostras estarem secas a água permanece adsorvida na sua estrutura devido ao seu caráter hidrofílico.

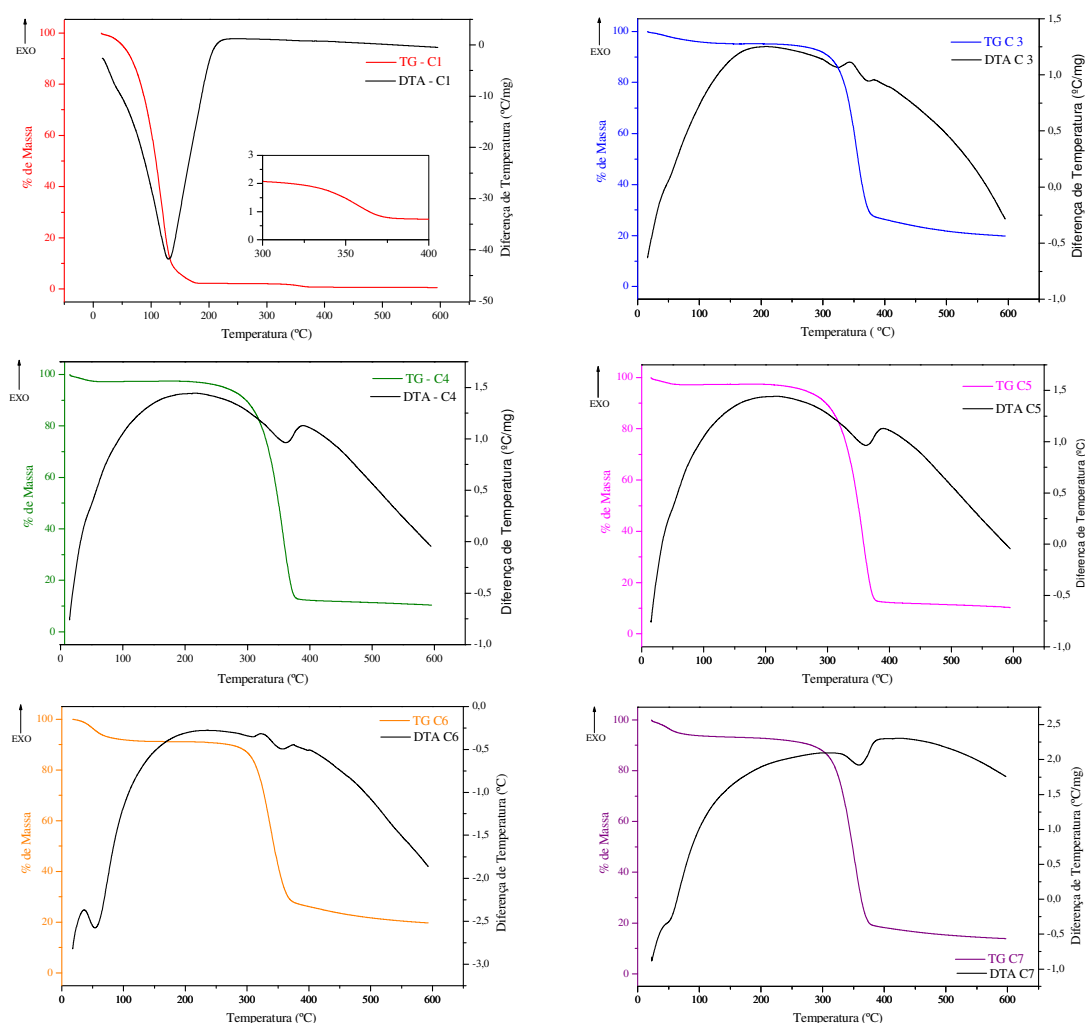


Figura 41 – Curvas TG e DTA das amostras de CB estudadas neste trabalho.

A estabilidade térmica de CB encontrada na literatura foi de 150°C (GEORGE *et al.*, 2005), para as membranas que não passavam por um tratamento, e 275°C para as membranas que passavam por um tratamento térmico. Portanto, a fibra de CB estudada não passou por um tratamento semelhante e apresentou uma estabilidade térmica (250°C) próxima à temperatura das membranas que passaram por esse tratamento.

A Figura 42 apresenta as curvas DTG das amostras, em que o intervalo de maior velocidade de perda de massa está aproximadamente entre 340°C à 360°C. A amostra C1 é uma exceção, pois apresenta uma massa pequena nesse intervalo de temperatura, e as curvas DTG e DTA não conseguem sinalizar o evento. Para melhor visualização encontra-se uma ampliação da curva TG (Figura 41) para a amostra C1, a pequena porcentagem de aproximadamente 1% de fibra.

A Tabela 22 apresenta os intervalos de temperatura com a porcentagem de perda de massa observados para cada amostra.

Tabela 22 – Dados termogravimétricos das amostras de CB.

T (°C)	% de Perda de massa					
	C 1	C 3	C 4	C5	C6	C7
0 – 100	61,6	5,9	17	1,7	10,5	6,3
100 – 200	97,8	6,6	16,9	2,1	11,2	7,2
200 – 300	98	10	23,9	2,4	15,3	12,2
300 – 400	99,3	74,2	89,5	79,7	74,5	81,8
400 – 500	99,4	78,6	90,3	83,5	78,8	84,7
500 – 600	99,5	80,6	91,2	85	80,5	86,2
Resíduo	< 1	< 20	<10	<15	<20	<15

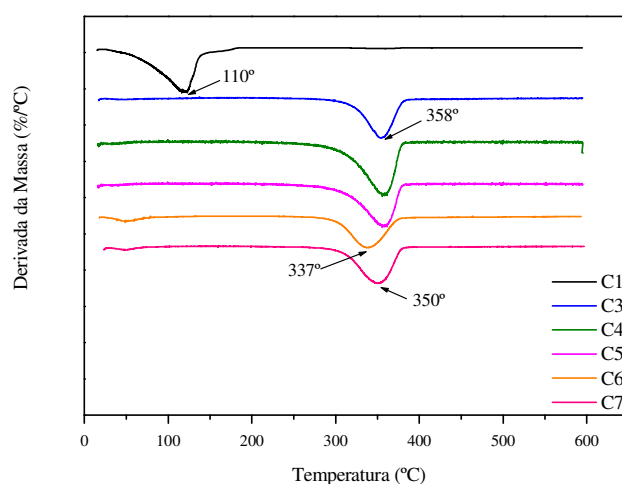


Figura 42 – Curvas DTG das amostras de CB.

Observou-se que as amostras de CB apresentaram resíduos superiores a 10%, isso pode ser explicado devido à atmosfera de nitrogênio utilizada para fazer as análises. Como a atmosfera de nitrogênio é inerte não ocorrerá a oxidação completa da matéria orgânica. Foi escolhida essa atmosfera devido a questões instrumentais disponíveis no momento. Mas para efeito de observação foi feito o teor de cinzas de cada amostra descrito anteriormente, e os resultados mostraram que os resíduos das amostras foram menores que 2%.

A amostra C1 tem menor resíduo, pois na sua composição tem praticamente quase 100% de água.

A temperatura de transição vítrea para a CB foi determinada em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa que também utilizaram a CB, com outros objetivos. Os valores encontrados para a CB sem modificação foi -23°C em DSC (MANZANI, 2004) e -16°C por TMA (BARUD *et al.*, 2007), que é uma técnica mais sensível que o DSC, em concordância com o valor encontrado na literatura (BARANOV; ANISIMOVA e KHRIPUNOV, 2002). Porém o valor da Tg na literatura para a celulose em geral abrange uma grande discussão, pois são encontrados valores desde -13°C até 13°C (GEORGE, *et al.*, 2005) para a CB sem tratamento e para celulose microcristalina, por exemplo, que possui uma alta porcentagem de celulose e cristalinidade como a CB, a Tg encontrada está em um intervalo entre 140°C a 180°C. Toda essa diferença está relacionada com as diversas fontes de celulose, com o método de secagem, o meio de cultura, tempo de cultivo, pois esses fatores influenciam a cristalinidade da celulose que é um fator relevante na determinação da Tg.

5.1.5 Ensaio de tração

Os materiais sólidos têm a capacidade de resistir ou transmitir tensões. A resposta desses materiais sob tensão está intimamente relacionada com a propriedade do material em se deformar elástica ou plasticamente (KRISHNAMACHARI, 1993). O material que apresenta comportamento elástico, segue a lei de Hooke. A relação entre tensão e deformação denomina-se Módulo de Elasticidade (E). O módulo de elasticidade pode variar com a temperatura e com a força total, sendo que o módulo diminui com o aumento da temperatura e a medida que há o aumento da força ocorre a deformação da sua organização molecular. A direção da fibra também influencia o valor do módulo (KRISHNAMACHARI, 1993). Como a CB não apresenta uma direção preferencial, apresentado pelas microscopias, os ensaios foram feitos com várias amostras de cada tipo de fibra estudada.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 23, em que é possível observar que o módulo de Young e a porcentagem de alongamento da fibra.

Tabela 23 – Dados obtidos pelo ensaio de tração das fibras de CB.

Amostras	Módulo de Young (GPa)	Alongamento (%)	Força (N)
C3	$1,60 \pm 0,01$	$2,4 \pm 0,25$	7,5
C4	$0,93 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,20$	1,5
C5	$1,84 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,25$	10,3
C7	$1,60 \pm 0,01$	$1,5 \pm 0,30$	9,0

O módulo de Young encontrado para cada fibra variou e observou-se que a fibra com maior módulo não apresentou uma relação com a cristalinidade encontrada pelo Raio X. As amostras C3 e C7 apresentaram uma cristalinidade maior que 70%, e seus módulos foram parecidos. Porém, foi diferente para a amostra C4, onde sua cristalinidade também foi alta, mas seu módulo não apresentou o mesmo comportamento das outras fibras analisadas. Deve-se lembrar que essa amostra foi liofilizada e sua estrutura fica menos compactada, sendo mais frágil ao ensaio de tração o que explicaria o valor obtido. Ao contrário da amostra C5 que não apresentou alta cristalinidade, mas seu módulo de Young foi um pouco maior em comparação com outras amostras.

5.2 Caracterização das resinas poliuretanas

Neste trabalho foram sintetizadas três resinas monocomponente de poliuretana, sendo a diferença o processo e o isocianato utilizado, como descrito na seção 4.4.1. Para a moldagem dos compósitos na segunda etapa, foi sintetizado uma resina bicomponente com isocianato aromático, sendo todas foram caracterizadas pelas mesmas técnicas.

As resinas monocomponentes aromáticas sintetizadas apresentaram uma boa estabilidade química e reológica e foram utilizadas na formação dos compósitos da primeira etapa do trabalho. O processo que apresentou melhores condições foi o adotado para a resina R1, pois ele diluiu a mistura reacional antes da adição do isocianato, apresentou uma melhor viscosidade para o uso da resina e uma melhor estabilidade química e reológica baseada no tempo de copo aberto. A resina monocomponente alifática sintetizada também pelo processo da resina R1, utilizou como isocianato alifático o HDI. Porém, ela não apresentou a mesma estabilidade química e reológica que as resinas sintetizadas com o isocianato aromático (TDI). Foi testado também outro isocianato alifático o HDB, mas foi obtido um material com as mesmas características do primeiro sintetizado. Algumas características observadas foram: maior transparência com relação ao

sintetizado com o isocianato aromático, baixa resistência, alta fragilidade, uma cura muito rápida não sendo estável após a síntese. A partir desses resultados, para a síntese de uma boa resina alifática seria necessário desenvolver uma nova metodologia, não sendo este o objetivo do trabalho. Pois não foi possível sintetizar seguindo o procedimento adotado por De Carlo (2002) que utilizou o isocianato aromático (TDI).

Para a formação dos compósitos na segunda etapa do trabalho, foi necessário desenvolver uma resina bicomponente (RB1), pois a monocomponente estudada na primeira etapa não apresentou condições adequadas para moldagem dos compósitos, devido principalmente a sua grande porcentagem de solvente. O processo adotado para a síntese da resina RB1 foi o primeiro processo descrito para a resina R1, pois ele proporcionou melhores condições de trabalho.

5.2.1 Caracterização analítica das matérias-primas e das resinas sintetizadas.

Os resultados das análises dos índices para as matérias-primas utilizadas nas sínteses das resinas e porcentagem de NCO livre estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Valores dos índices encontrados para as matérias-primas e para as resinas.

Amostras	Índice de Acidez (mg KOH/g de amostra)	Índice de Hidroxila (mg KOH/g de amostra)	Índice de Iodo (cg I ₂ /g)	Índice de NCO (%)
Óleo de Mamona	1,2	240,0	90,0	-
Propilenoglicol	1,3	694,9	88,0	-
Trimetilolpropano	5,6	720,8	0	-
Mistura de Polióis	3,0	456,8	130,0	-
Resina R 1	0,05	2,1	-	12
Resina R 2	0,04	3,3	-	5
Resina RB 1	0,03	1,5	-	20

Entre as resinas monocomponente R1 e R2, a resina R1 apresentou um valor mais alto para o índice de NCO, sua viscosidade foi menor e seu tempo de cura também foi maior comparado com a resina R2. A resina RB1 tem uma alta porcentagem de isocianato, porque ela é o componente (B) para a formação da resina bicomponente e o componente A seria a mistura de polióis (MP1) com um índice de hidroxila em torno de 456,8 mg de

KOH para 1g de amostra. O produto final formado pela mistura dos componentes A e B mais o catalisador (octoato de estanho) formou a amostra PB3, como essa amostra foi moldada sua caracterização foi feita por outras técnicas, mas seus precursores foram todos caracterizados.

As outras matérias-primas apresentaram valores coerentes com a ficha técnica enviada pelo fornecedor.

Para a determinação da viscosidade das resinas utilizou o método de Copo Ford (ASTM D 1200). A Tabela 25 apresenta as viscosidades obtidas para as resinas sintetizadas e para a mistura de polióis.

Tabela 25 – Viscosidade determinada por Copo Ford para as resinas sintetizadas.

Amostras	Viscosidade (mm ² /s).
Resina R1	70
Resina R2	167,5
Mistura de polióis (MP1)	1026
Resina RB 1	61,4

A resina R2 apresentou uma viscosidade maior comparado com R1 (167,5 mm²/s) o que pode ser um indicativo causado pela diferença do processo aplicado na síntese das duas resinas. A resina R2 passou por um processo longo de reação (8 horas) para depois receber a diluição, portanto pode ter formado cadeias maiores que a resina R1. A resina RB1 apresentou uma viscosidade próxima da R1, pois ambas possuem um índice de NCO livre maior e foram sintetizadas pelo mesmo processo. A mistura de polióis apresentou uma alta viscosidade, pois possui muitas hidroxilas livres formando ligações de hidrogênio entre elas.

5.2.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho (IV)

O estudo de IV foi realizado para observar o comportamento cinético da reação de polimerização com a umidade do ar, para os dois diferentes processos analisados, onde a diferença é a ordem da diluição durante a síntese. As condições adotadas para a análise de IV já foi descrita na seção 4.8.2. A Figura 43 apresenta o espectro de IV para a resina R1,

com o principal objetivo de identificar as bandas características das duas resinas PU, que servirá de referência para o acompanhamento da cura.

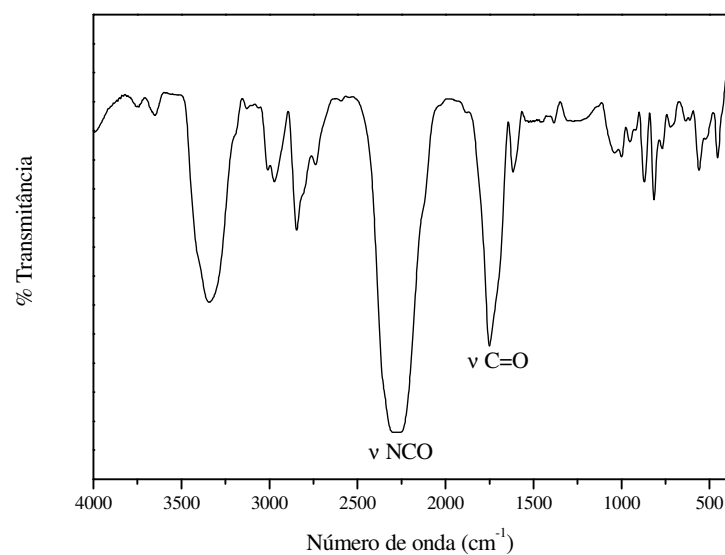


Figura 43 – Espectro IV da amostra R 1, no primeiro tempo estudado (0h).

A Tabela 26 apresenta a identificação das principais bandas das resinas PU.

Tabela 26 – Atribuições das principais bandas das resinas PU.

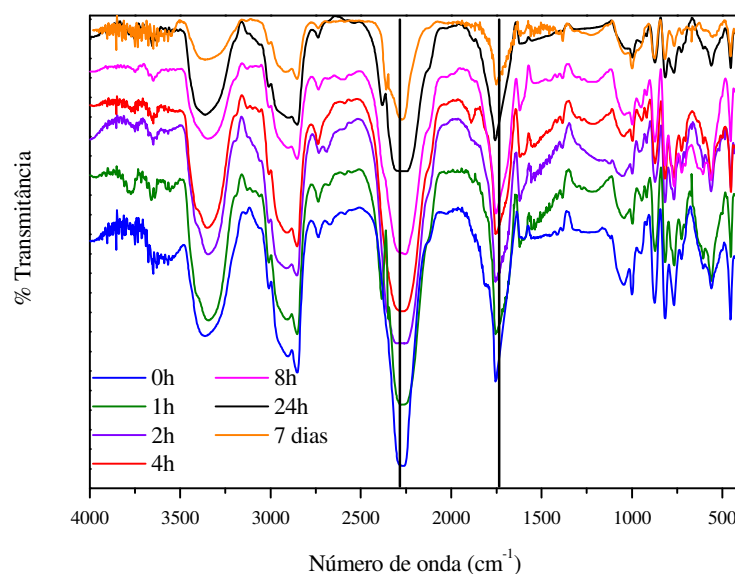
Número de onda (cm^{-1})	Atribuições*
3350-3300	ν N-H Amínico
3000-2950	ν_{ass} C-H e CH_2
2845	ν_s C-H (olefínico)
2274	ν_{ass} N=C=O isocianato
1740	ν_{ass} C=O carbonila
1619	ν_s C-C (Aromático)
1535	δ C-N + N-H (Isocianato)
1220	-C-O-C (Éster)
1060	-C-O-C (Éster)

δ = deformação angular; ν = estiramento; s = simétrica; ass = assimétrica.

(Fonte – De Carlo, 2002 e Chattopadhyay, 2006).

O acompanhamento da cura foi feito nos seguintes tempos: 0h, 1h, 2h, 4h, 8h, 24h e 7 dias. Esses tempos foram determinados, pois se observava que a partir de 8 h de cura a resina já não era mais sensível ao toque.

As Figuras 44 e 45 mostram as sobreposições dos espectros obtidos nos tempos analisados para a amostra R 1, R2, RB1 e PB3.

**Figura 44** – Espectros de IV sobrepostos, indicando a evolução do processo de estabilização ou cura pela umidade da resina R1.

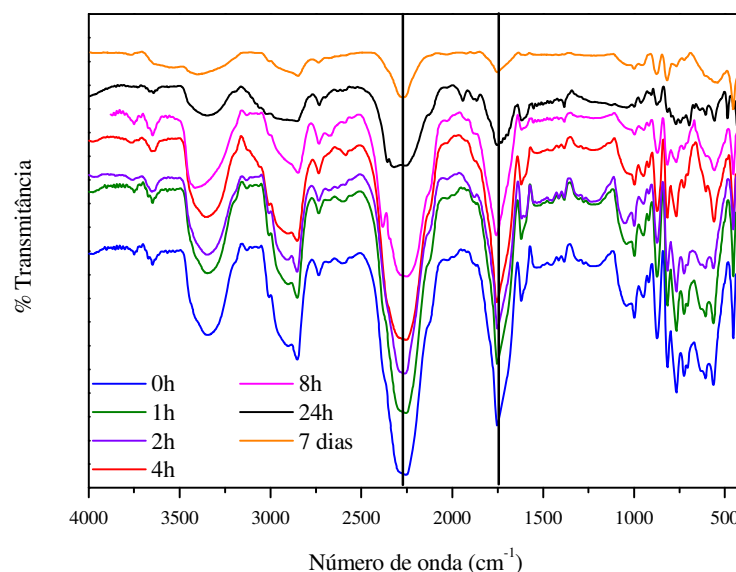


Figura 45 – Espectros de IV sobrepostos, indicando a evolução do processo de estabilização ou cura pela umidade da resina R2.

Os espectros obtidos do acompanhamento da cura para as amostras RB1 e PB3 não apresentaram bandas bem definidas. O motivo para esse comportamento é devido a banda de CO_2 próximo a 2300cm^{-1} que apresentou uma intensidade maior comparada com as outras bandas características da resina. Assim, para acompanhar a cura das resinas bicomponente deve-se adaptar um outro método, pois por meio das pastilhas de KBr não foi possível obter bons resultados.

Portanto, após o período de 7 dias de cura, as amostras R1 e R2 apresentavam ainda a banda do grupo NCO. Essa banda permanece porque ocorre a formação de uma camada de filme que com o tempo aumenta, dificultando assim o fluxo de umidade para o interior da resina, sobrando uma pequena quantidade de NCO residual (De CARLO, 2002). A resina R2 apresentou uma diminuição do pico de NCO do período de 0 às 24h menor que a resina R1. Essa característica pode ser devido a menor porcentagem de NCO livre presente na resina R2.

5.2.3 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

A termogravimetria é uma técnica útil para os estudos dos materiais, pois possibilita ver a variação de massa com a temperatura, como um processo global. Para materiais orgânicos a determinação das substâncias liberadas na decomposição é de difícil

identificação, principalmente em polímeros, uma alternativa é a utilização de equipamentos acoplados com outras técnicas como espectroscopia de massa ou infravermelho.

O modo como um polímero degrada sob influência da energia térmica, em atmosfera inerte, é determinado pela composição do material e pelos contaminantes presentes no material (TURI, 1981). A degradação térmica só irá ocorrer quando a energia térmica for suficiente para romper as ligações primárias. Os primeiros trabalhos nesse campo foram feitos por Madorky e Strauss¹⁴ (1959, apud PLÉPIS, 1991), que observaram dois modos diferentes de degradação:

- Alguns polímeros formam principalmente seus monômeros (Ex: polimetilmetacrilato, politetrafluoretileno);
- Alguns polímeros fornecem vários produtos de decomposição (Ex: polietileno, poliuretano).

Esses dois modos de degradação são chamados de despolimerização da cadeia e degradação aleatória, respectivamente. A despolimerização é a liberação sucessiva das unidades monômeras do final da cadeia, ou de uma ligação mais fraca. A degradação aleatória ocorre por ruptura de ligações em pontos aleatórios ao longo da cadeia, quando uma mistura dispersa de fragmentos que geralmente são maiores que a unidade monômera (TURI, 1981).

Entre esse dois tipos de degradação térmica o último é o mais comum, mas ambos podem ocorrer em conjunto ou separadamente. A despolimerização é um processo predominante em polímeros vinílicos, enquanto a degradação de polímeros de condensação ocorre por degradação da cadeia (VAN KREEVELEN¹⁵, 1972 apud PLÉPIS, 1991).

Estudos térmicos com resinas de poliuretano têm sido feito desde 1974 com Matsuda¹⁶ (Apud PLÉPIS, 1991), e com materiais análogos com David e Staley (1969). Neste trabalho, o objetivo da utilização dessa análise é verificar a estabilidade térmica das resinas sintetizadas, comparando-as entre si e depois com os compósitos.

Para o estudo da estabilidade térmica da resina, também foram analisados os polióis utilizados como reagentes de partida em todas as resinas sintetizadas. As curvas TG do

¹⁴ MADORSKY, S. L.; STRAUSS, S. J. **Res. Nation. Bur. Stand.**, 56, p. 223, 1959.

¹⁵ VAN KREEVELEN, D. W. **Properties of polymers**. Elsevier Pub., Holanda, 1972.

¹⁶ MATSUDA, H. J. **Polymer Sci.**, 12, 455-469, 1974.

óleo de mamona (OMA), trimetilolpropano (TMP) e propilenoglicol (PPG) estão na Figura 46.

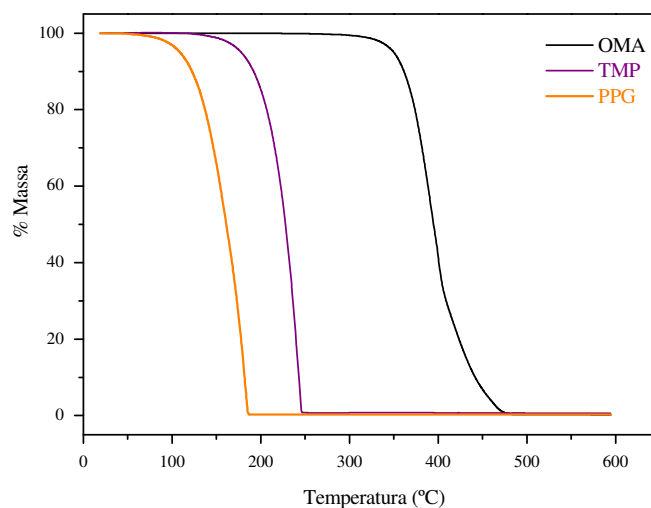


Figura 46 – Curvas TG dos polióis utilizados na síntese da resina: óleo de mamona (OMA), trimetilolpropano (TMP) e propilenoglicol (PPG).

Os polióis utilizados degradam-se em um único evento e praticamente não deixaram resíduos, os valores do pico da DTG de cada poliól estão descritos na Figura 47. Observa-se que o óleo de mamona degrada-se a uma temperatura maior que a dos outros polióis e a maior taxa de decomposição ocorre próximo a 394°C. O óleo de mamona é o poliól usado com melhor estabilidade térmica, sendo ele muito utilizado em síntese de PU (JAVNI, 2000 e SINGH, KAUSHIK e GUPTA, 2005).

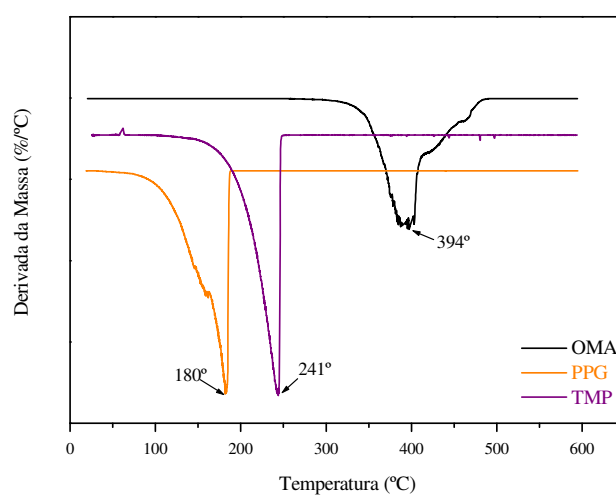


Figura 47 – Curvas DTG dos polióis utilizados na síntese da resina.

As curvas DTA estão apresentadas na Figura 48, observa-se que somente o TMP apresenta um evento endotérmico próximo a 63°C que corresponde a fusão do poliol, pois nessa temperatura não ocorre perda de massa e próximo a 245°C ocorre um segundo evento endotérmico que corresponderia a decomposição do poliol. Para a amostra de PPG a curva DTA apresenta somente um evento endotérmico, que ocorre próximo a 184°C acompanhado pela perda de massa nessa temperatura (Figura 46).

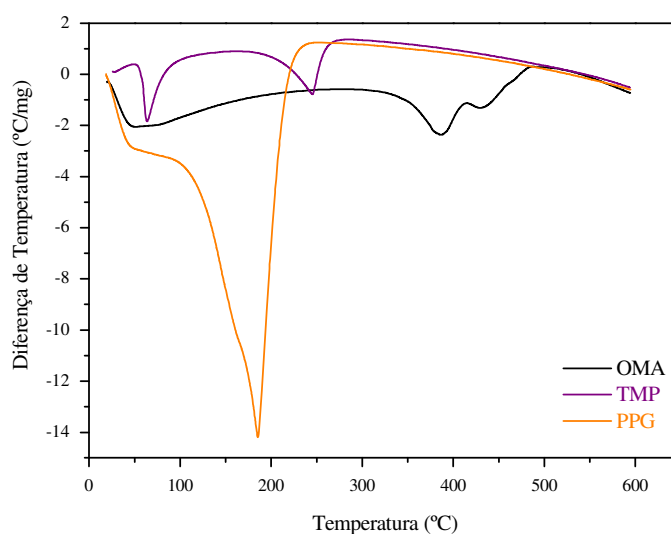


Figura 48 – Curvas DTA dos polióis utilizados na síntese da resina.

A curva DTA para o OMA apresenta dois eventos endotérmicos um seguido do outro próximo um a 380° e o outro a 430°C, em ambas as temperaturas a decomposição já se iniciou, como pode ser visto pela curva TG, portanto esses eventos corresponderiam a decomposição do OMA.

A Figura 49 apresenta as curvas de TG para as amostras R1, R2, RB1 e PB3. As amostras apresentaram uma estabilidade térmica até aproximadamente 210°C com uma perda de solventes de 5% em média, enquanto a amostra R1 apresenta 10,7% de perda.

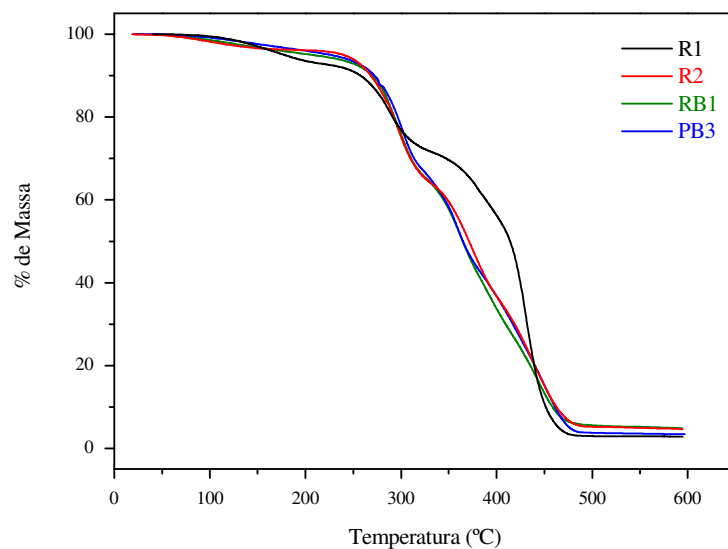


Figura 49 – Curvas TG das amostras R1, R2, RB1 e PB3.

A decomposição das amostras ocorreu em três etapas, não muito visíveis pela curva TG, mas pela DTG é possível observar melhor (Figura 50). A decomposição inicia-se próximo a 220°C, com uma perda de massa média de 26,5% para as amostras. As outras duas etapas de perda de massa variam para cada amostra, sendo a última etapa que ocorre a maior perda de massa em média 42%. A amostra R1 não apresenta três etapas de decomposição como as outras amostras e sua última perda de massa foi maior (66,5%).

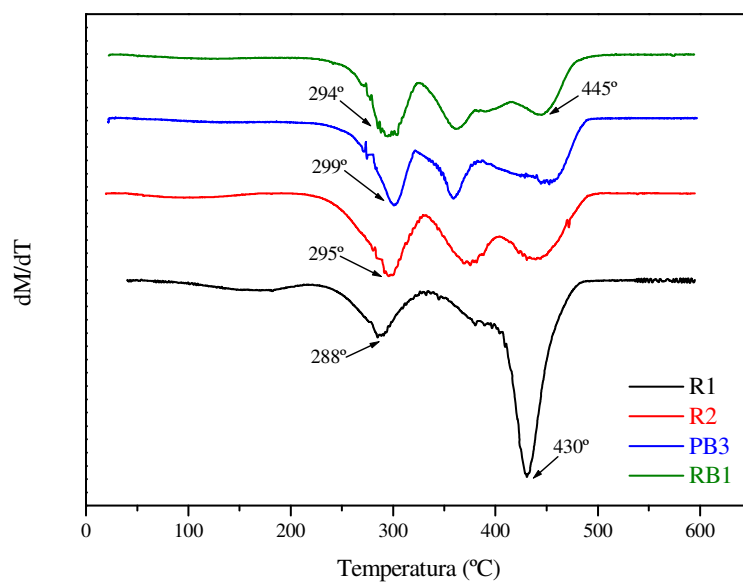


Figura 50 – Curvas DTG das amostras R1, R2, RB1 e PB3.

A curva DTG apresenta a temperatura de maior velocidade de decomposição para a primeira etapa por volta de 294°C para as amostras R2, RB1 e PB3, enquanto para a R1 ocorre um pouco antes em 288°C. A segunda etapa tem um comportamento diferente para cada amostra, mas para as amostras R2, RB1 e PB3 a temperatura de maior velocidade de decomposição ocorre próxima a 365°C e a terceira próxima a 430°C para o PU monocomponente e 445°C para o PU bicomponente, essa diferença no final da decomposição pode estar relacionada com a maior porcentagem de NCO livre na resina.

De acordo com trabalhos de caracterização térmica para materiais análogos (DAVID e STALEY, 1969, e JAVNI, 2000), entre 250 a 320 °C ocorre a decomposição do poliuretano em isocianato e álcool, de acordo com a reação apresentada na Figura 51.

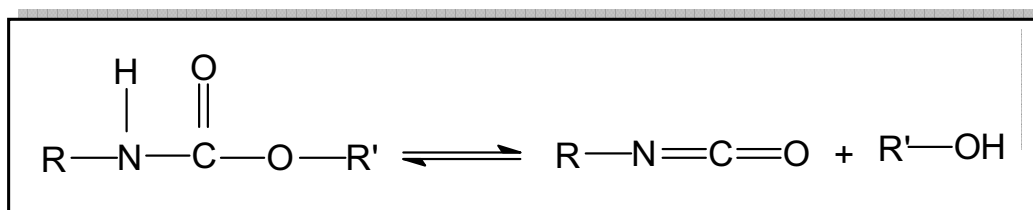


Figura 51 – Reação sugerida por David e Staley (1979) e Javni (2000) para a reação de decomposição da resina.

De acordo com De Carlo (2002) e Javni (2000), a decomposição de PU ocorre em mais duas etapas com a formação de uma amina primária, gás carbônico e olefina, e segue-se a formação de amina secundária e gás carbônico (Figura 52).

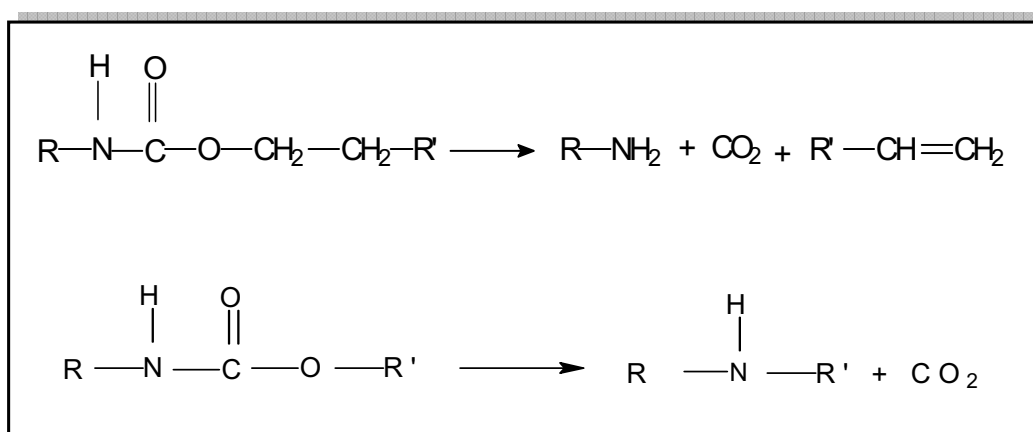


Figura 52 – Reações possíveis na decomposição da resina (De CARLO, 2002 e JAVNI, 2000).

O mecanismo mais provável de degradação das resinas investigadas no presente trabalho segue a sequência de reações apresentadas nas Figuras 51 e 52. Provavelmente a amostra R1 não apresentou o mesmo caminho descrito anteriormente, pois pela curva DTG (Figura 50) observou-se que a amostra R1 praticamente não apresenta o segundo evento próximo a 365°C, porém o terceiro evento apresentou uma área maior.

A Tabela 27 resume as temperaturas e as porcentagens de perda de massa para as amostras. Observa-se que a quantidade de resíduo que permanece para essas amostras é menor quando comparado com a celulose. A celulose apresenta uma melhor estabilidade térmica aproximadamente até 290°C.

Tabela 27 – Dados termogravimétricos das amostras sintetizadas.

T (°C)	% de Perda de massa			
	R1	R2	RB1	PB3
0 – 100	5,1	0,4	0	0,9
100 – 200	10,7	3,0	2,6	4,0
200 – 300	26,8	22,6	22,4	21,7
300 – 400	46,6	60,9	65,9	63,3
400 – 500	97,2	93,2	94,3	96,3
500 – 600	97,3	96,8	95,1	96,6
Resíduo	< 3	< 4	< 5	< 4

A Figura 53 apresenta as curvas DTA para todas as amostras e observa-se que o primeiro evento endotérmico aparece para todas as amostras.

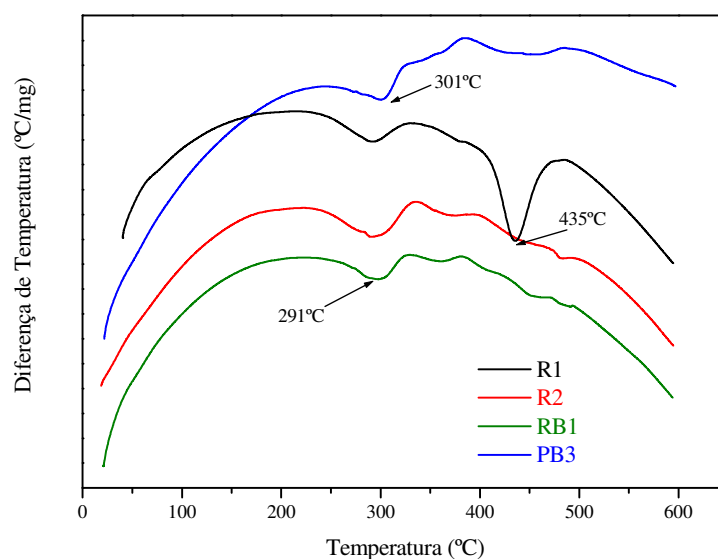


Figura 53 – Curvas de DTA das amostras R1, R2, RB1 e PB3.

O primeiro evento endotérmico corresponde a decomposição, pois segundo as curvas TG de cada amostra, nessa temperatura já iniciou-se a perda de massa. O segundo evento aparece com maior intensidade na amostra R1 (435°C), enquanto para as outras amostras foi observado dois eventos de menor intensidade. Uma possível explicação para essa diferença está no processo de produção, pois provavelmente a mistura não ficou com o mesmo entrecruzamento observado nas outras amostras. Uma outra observação que pode ser feita é relacionar com os polióis presentes na composição, em que o óleo de mamona é o poliál com maior estabilidade térmica e sua maior velocidade de decomposição está próxima a 390°C.

5.3 Caracterização dos compósitos

A reatividade da celulose está diretamente ligada a cada unidade de β -D-glicopiranosose que formam as cadeias do polissacarídeo, em cada unidade contém uma hidroxila primária e duas hidroxilas secundárias livres que representam um papel importante na transformação química da celulose na maioria dos seus derivados (BLEDZKI e GLASSAN, 1999). São estes grupos funcionais que provavelmente reagem parcialmente com os agentes de acoplamentos utilizados na formação da interface, que neste trabalho seria o isocianato livre presente em todas as resinas sintetizadas. A Figura 54 apresenta a reação proposta para a formação da interface nesse trabalho.

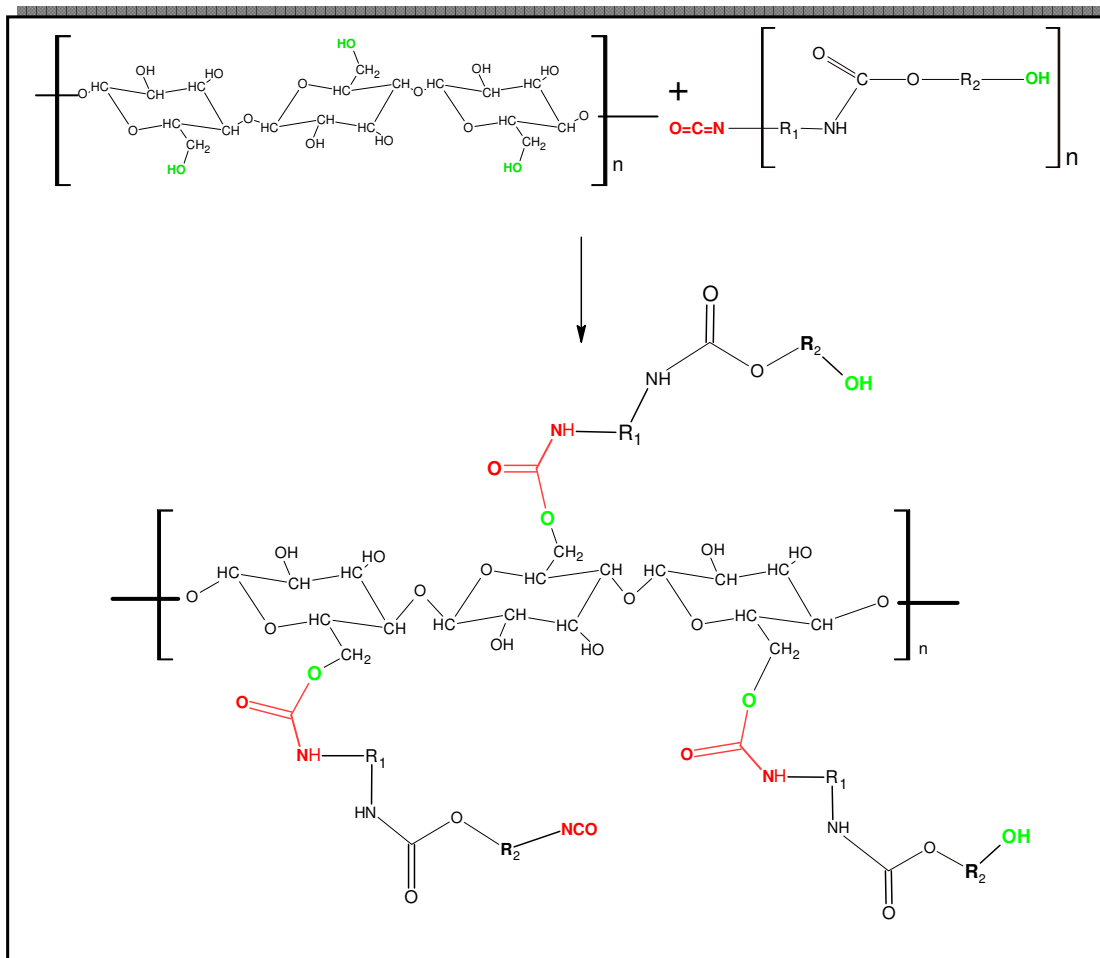


Figura 54 – Proposta de reação entre a CB e o pré-polímero de poliuretana.

Como a hidroxila primária está presente no carbono C-6, supõe-se que ela seja a mais disponível para a reação com o isocianato do pré-polímero de PU, pois a cadeia do pré-polímero possui um grande impedimento estérico dificultando a interação com as outras hidroxilas da cadeia de celulose.

Para o desenvolvimento das condições para a produção dos compósitos o trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira etapa apresentou o estudo de todos os estados da celulose com a resina monocomponente aromática. Nessa etapa foi possível concluir que as fibras secas e úmidas de CB apresentaram melhores resultados, pois a resina interagiu com essas fibras e formaram compósitos que apresentaram uma boa estabilidade térmica e uma boa resistência à tração, suportando uma força maior que os outros compósitos. Para melhor compreensão do estudo realizado, os resultados serão divididos em duas etapas.

5.4 Caracterização dos compósitos obtidos na primeira etapa.

5.4.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise por difratometria de Raios X foi feita com o objetivo de analisar se os compósitos formados apresentariam alguma cristalinidade. A Figura 55-A apresenta os difratogramas dos compósitos obtidos na primeira etapa do trabalho com a resina R1 e na Figura 55-B os compósitos formados com a resina R2. É possível observar que nas amostras A1, A3, A10 e A12 predominam os picos característicos da celulose em $2\theta = 14^\circ$, 17° e $22,5^\circ$, ou seja, a resina R1 e R2 interagiu com a celulose bacteriana (CB) de forma superficial, formando um revestimento diminuindo um pouco a cristalinidade referente a fibra. As amostras A2, A4, A11 e A13 apresentaram uma banda característica mais parecida com a resina com o pico alargado característico dos materiais PU em $2\theta = 21^\circ$ que segundo Cao e Liu (2006) aparece na maioria das resinas PU que contém na sua composição isocianato aromático, sendo ele o responsável pela rigidez do material. A cristalinidade dessas amostras não foram calculadas, pois devido ao revestimento causado pela matriz na superfície da fibra, o compósito apresentou característica de não cristalino.

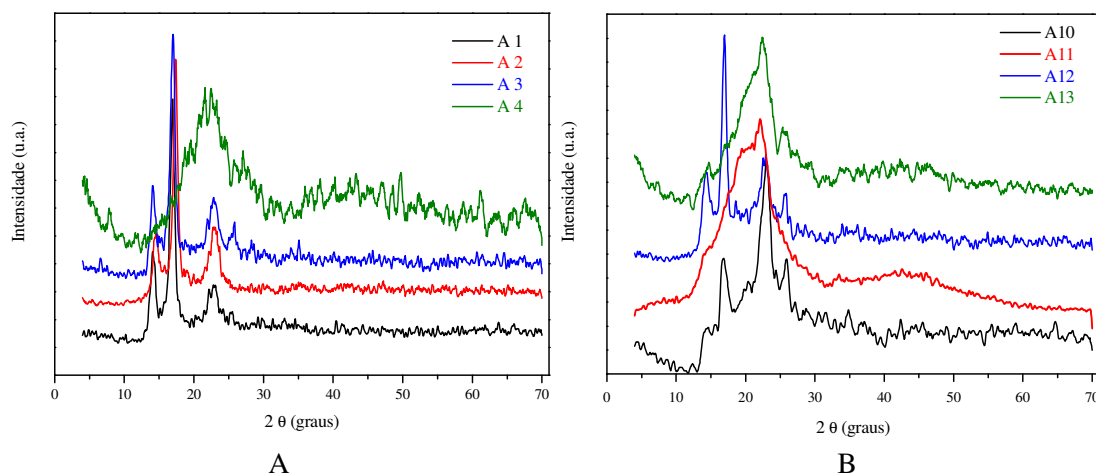


Figura 55 – Difratograma de Raios-X para as amostras dos compósitos formados com a resina: **A** – R1 e **B** – R2.

Portanto, pelos difratogramas observou que todas as fibras interagem com a matriz, mesmo que superficialmente, e para as amostras A1, A3, A10 e A12, também foi possível observar a diminuição da cristalinidade, como pode ser observado na Tabela 28.

Tabela 28 – Índice de cristalinidade das fibras de CB.

% Cristalinidade							
A1	A2	A3	A4	A10	A11	A12	A13
74,8	Não cristalino	62,7	Não cristalino	43,4	Não cristalino	59,3	Não cristalino

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar a morfologia de todos os compósitos utilizou-se MEV. A Figura 56 apresenta os compósitos iniciais formados com a resina R1, em que as amostras A1 (A) e A2 (B) mostraram que as fibras não foram recobertas totalmente pela resina R1, formaram-se regiões em que a cura da resina ocorreu (**setas vermelhas**). Esse mesmo comportamento foi observado também na amostra A10 (A) e A12 (B) que foram recobertas com a resina R2 (Figura 57). Outra observação que pode ser considerada foi que a fibra utilizada nestes compósitos estava úmida, portanto a grande quantidade de água na sua estrutura facilitou a reação de cura da resina, formando regiões onde a cura ocorre, sendo estas regiões indicadas pelas **setas vermelhas**, e as **setas azuis** indicam as fibras que não foram recobertas pela resina.

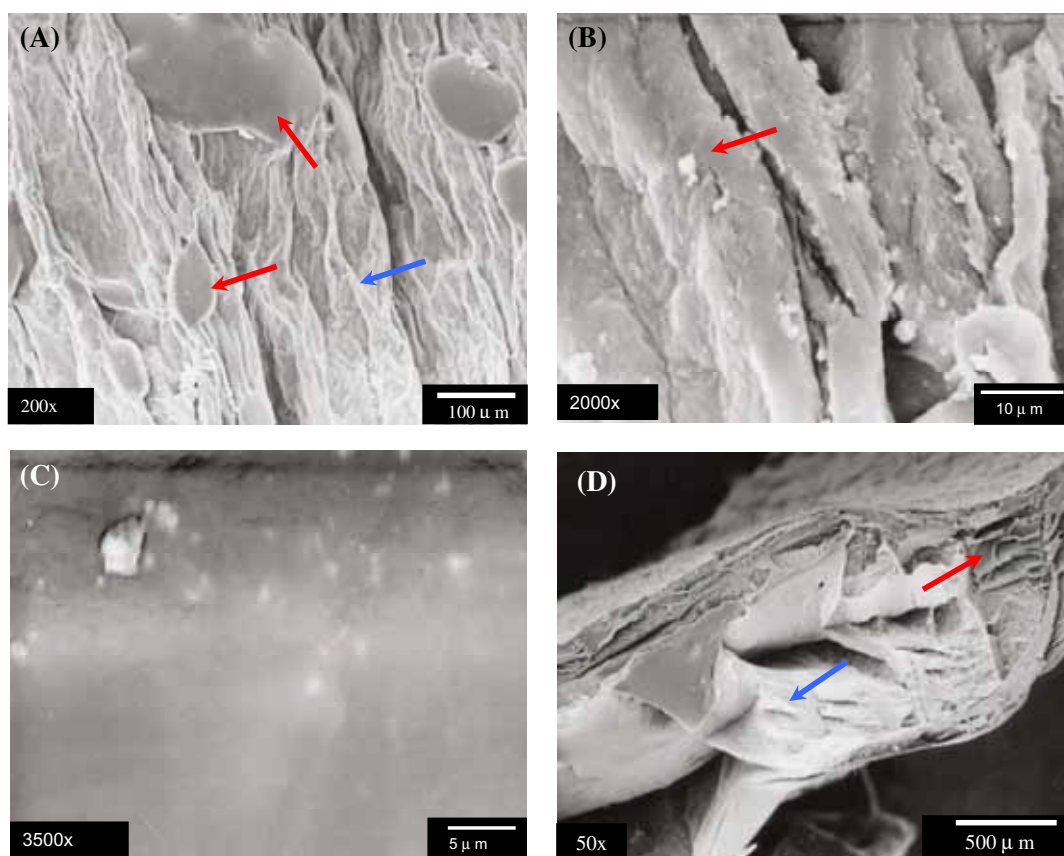


Figura 56 – Micrografias dos compósitos formados com a resina R1: (A) A1, (B) A2, (C) A3 e (D) A4.

Para as amostras A3 e A12 não foi possível observar as fibras, pois a resina recobriu totalmente a superfície. Esse comportamento também foi observado para as amostras A4 e A13, em que as fibras estavam liofilizadas e a resina não interagiu com toda a fibra (Figuras 56-D e 57-D), em que a **seta azul** indica a fibra sem reagir e a **seta vermelha** a matriz.

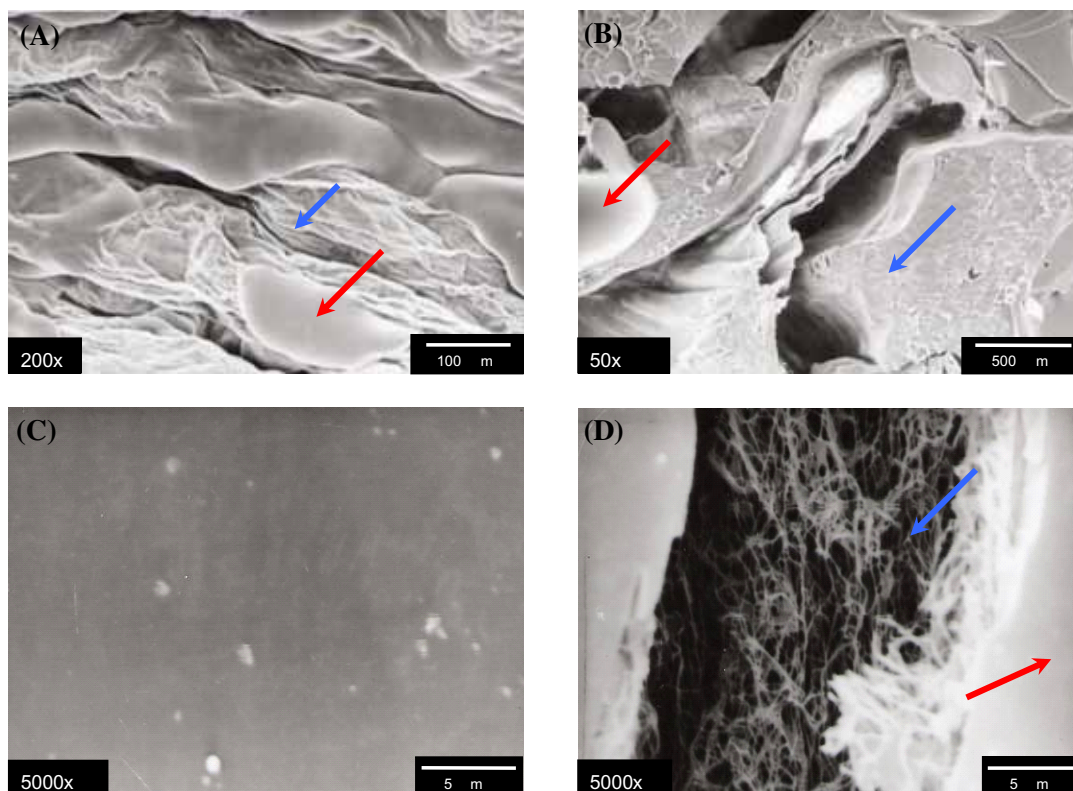


Figura 57 – Micrografias dos compósitos formados com a resina R2: (A) A10, (B) A11, (C) A12 e (D) A 13.

Com o resultado dessas microscopias, observou-se que a fibra liofilizada apresentou melhor interação que as outras fibras, devido principalmente a sua maior porosidade. Devido a esse fato, o difratograma de raio-X analisou somente a superfície recoberta da amostra, pois no seu interior as fibras permaneceram no seu estado natural.

5.4.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

As análises de IV foram feitas com o objetivo de observar a interação da fibra (CB) com a matriz (PU). A Figura 58-A apresenta os espectros de IV para os compósitos obtidos com a resina R1 e na Figura 58-B para os compósitos formados com a resina R2.

As principais bandas características da fibra e da matriz foram observadas. A banda de estiramento OH próximo a 3300 cm^{-1} aparece em todas as amostras, em algumas com algum deslocamento devido principalmente a sua rugosidade. A banda associada ao grupo NCO em 2270 cm^{-1} não aparece em todas as amostras, mostrando que em alguns

compósitos todo o isocianato livre da resina reagiu com a fibra e/ou com a umidade da fibra ou do ar. Mas aparece uma banda próxima a 1535 cm^{-1} , da deformação da ligação CN e NH, que aparece na ligação uretana. A banda de absorção da carbonila também aparece próxima a 1715 cm^{-1} indicando que a matriz está presente em todas as amostras.

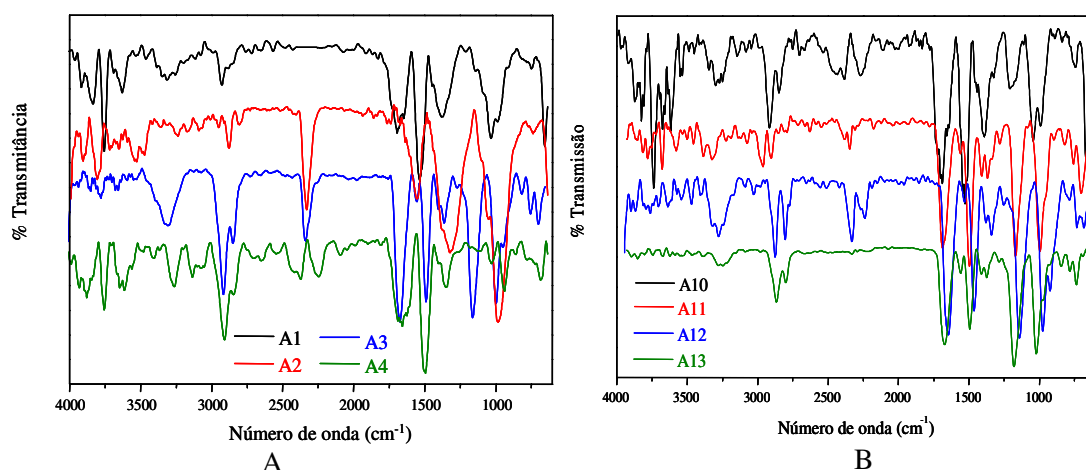


Figura 58 – Espectros de IV sobrepostos para as amostras de compósito formado com a resina: **A** – R1 e **B** – R2.

A Tabela 29 apresenta os valores de número de onda correspondente para cada vibração encontrada nos compósitos.

Tabela 29 – Atribuições das principais bandas dos compósitos.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição*
3500-3300	ν OH e NH
3000-2870	ν CH e CH_2 (COOH ; CH_2OH)
2270	ν_{ass} NCO
1715	ν_{ass} C=O
1535	δ CN e NH
1420-1330	δ C-OH e CH
1200-1000	ν C-O ($-\text{C}-\text{O}-\text{H}$)
1150-1000	ν C-O ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)
900-700	δ_{ass} no plano de CH_2 δ da ligação C-H

δ = deformação angular; ν = estiramento; s = simétrica; ass = assimétrica.

(Fonte – ZHBANKOV, 1966; De CARLO, 2002 e ONDO, 1997).

5.4.4 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

O estudo da estabilidade térmica dos compósitos foi feito com o objetivo de analisar o comportamento térmico da matriz PU com o reforço (CB). A Figura 59-A apresenta as curvas TG para os compósitos obtidos inicialmente com a resina R1 e na Figura 59-B os compósitos formados com a resina R2.

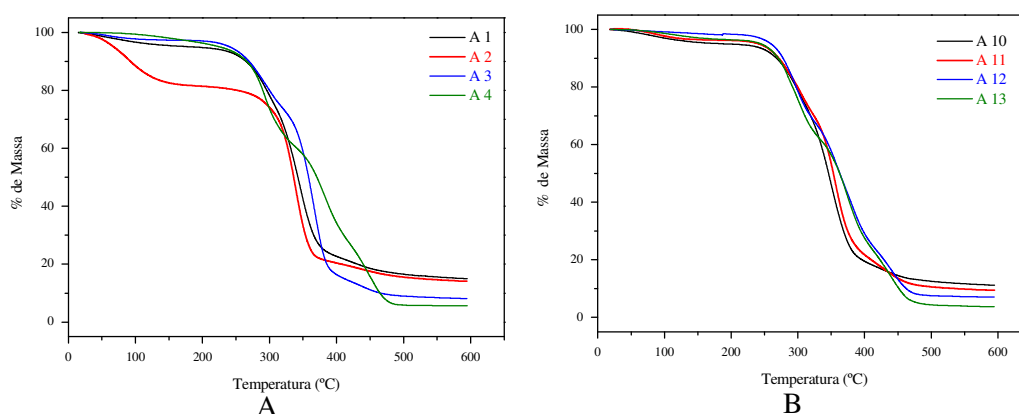


Figura 59 – Curvas TG para as amostras de compósito formado com a resina: **A** – R1 e **B** – R2.

Todos os compósitos formados nessa primeira etapa apresentaram uma melhora na estabilidade térmica, pois a fibra de CB estudada apresentou estabilidade até 280°C e a matriz até 210°C. Todas as amostras apresentaram estabilidade até aproximadamente 230°C para os compósitos formados com a resina R1 220°C para os compósitos obtidos com a resina R2. Essa diferença pode ter ocorrido principalmente devido a diferença na porcentagem de isocianato livre presente em cada resina. As etapas e as temperaturas de maior taxa de decomposição podem ser observadas a partir das curvas DTG na Figura 60.

As amostras A1, A10 e A11 apresentaram em média 6% de perda de massa até 210°C com exceção a amostra A2 com 22%, pois suas fibras foram trituradas, aumentando a retenção de água e solvente. Já as amostras A3, A4, A12 e A13 apresentaram uma perda menor (4%) de massa até 210°C, e comparando com a análise da fibra observa-se que a porcentagem de água presente inicialmente (7% para C3 e 17% para C4) não aparece nos compósitos, portanto essa água pode ter reagido com a resina na formação dos compósitos. Essa interação pode ser mostrada pelas microscopias apresentadas anteriormente, em que a resina curou sobre as fibras.

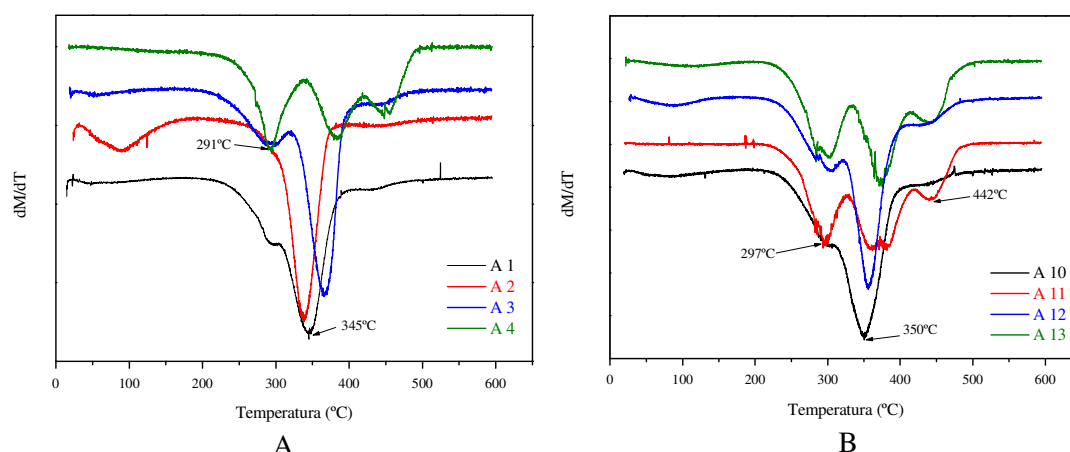


Figura 60 – Curvas DTG para as amostras de compósito formado com a resina: **A** – R1 e **B** – R2.

A Tabela 30 apresenta as porcentagens de perda de massa para os compósitos obtidos inicialmente com a resina R1 e R2. Observa-se que os compósitos A3, A4, A12 e A13 perderam menos massa até 200°C.

A Figura 61 apresenta as curvas DTA para os compósitos iniciais. Observa-se que em todas as amostras um evento endotérmico próximo a 295°C, portanto nesta temperatura já se iniciou a decomposição de todos os compósitos e os outros eventos observados acima dessa temperatura também são endotérmicos, mas ocorrem com uma variação de temperatura dependendo da amostra.

Tabela 30 – Dados termogravimétricos dos compósitos formados com as resinas R1 e R2.

T (°C)	% de Perda de massa							
	A1	A2	A3	A4	A10	A11	A12	A13
0 – 100	4,8	14,9	0	0	0	3,0	3,9	1,3
100 – 200	6,6	21,6	0	0,3	0	4,0	5,5	3,5
200 – 300	23,1	28,7	17,9	24,4	16,7	23,5	22,3	24,4
300 – 400	77,7	80,4	83,1	64,7	79,4	71,7	78,6	72,2
400 – 500	83,7	85	90,7	93,9	86,7	92,6	85,5	95,6
500 – 600	85,2	86,4	91,6	94,2	88,1	93,1	90,7	96,3
Resíduo	< 15	< 14	< 9	< 6	< 12	< 7	< 10	< 4

Outra observação considerando a diferença entre as resinas utilizadas foi que os compósitos formados com a resina R1 apresentaram o segundo evento das curvas DTA com maior variação de temperatura, portanto provavelmente a interação entre a fibra e a matriz (R1) foi um pouco maior que com a resina R2, considerando que a porcentagem de NCO livre foi maior para R1.

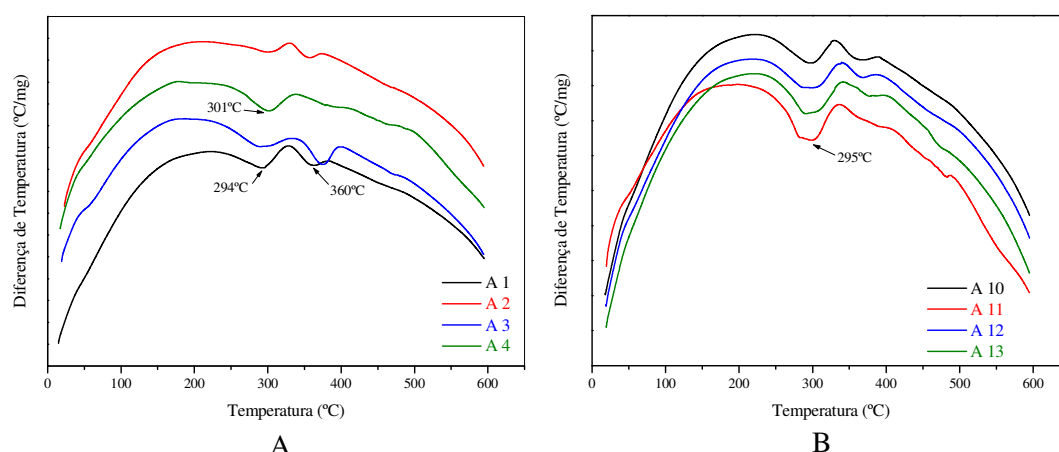


Figura 61 – Curvas DTA para as amostras de compósito formado com a resina: **A** – R1 e **B** – R2.

5.4.5 Ensaio de tração

Para analisar o comportamento mecânico dos compósitos iniciais optou-se por fazer ensaios de tração com as amostras obtidas. A força máxima aplicada para cada ensaio foi de 18 N, sendo este o limite do equipamento de DMA.

A Tabela 31 apresenta os valores de força que todos os compósitos suportaram.

Tabela 31 – Resultados do ensaio de tração feitos com os compósitos iniciais.

Amostras	Força (N)
A 1	15
A 2	18
A 3	15
A 4	10
A 10	14,7
A 11	18
A 12	8,5
A 13	1,7
C 3	5,5
C 4	1,5

Para os compósitos formados com a resina R1 observou-se que as amostras A1, A2 e A3 apresentaram maior resistência, suportando uma força superior a 15 N, enquanto a amostra A4 resistiu até aproximadamente 10 N.

Comparando com as amostras de CB sem o recobrimento das resinas, observou-se uma melhora na resistência, pois a amostra C3 suportou com 5,5N e o compósito correspondente A3 resistiu até 15N, observando uma melhora superior a 150% na sua resistência. Para a amostra A4, que é composta pela amostra C4 (liofilizada), apesar de ter rompido com uma força menor (1,5N), apresentou uma melhora superior a 400%. Para as amostras A1 e A2 não foi possível fazer a medida da fibra úmida pura, em pedaço (C1) e a fibra úmida triturada (C2), mas para efeito de comparação será usada a amostra C3. Dessa forma, as amostras A1 suportaram uma força de aproximadamente 15 N e a amostra A2 não rompeu suportando a carga máxima de 18N, sendo um aumento superior a 200% com relação a fibra seca (C3).

Para as amostras formadas pela resina R2 observou-se também uma melhora na resistência dos compósitos, porém com um comportamento diferente das amostras formadas com a resina R1. As amostras A10 e A11 suportaram uma força maior, porém foi menor comparada com as amostras A1 e A2, pois ambas não romperam. A amostra A12 apresentou uma diminuição na resistência, comparada com a amostra A3, que possui a mesma fibra, rompendo-se próximo a 8,5 N, obtendo uma melhora de aproximadamente 50% e a amostra A13 não obteve bons resultados, somente 10% de melhora.

Portanto a partir desses resultados foi possível observar a formação dos compósitos com todos os estados da fibra de CB, pois todos os compósitos apresentaram a banda próxima a 1535 cm^{-1} , observado nos espectros de IV. Pela análise térmica foi possível observar que a pequena porcentagem de umidade presente na fibra inicialmente não aparece no compósito, ou seja, essa pequena quantidade de água ajuda na formação da interface do compósito e até aproximadamente 15% de umidade seria uma quantidade satisfatória para a formação do compósito. E pelos ensaios de tração observou-se que a fibra liofilizada não apresentou boas condições para ser utilizada como reforço, apesar de apresentar melhor interação com a resina formou compósitos mais frágeis que os outros formados com os outros tipos de fibra.

5.5 Caracterização dos compósitos obtidos na segunda etapa.

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa as fibras úmidas e secas foram adaptadas para a segunda etapa do trabalho. Foram utilizadas as mesmas técnicas para a caracterização dos compósitos formados nessa etapa.

A fibra úmida (C1) passou pelo processo de troca de solvente e formou a fibra C7 como comentado anteriormente e formou os compósitos com as resinas R1 e RB1. A fibra seca utilizada nessa etapa foi a fibra fornecida pela empresa na forma contínua (C5) e descontínua (C6). Ambas foram utilizadas como reforço nos compósitos moldados com a matriz PU (PB3).

5.5.1 Compósitos e poliuretanos moldados

Para obter a metodologia de moldagem para os compósitos foi necessário analisar o comportamento do compósito e da matriz com a variação da temperatura e da pressão. A temperatura ajudou a melhorar a cura da matriz até certo limite e a pressão ajudou a melhorar a formação da interface entre a matriz e o reforço.

A temperatura variou desde 25° até 170°C na moldagem, com um aumento de temperatura de 5°C a cada 5 minutos. Observou-se que após a temperatura de 90°C a matriz começava a amarelar e não curava, sempre permanecia no estado de gel. Observou-se também o vazamento da matriz em altas temperaturas. A Figura 62 apresenta as fotos dos primeiros compósitos obtidos, o primeiro (A) foi obtido sem aquecimento e o segundo (B) com aquecimento (170°C). Eles foram formados com fibras contínuas (tiras) de 1,5 x 20 cm de CB (C5), mas após a prensagem observou-se que as fibras deslocavam-se na matriz com a aplicação da pressão. Por esse motivo, descartou-se a possibilidade de utilizar a fibra contínua de CB nessas condições, a melhor condição seria utilizar fios e não tiras de CB.

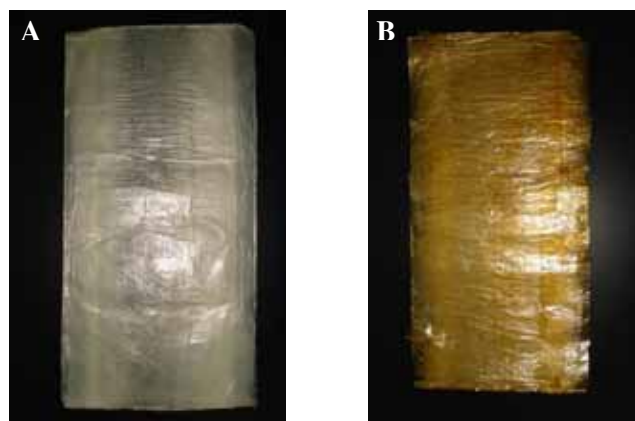


Figura 62 – Ilustração dos compósitos obtidos durante o desenvolvimento da metodologia de moldagem e compressão.

A pressão foi variada desde 2 até 18 ton, com um aumento de 2 ton a cada 20 min. A Figura 63 ilustra alguns exemplos dos PU obtidos com a variação da pressão.

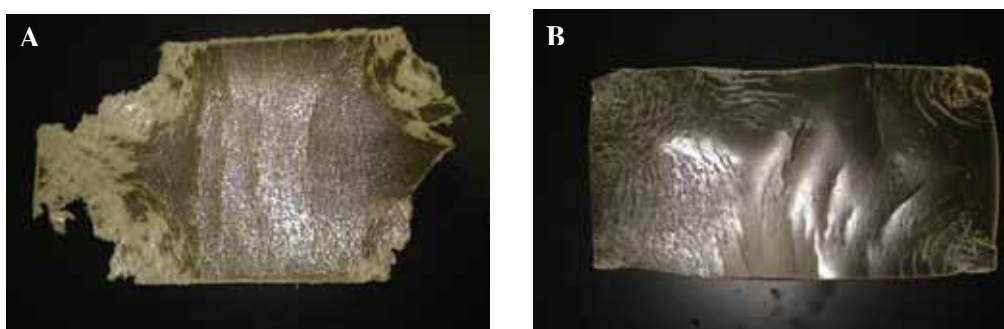


Figura 63 – Ilustração dos PU obtidos durante o desenvolvimento da metodologia de moldagem e compressão.

A pressão total aplicada na Figura 63-A foi de 18 ton, durante a prensagem ocorreu a perda da matriz pelo molde e apresentou várias trincas no PU moldado. Esse comportamento foi observado em todos os PU moldados até 12 ton. A Figura 63-B apresenta o PU moldado até a pressão de 10 ton, a partir dessa pressão foi possível observar uma melhora na aparência do material, pois apresentou menos deformações e não vazou excessivamente durante a moldagem, porém outras pressões também foram testadas.

A Figura 64 apresenta o compósito (CP5) e PU (PB3) obtidos pela metodologia descrita na seção 4.6.2.

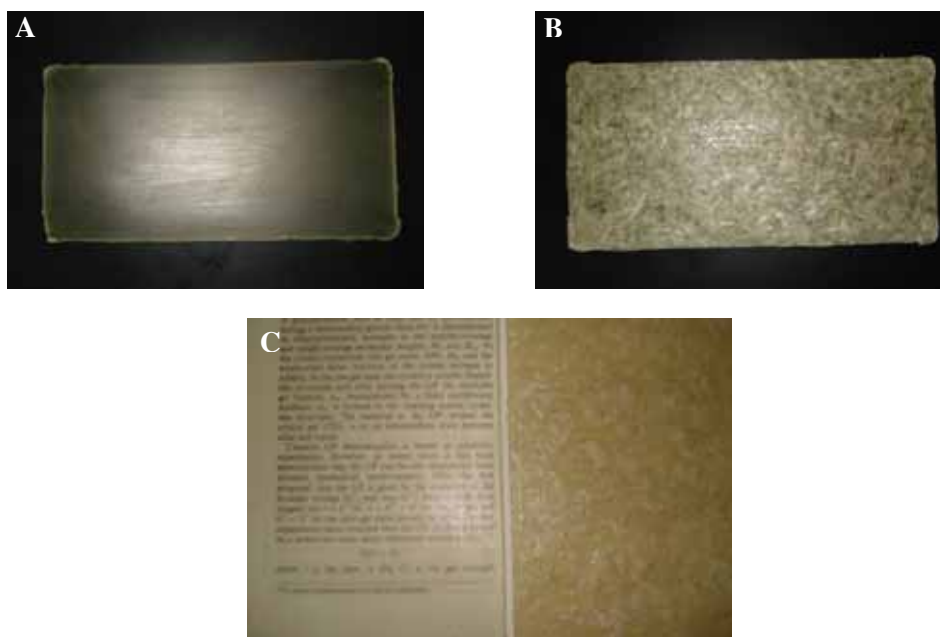


Figura 64 – Ilustração das amostras compostos moldados: **A-** PB3; **B-** CP5 e **C-** Os dois materiais.

A partir da Figura 64-C foi possível observar a transparência da matriz (PB3) e quando reforçada com a fibra a transparência foi perdida.

5.5.2 Resistência Química

Para analisar a resistência química do compósito (CP5) e poliuretano moldado (PB3) foram feitos teste com vários reagentes em diferentes concentrações. A Tabela 32 apresenta o resultado das avaliações frente aos reagentes utilizados.

Tabela 32 – Ensaio de resistência química das amostras CP5 e PB3 com diferentes reagentes.

Reagente Químico	Tempo (h)				
	24	48	72	96	168
Hidróxido Sódio 5%	5	5	5	5	5
Hidróxido Sódio 48%	5	5	5	5	5
Ácido Acético 25%	5	5	5	5	5
Ácido Sulfúrico 38%	5	5	5	5	5
Ácido Clorídrico 5%	5	5	5	5	5
Ácido Fosfórico 2%	5	5	5	5	5
Ácido Nítrico 2%	5	5	5	5	5
Xileno	5	5	5	5	5
Acetato de etilglicol	5	5	5	5	5
Metilisobutilcetona	5	5	5	5	5
Acetona	5	5	5	5	5
Tolueno	5	5	5	5	5

Escala de resistência: 1 – péssima; 2 – ruim; 3 – regular; 4 – boa e 5 – ótima.

As amostras analisadas apresentaram uma ótima resistência química, principalmente com relação aos ácidos e bases fortes em alta concentração. No caso dos solventes observou-se que o material sofreu um inchamento (do inglês “swelling”), mas não foi observado ataque nas amostras. O efeito de inchamento é comum para os materiais poliméricos principalmente com relação a solventes (NAYAK *et al.*, 1995). Por exemplo, no caso da acetona, ambas as amostras sofreram o inchamento quando imersas no solvente, mas voltavam ao seu estado normal com a evaporação. Devido a esse teste é possível caracterizar o material obtido como termorrígido, tanto o compósito (CP5) como a matriz bicomponente (PB3).

5.5.3 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 65-A apresenta os difratogramas obtidos para a matriz (PB3), fibra seca (C6) e compósito moldado (CP5) e na Figura 65-B para os compósitos com a fibra úmida.

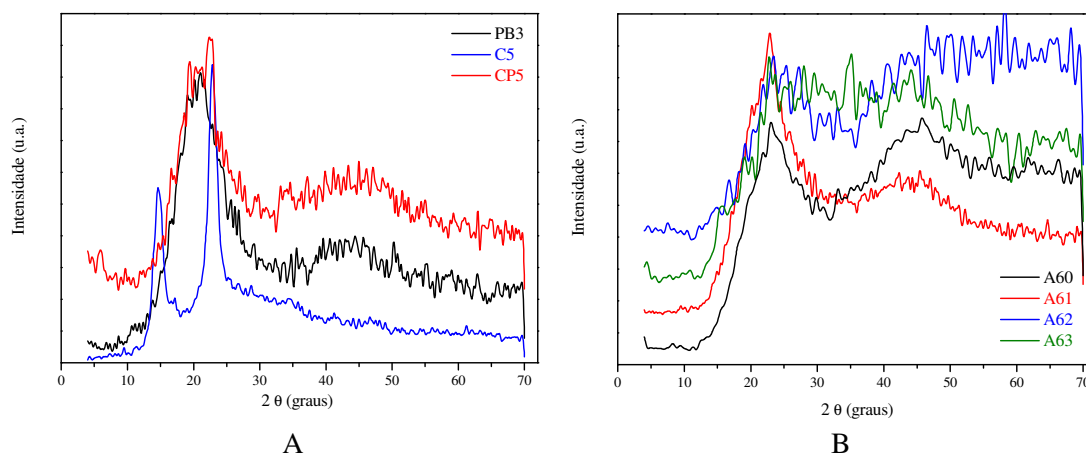


Figura 65 – Difratomogramas: **A** – Reforço (C5); Matriz (PB3) e Compósito (CP5) e **B** – Compósitos formados com a fibra úmida e matriz *RBI* (A60 e A62) e *RI* (A61 e A63).

Os difratogramas dos compósitos formados não apresentam mais a cristalinidade presente na fibra como foi observado nos compósitos da primeira etapa. O compósito CP5 apresentou um comportamento parecido com a matriz como pode ser observado pela sobreposição dos difratogramas da matriz e da fibra. A matriz e o compósito apresentam a banda larga em $2\theta = 21^\circ$ característica dos PU formados com isocianatos aromáticos. A partir da Figura 65-B observa-se que todos os compósitos formados com a fibra úmida (C7) também não apresentaram cristalinidade, mostrando que a resina interagiu mais com a fibra que passou pelo processo de troca de solvente do que com a fibra que continha somente água na sua estrutura como pode ser observado para as amostras A1 e A10.

5.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microscopias observadas para os compósitos obtidos na segunda etapa do trabalho estão apresentadas nas Figuras 66, 67 e 68.

Pela microscopia do compósito CP5 (Figura 66), observou-se que a fibra foi recoberta pela matriz PB3, sendo possível observar a matriz (seta vermelha) e a fibra (seta azul). A fibra utilizada na moldagem do compósito ficou em contato com a mistura de polióis por 24h antes da reação com o segundo componente da matriz PU bicomponente. Considerando que a fibra utilizada foi a fibra seca (C6), ela apresentou um comportamento diferente do observado nos compósitos iniciais (A3 e A12), em que a fibra foi recoberta inteiramente.

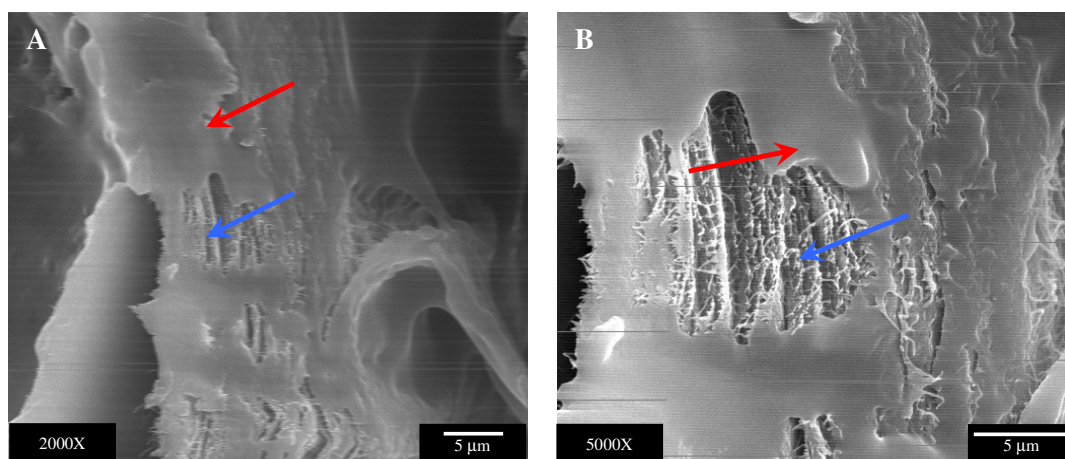


Figura 66 – Micrografias dos compósitos CP5 moldados com a resina bicomponente (corte lateral).

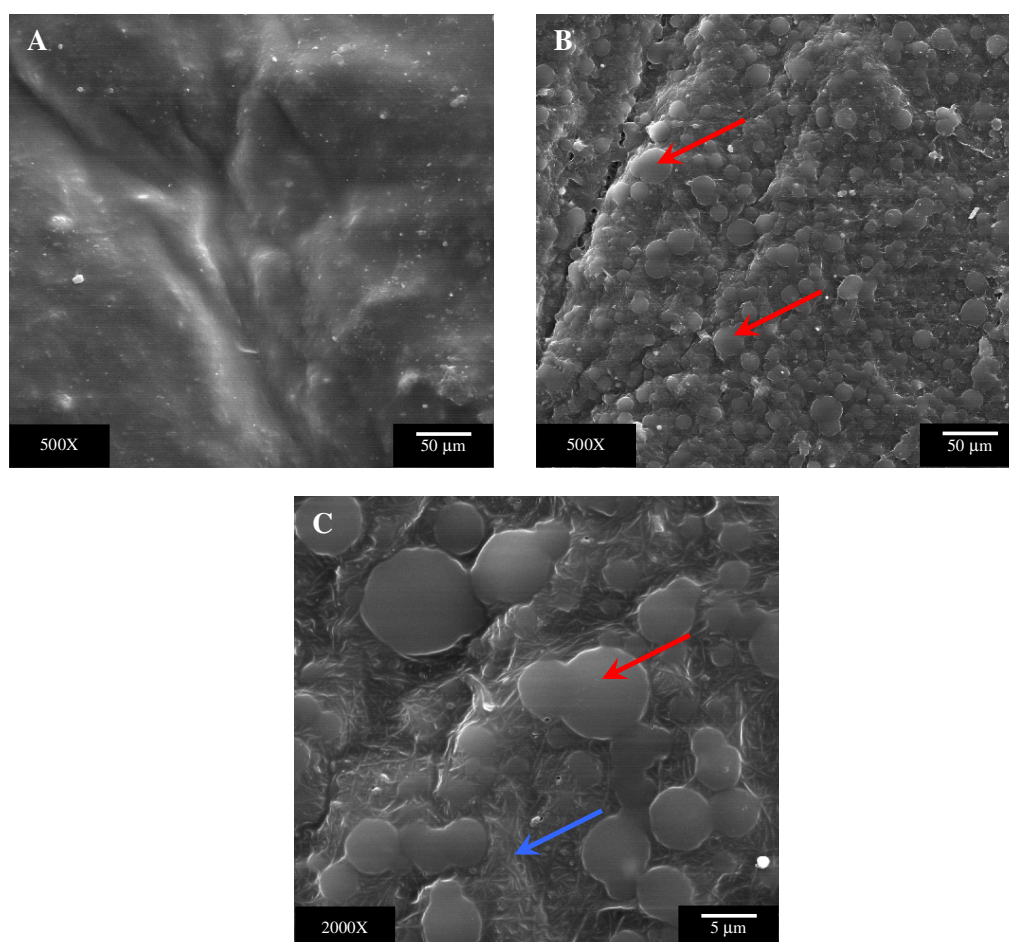


Figura 67 – Micrografia dos compósitos formados com a resina RB1: (A) A60, (B) A62 e (C) A62.

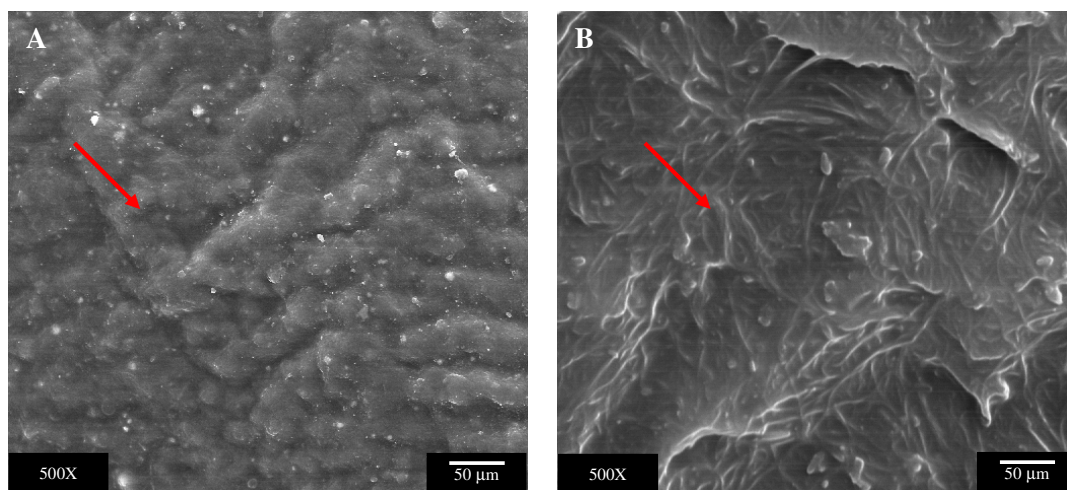


Figura 68 – Micrografia dos compósitos formados com a resina R1: (A) A61 e (B) A63.

Os compósitos formados com a incorporação da matriz na fibra C7 estão apresentados nas Figuras 67 e 68. Observou-se que os compósitos que incorporaram duas vezes a massa da resina (2:1) sobre a massa da fibra (A60 e A61) apresentaram uma superfície mais recoberta, em que não foi possível observar a fibra. A superfície também ficou diferente dos compósitos obtidos na primeira etapa (A1 e A10) que também utilizaram a fibra úmida, porém não haviam passado pelo processo de troca de solvente. O que indica que esse processo ajuda a melhorar a interação com a fibra. Para os compósitos formados com menor concentração de resina (A62 e A63), a resina RB1 apresentou um comportamento diferente quando comparado com a R1. A partir das microscopias observou-se que a resina RB1 formou regiões onde a resina curou, formando uma superfície sem recobrimento uniforme (*seta vermelha*). Já a resina R1 não apresentou a formação dessas regiões e apresentou uma superfície com um recobrimento mais uniforme, portanto esse comportamento foi diferente do observado nas amostras A1 e A10 que também foram formadas com a resina R1. Essa diferença de interação pode estar relacionada com o processo de troca de solvente que a fibra passou. Assim, considerando as observações e comparando com a difração de Raio X, os compósitos formados provavelmente não apresentam cristalinidade.

5.5.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho (IV)

A Figura 69 apresenta os espectros obtidos para a matriz moldada (PB3) e o compósito com 10% de reforço. Observou-se as principais bandas como estiramento OH em 330cm^{-1} , sendo contribuição da celulose ou da própria matriz, pois a matriz também possui o a mistura de polióis. A banda de absorção da carbonila em 1750cm^{-1} que aparece na matriz e no compósito e a banda em 1535cm^{-1} referente a deformação CN e NH que aparece na matriz e no compósito. A banda associada ao grupo NCO próximo a 2270cm^{-1} não aparece na matriz e nem no compósito, porque a resina utilizada foi a bicomponente, sendo igual a proporção do polioliol e da resina. Lembrando que para a formação do compósito a proporção de polioliol foi um pouco menor que a utilizada na matriz, pois essa pequena porcentagem de NCO livre agiria como agente de acoplamento entre a fibra e a matriz.

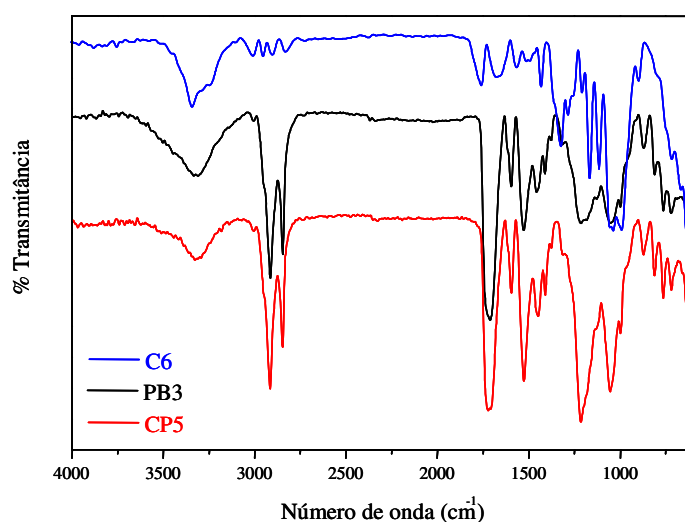


Figura 69 – Espectros de IV sobrepostos do reforço (C6); matriz (PB3) e compósito (CP5).

Os espectros obtidos para os compósitos formados com a fibra úmida estão apresentados na Figura 70.

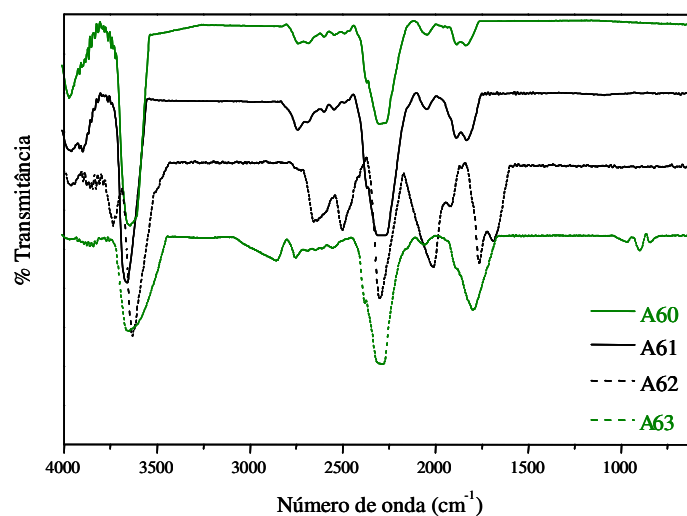


Figura 70 – Espectros de IV sobrepostos dos compósitos obtidos a partir da fibra com troca de solvente e matriz RB1 (A60 e A62) e R1 (A61 e A63).

Os compósitos obtidos com a fibra úmida apresentaram uma pequena transparência, mas a superfície apresentava muita rugosidade, por causa desses fatores, os espectros obtidos não apresentaram boa resolução além do deslocamento das principais bandas. A banda característica do estiramento NCO está próximo a 2270 cm^{-1} , do estiramento OH em 3550 cm^{-1} , da carbonila em 1900 cm^{-1} e do estiramento CN e NH em 1750 cm^{-1} .

5.5.6 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Para os compósitos moldados CP5 (Figura 71) observou que o comportamento de perda de massa foi parecido com a matriz, pois em sua composição tinha somente 10% de fibra, portanto essa porcentagem não foi suficiente para modificar a decomposição inicial da matriz.

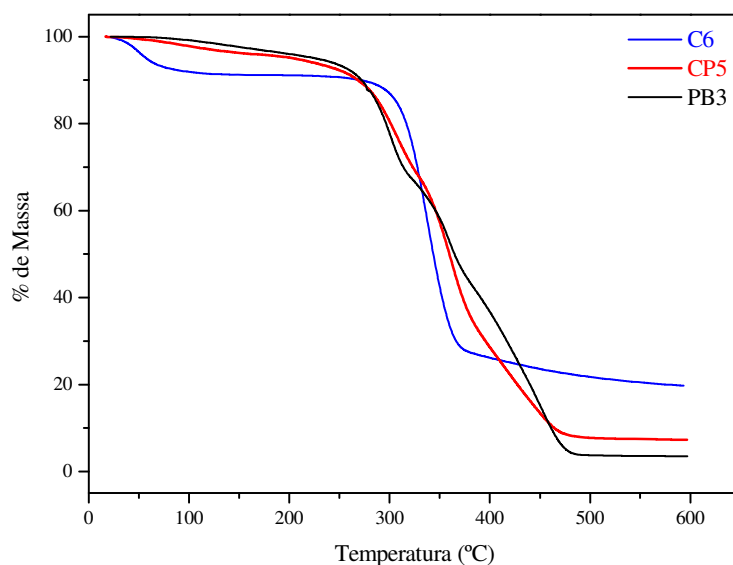


Figura 71 – Curvas TG para as amostras: **C6** – fibra seca triturada; **CP5** – compósito moldado e **PB3** – matriz PU.

O compósito perdeu aproximadamente 4% de massa até 180°C, sendo maior essa porcentagem para a fibra (11%) e menor para a matriz (3%). Pelas curvas DTG (Figura 72), observou-se que o compósito apresentou estabilidade térmica até aproximadamente 224°C, sendo este um valor próximo ao da matriz que foi 220°C. As curvas DTG apresentaram três picos que indicam as temperaturas de maior taxa de decomposição, o primeiro ocorreu próximo a 299°C para a matriz e 308°C para o compósito (CP5), o segundo ocorreu próximo a 360°C para ambos, porém com maior intensidade para o compósito e o último pico a matriz apresentou maior intensidade. Pois como já discutido, a decomposição de PU depois da primeira etapa ocorre em mais duas etapas com a formação de uma amina primária, gás carbônico e olefina, e segue-se a formação de amina secundária e gás carbônico.

A Tabela 33 apresenta as porcentagens de perda de massa para os compósitos obtidos na segunda etapa do trabalho. Observou-se que a porcentagem de resíduo obtida para esses compósitos foram menores e quase todos na mesma quantidade.

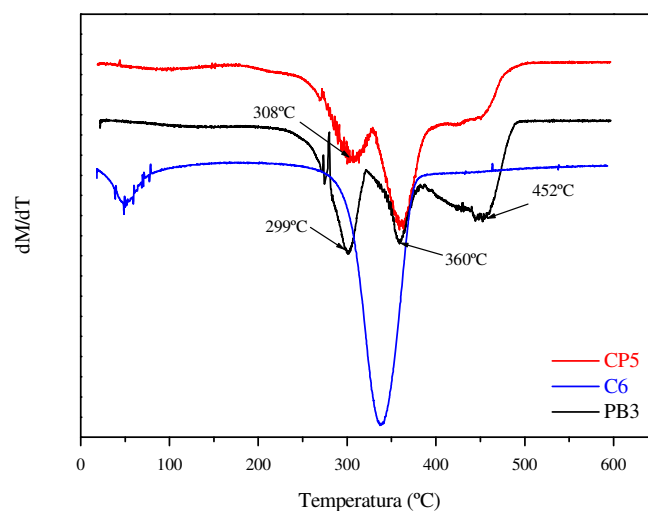


Figura 72 – Curvas DTG para as amostras: **C6** – fibra seca triturada; **CP5** – compósito moldado e **PB3** – matriz PU.

Pela análise das curvas DTA (Figura 73) foi possível observar que o primeiro evento de decomposição corresponde ao primeiro evento endotérmico da curva DTA, próximo a 305°C. Os outros eventos não apresentaram a mesma diferença de temperatura como na primeira, sendo de baixa variação tanto para o compósito quanto para a matriz.

Tabela 33 – Dados termogravimétricos dos compósitos.

T (°C)	% de Perda de massa				
	A60	A61	A62	A63	CP5
0 – 100	0	0	1,0	0,7	2,2
100 – 200	3,9	1,6	2,4	3,2	4,8
200 – 300	25,7	23,2	27,3	24,4	19,7
300 – 400	63,0	63,0	67,8	70,1	71,9
400 – 500	93,0	92,9	92,4	94,5	92,3
500 – 600	93,8	93,7	92,9	94,9	93,8
Resíduo	< 7	< 7	< 8	< 6	< 8

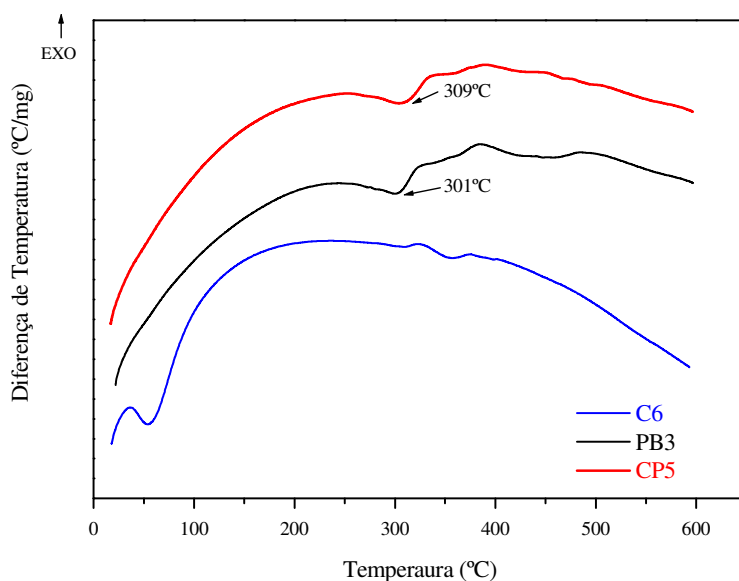


Figura 73 – Curvas DTA para as amostras: **C6** – fibra seca triturada; **CP5** – compósito moldado e **PB3** – matriz PU.

Para os compósitos formados com a fibra C7 foi possível observar pelas curvas TG (Figura 74) que a estabilidade térmica para as amostras A61 e A63 foi próxima a 225°C. A perda de massa para as amostras A61 e A63 foi em média 2%, enquanto para a fibra (C7) e para a resina R1 ficou por volta de 10% na mesma temperatura. Os compósitos apresentaram comportamento semelhante entre si, porém diferente da resina (R1) e da fibra, o que indica que a interação entre a fibra e a matriz foi melhor por esse processo. Para os compósitos formados com a resina RB1, onde sua porcentagem de NCO livre foi maior, o comportamento térmico dos compósitos foi semelhante ao da resina R1, diferenciando um pouco para o compósito menos concentrado (A62) nas duas últimas etapas de decomposição. A estabilidade térmica foi diferente entre os compósitos formados, o compósito A60 até aproximadamente 217°C, com uma perda de massa de 5%, enquanto a amostra A62 perdeu 2,6% e a estabilidade térmica até próximo de 210°C. Pelos resultados observou-se que essas diferenças estão relacionadas com a proporção de resina e a porcentagem de NCO livre em cada uma.

A partir das curvas DTG (Figura 75) foi possível observar as etapas de maior taxa de decomposição, em que os compósitos formados com a resina RB1 apresentaram as mesmas etapas que a matriz curada, diferente do observado para os compósitos formados

com a resina R1, em que seus compósitos apresentaram uma etapa a mais que a resina curada e pode ser melhor observado pelas curvas DTG (Figura 75).

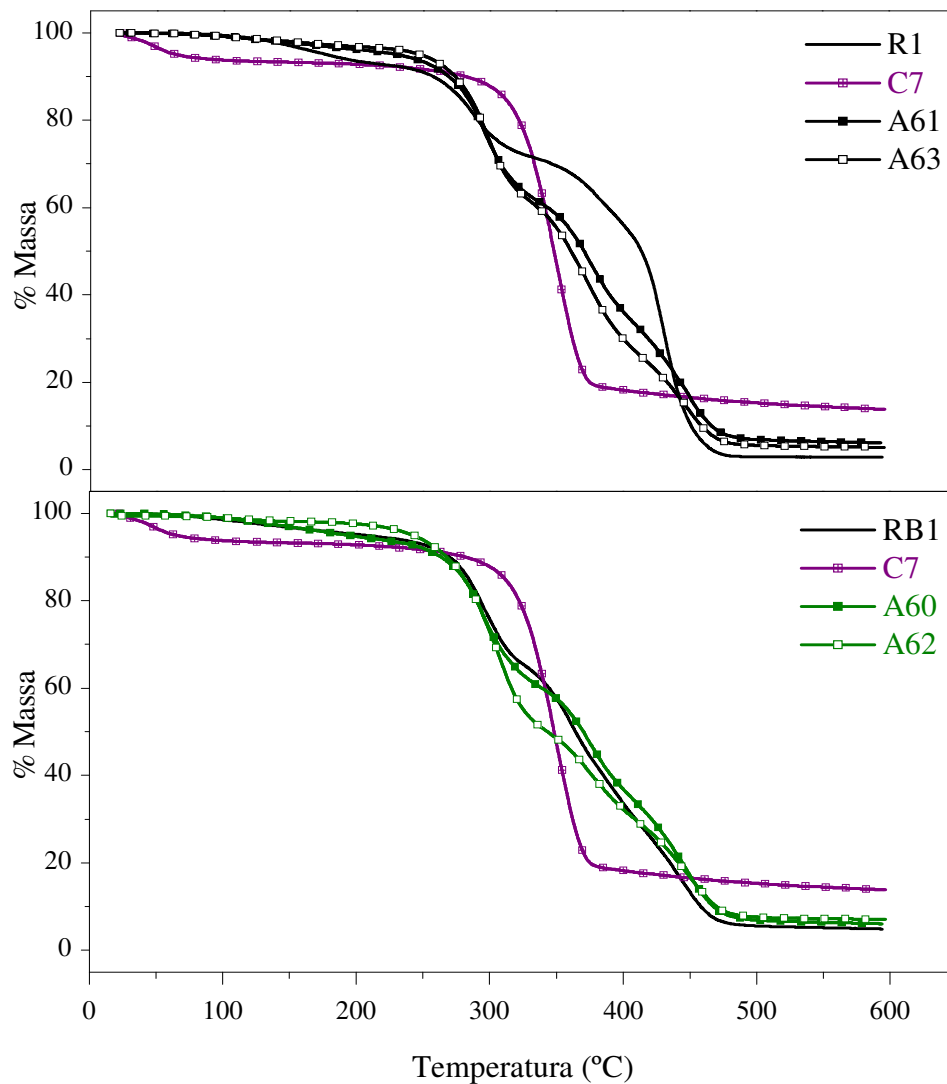


Figura 74 – Curvas TG para as amostras: C6 – fibra seca triturada; A60 e A62 – compósitos formados com a resina RB1 e A61 e A63 – compósitos formados com a resina **R1**.

Essa etapa a mais na formação dos compósitos com a resina R1, pode estar relacionada com a melhor interação com a fibra C7. Essa resina é monocomponente e na formulação a porcentagem de solvente é maior, com isso a penetração da resina na fibra que contém um solvente em comum (acetato de etil glicol) é facilitada.

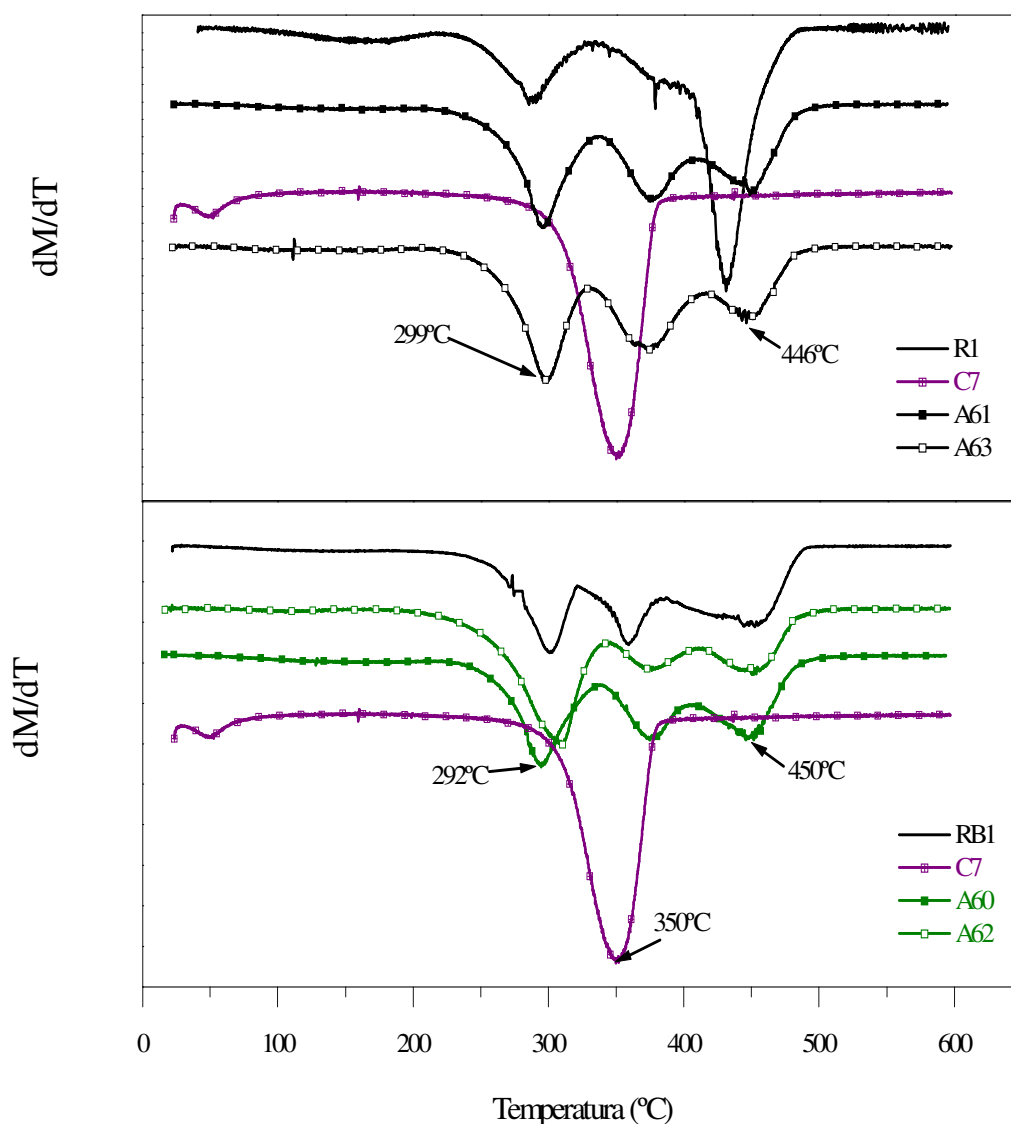


Figura 75 – Curvas DTG para as amostras: C6 – fibra seca triturada; A60 e A62 – compósitos formados com a resina RB1 e A61 e A63 – compósitos formados com a resina R1.

A Figura 76 apresenta as curvas de DTA para compósitos com a fibra úmida (C7) e observou-se que aparece um evento endotérmico aproximadamente em 303°C para as amostras A60, A61 e A63 e 311°C para A62. Esse evento apareceu em todos os compósitos analisados neste trabalho.

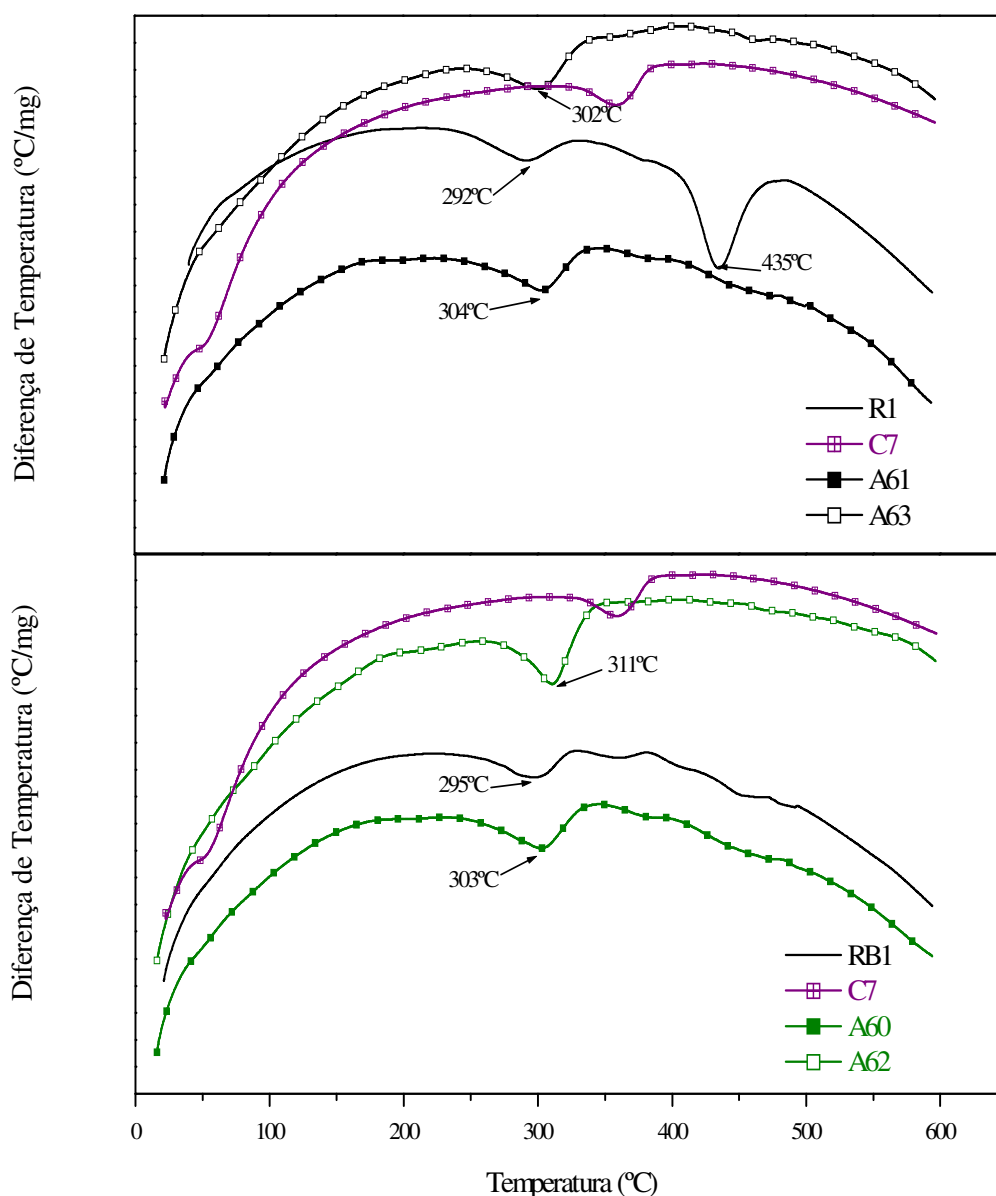


Figura 76 – Curvas DTA para as amostras: C6 – fibra seca triturada; A60 e A62 – compósitos formados com a resina RB1 e A61 e A63 – compósitos formados com a resina R1.

Considerando as propostas de decomposição sugeridas por Javni (2005) e De Carlo (2002), a primeira etapa de decomposição dos materiais PU seria a decomposição das cadeias de poliuretanos em isocianato e álcool, portanto seria uma etapa comum para todos os compósitos obtidos com uma variação de temperatura no intervalo de 290°C a 310°C dependendo do material analisado. Outra observação analisada foi que os compósitos com menor proporção de resina, se aproximaram mais da temperatura do primeiro evento

observado para a fibra, enquanto os mais concentrados para o evento da matriz, portanto, provavelmente a forma de decomposição é diferente em cada caso dos compósitos.

5.5.7 Determinação da Transição vítrea (Tg)

A temperatura de transição vítrea (Tg) é aquela na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia polimérica que se encontram na região não cristalina. A transição vítrea é caracterizada por uma diminuição da viscosidade do polímero (BERSHTEIN; EGOROV, 1994). A Tg pode ocorrer em uma temperatura específica e/ou em um intervalo de temperatura, dependendo do material analisado (HATAKEYAMA e QUINN, 1994). Portanto, um processo acompanhado de variação de capacidade calorífica se manifesta como variação na linha de base da curva DSC e na temperatura dessa variação encontra-se a Tg. A Figura 77 apresenta a curva DSC para a matriz PU moldada sem o reforço.

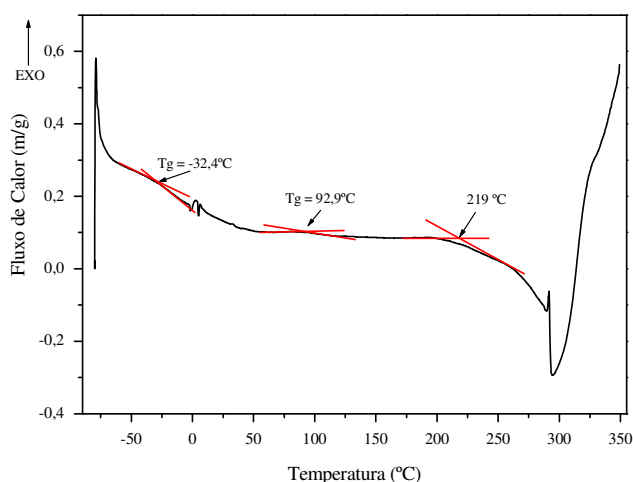


Figura 77 – Curva DSC para a matriz PU

A curva DSC apresentou duas variações da linha de base, sendo que esta variação não foi muito evidente para a segunda transição. A primeira temperatura indica a primeira transição vítrea (-32,4°C), mas o estado viscoelástico se prolonga até 92,9°C, em que se observa também uma variação da linha de base. Pois abaixo da Tg, o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais. Próximo a 219°C encontra-se o início de um evento endotérmico que pode se caracterizar como um processo de decomposição do material,

pois o material sintetizado não é cristalino. Para confirmar este processo, medidas adicionais foram realizadas.

A técnica de DSC não é tão sensível como a análise termodinâmica mecânica (TMA), por esse motivo foi feita a análise por TMA com o modo de expansão (Figura 78).

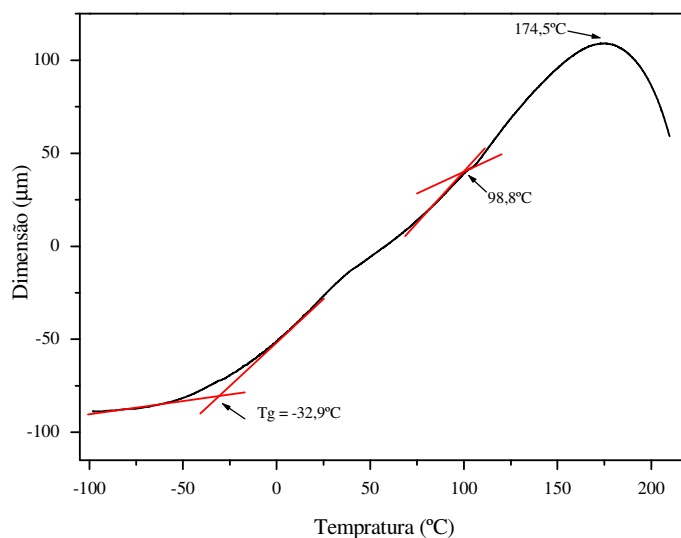


Figura 78 – Curva TMA para a matriz PU com variação de temperatura.

A maioria dos materiais sólidos se expande quando é submetido a um aquecimento e se contrai quando é submetida a um resfriamento (CALLISTER, 2002).

A partir do comportamento da curva observaram-se dois eventos que indicam as transições do material, o primeiro próximo a -32,9°C e o segundo em 98,8°C. A temperatura observada no pico representa a temperatura de amolecimento da matriz próximo a 175°C. Acima desta temperatura provavelmente se inicia o processo de decomposição, pois a amostra analisada é um termorrígido e para este tipo de material não se observa a fusão. A curva de DSC apresentou esse evento ao redor de 219°C.

A Figura 79 apresenta a curva DSC e a Figura 80 a curva TMA para o compósito (CP5).

Para o compósito também foi encontrado duas regiões que indicaram mudança de linha base no DSC, a primeira em -19,5°C e a segunda próximo a 76,5°C, observou-se que o intervalo de temperatura diminuiu para as duas técnicas analisadas, pelo TMA as temperaturas encontradas foram -19,3°C e 80,9°C. Portanto ocorreu uma diminuição do intervalo da Tg, sendo este um indicativo que o estado viscoelástico do compósito é menor

quando comparado com o da matriz, ou seja, o reforço interagiu com a matriz e suas cadeias tornaram-se mais rígidas.

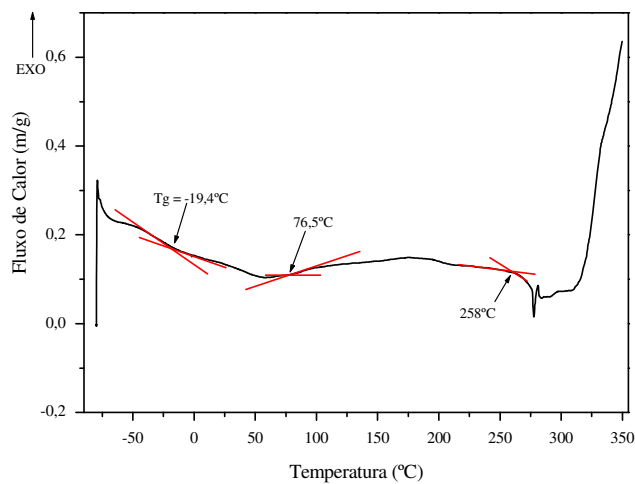


Figura 79 – Curva DSC do compósito PU/CB (CP5).

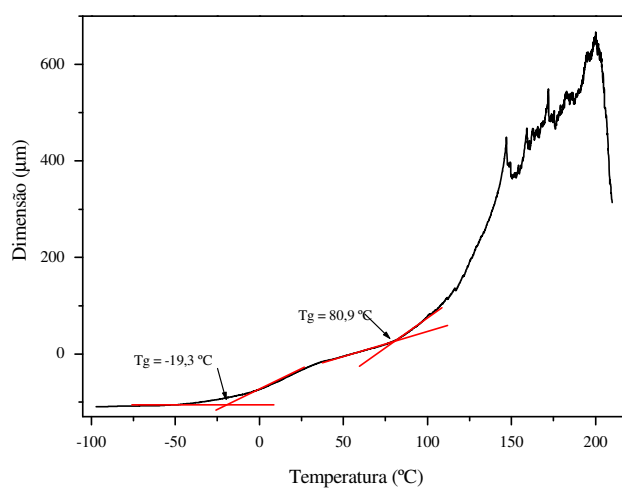


Figura 80 – Curva TMA para do compósito PU/CB (CP5).

As Figuras 81 e 82 apresentam as curvas DSC para os compósitos formados a partir da fibra úmida (C7), que passou pelo processo de troca de solvente, com as resinas RB1 e R1 respectivamente, na proporção de 1:2 de resina.

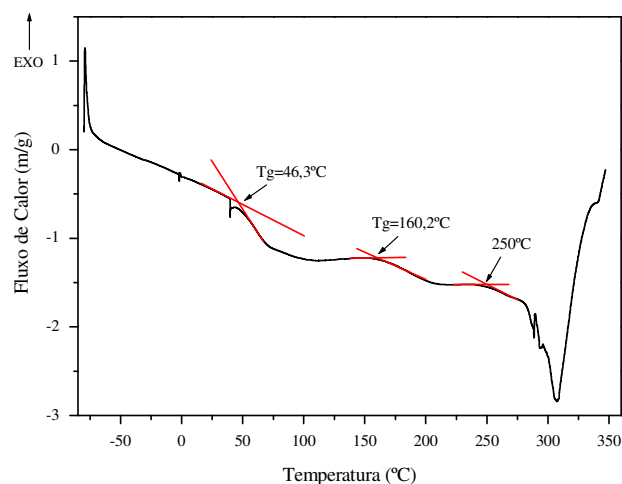


Figura 81 – Curva DSC do compósito A60, formada com a resina RB1.

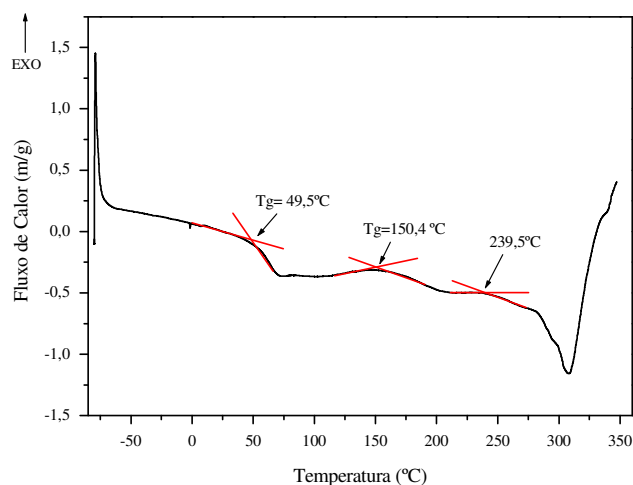


Figura 82 – Curva DSC do compósito A61, formada com a resina R1.

Os dois compósitos apresentaram duas transições vítreas como também foi observado nas amostras PB3 e CP5, porém os valores encontrados foram maiores para essas amostras. Essa diferença caracteriza o comportamento mais rígido e frágil dessas amostras. Para a amostra A 60 a primeira transição apareceu próxima a 46°C e segunda em aproximadamente 160°C , e para a amostra A61 em 49°C e 150°C . Esse comportamento mostrou que as duas resinas interagiram com a fibra úmida de maneira semelhante e que a proporção de resina utilizada para a formação do compósito foi alta, aumentando muito a primeira transição vítrea quando comparada com a temperatura encontrada para o compósito CP5 (-19°C). Portanto, pode-se dizer que a fibra (C7) foi modificada por meio

das duas resinas, pois a T_g da fibra sem modificação foi encontrada próxima a -16°C por Barud (2007).

As Figuras 83 e 84 apresentam as curvas DSC para as amostras A62 e A63, que foram formadas na proporção de 1:1 da CB úmida e resinas R1 e RB1.

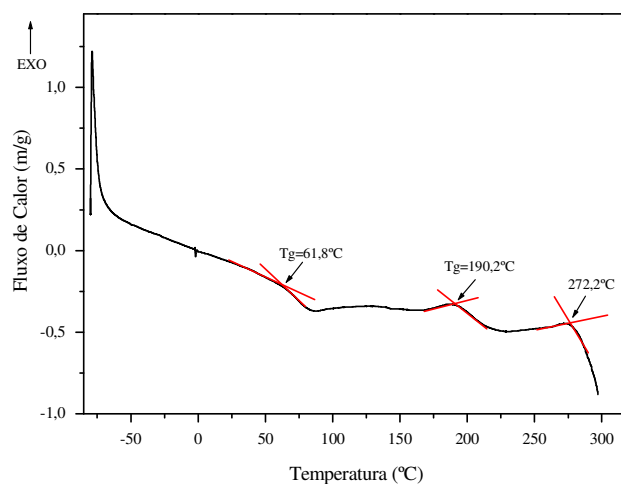


Figura 83 – Curva DSC do compósito A62, formada com a resina RB1.

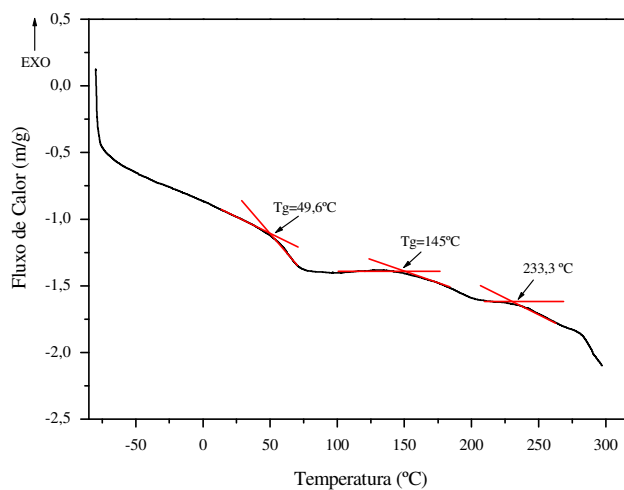


Figura 84 – Curva DSC do compósito A63, formada com a resina R1.

Para as amostras com menor proporção de resina observou-se que a primeira transição vítrea ocorreu em temperatura mais alta para a amostra A62, que foi formada com a resina RB1, em que a porcentagem de NCO livre foi maior. E para a amostra A61, as temperaturas não apresentaram grandes alterações, mostrando que a diferença na

proporção não influenciou na formação do compósito com a resina R1. A partir de 230°C, observou-se um evento endotérmico para todas as amostras formadas com a fibra (C7), sendo em temperaturas mais altas para as amostras formadas com a resina RB1. Esse evento pode ser caracterizado como a decomposição dos compósitos, como também observado para as amostras CP5 e PB3.

A partir dos resultados obtidos para os compósitos formados com a fibra C7, observou-se que a proporção de resina utilizada foi grande, pois os compósitos apresentaram valores altos de transição vítrea, formando materiais com baixa flexibilidade e quebradiços devido ao alto entrecruzamento entre a fibra e as resinas. Assim é necessário determinar novas proporções para a utilização da fibra C7 com as resinas, pois é possível obter uma fibra mais reforçada com maior flexibilidade.

5.5.8 Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

Para materiais compósitos e sistemas estruturados que são formados por vários componentes e não somente um, a análise dinâmico mecânica é muito complexa, pois é necessário conceitos micromecânicos (MURAYAMA, 1978). Para facilitar a interpretação das curvas de viscoelasticidade costuma-se dividi-las em quatro regiões: região vítrea (1), região de transição (2), região de borracha (3) e região terminal (4). A região vítrea predomina o sólido rígido, na região terminal o estado viscoelástico líquido e nas outras duas regiões intermediárias observa-se o comportamento desde o rígido até o macio, que no caso de polímeros é a região onde ocorrem a maioria das transições.

O comportamento dinâmico mecânico obtido para a matriz (PB3) e para o compósito (CP5) foi medido a 1Hz e pode ser observado na Figura 85.

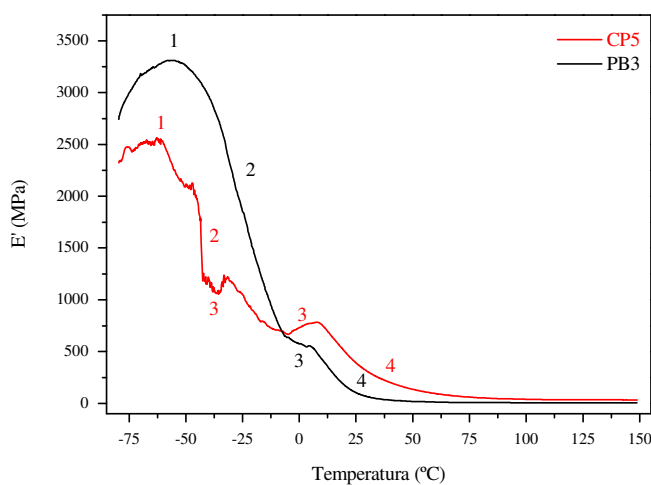


Figura 85 – Curvas do módulo de armazenamento para a matriz PU (PB3) e para o compósito (CP5).

A baixas temperaturas o módulo de armazenamento (E') é maior que 3 GPa para a matriz e 2,5 GPa para compósito, as amostras nessa região são duras e frágeis, pois é característica da região vítrea.

Com o aumento da temperatura as amostras começam a adquirir movimentos rotacionais e translacionais nos finais das cadeias, que caracteriza a região de transição, mas não envolve movimentação das moléculas como um todo. A faixa de temperatura dessa região varia de -45 a -4,7°C para a matriz (Figura 85). Para o compósito essa região apresentou-se menor, pois aparece uma região constante no modulo de armazenamento que pode estar relacionado com a heterogeneidade do compósito, pois a fibra dificulta a iniciação da movimentação dos grupos finais e precisa de mais energia para a movimentação.

Essa região constante do E' indica a região de borracha (3) em que os movimentos são mais rápidos devido ao aumento da temperatura, porém o movimento molecular ainda está restrito pelas ramificações da cadeia, e não sofrem mudanças permanentes na conformação molecular. Portanto, o compósito possui duas regiões de borracha (3) justamente devido a sua heterogeneidade (matriz e fibra).

Uma explicação para este fato pode estar relacionada com a escolha da amplitude, pois não foi encontrado referências sobre a amplitude ideal para ser utilizada nos ensaios. Valores muito baixos observam-se um aumento na relação sinal/ruído dificultando a quantificação da resposta e para valores muito altos pode provocar deslocamentos que ultrapassem a região de viscoelasticidade linear (MURAYAMA, 1978).

A matriz estudada tem características termorrígidas, pois suas interações consistem de ligações químicas primárias que permanecem intactas com o aumento de temperatura, impedindo a movimentação das cadeias umas sobre as outras. Portanto, na região terminal (4) o módulo permanece constante para um polímero entrecruzado até temperaturas próximas de sua decomposição, no caso da matriz a curva obtida apresentou uma diminuição até aproximadamente 8 MPa e permaneceu constante até o final da análise e deve permanecer até o início da decomposição. Essa diminuição do módulo após a região de borracha pode ser devido a presença do óleo de mamona que é conhecido por sua característica plastificante nos materiais.

O compósito também apresentou uma diminuição do módulo de armazenamento, mas permaneceu constante próximo a 47MPa o que caracteriza a influencia do reforço na matriz.

O módulo de perda (E'') e o $\tan \delta$ podem ser observados na Figura 86, o E'' apresentou dois picos máximos para a amostra PB3 (matriz) um em 288 MPa e o segundo próximo a 253 MPa, e para o compósito (CP5) 296 MPa, sendo este o de maior intensidade.

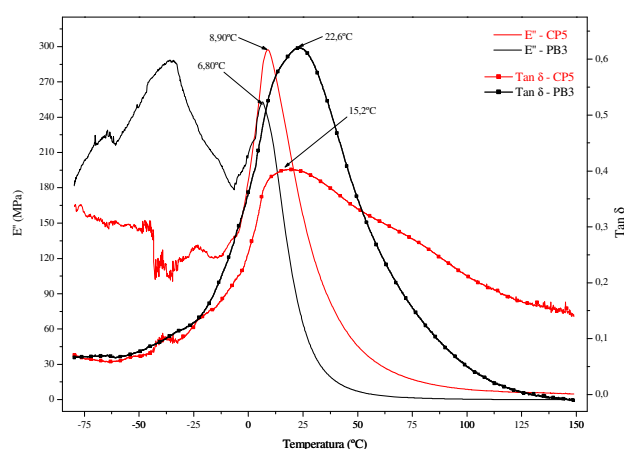


Figura 86 – Curvas do módulo de perda para a matriz PU e para o compósito PU/CB.

A razão entre o módulo de perda e o de armazenagem fornece o valor do $\tan \delta$, que pode ser considerado a variável que define a taxa da mudança do Módulo de Elasticidade. Seu valor máximo em função da temperatura define a mudança máxima que ocorre com o módulo de Elasticidade e a temperatura de transição vítrea (T_g) (MURAYAMA, 1978).

De acordo com Canevarolo (2002), na literatura ainda não há um consenso sobre qual variável usar e de que forma determinar a temperatura de uma transição, encontrando-

se até cinco métodos possíveis: a temperatura do início da queda em E' , do início ou do pico da curva $\tan \delta$ ou o pico em E'' .

Assim, considerando o pico da curva $\tan \delta$ como referência para a determinação da T_g , observou-se a influencia do plastificante (óleo de mamona) na curva, pois o uso de plastificantes abaixa a temperatura de T_g e alargam o pico de $\tan \delta$ (MURAYAMA, 1978). Essa influência foi observada na curva de $\tan \delta$ e a T_g encontrada para a matriz ficou próximo a 23°C e para o compósito 15°C. Esses valores foram diferentes dos obtidos pelas outras técnicas utilizadas neste trabalho, porém a temperatura também foi menor para o compósito que para a matriz sem o reforço, mostrando que a fibra de CB está dificultando os movimentos das cadeias poliméricas.

Outra observação no caso de polímeros é o valor encontrado de $\tan \delta$, pois ele pode variar de zero a infinito e normalmente para polímeros observa-se o intervalo entre 0,001 e 3. Para a matriz encontrou-se o valor próximo a 0,65 e 0,4 para o compósito, apesar da diferença ser pequena nos valores de $\tan \delta$, eles indicam que o compósito tem comportamento mais próximo de um sólido elástico ideal que a matriz.

5.5.9 Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos permitem a determinação de propriedades mecânicas que se referem ao comportamento do material quando sob a ação de esforços e que são expressas em função de tensões e/ou deformações. As tensões representam a resposta interna aos esforços externos que atuam sobre uma determinada área em um corpo. Neste trabalho os ensaios mecânicos foram feitos com a finalidade de obter novas informações sobre os materiais produzidos por meio dos ensaios com corpo de prova.

5.5.9.1 Ensaios de Tração

O ensaio consistiu na aplicação de uma carga de tração uniaxial crescente no corpo de prova até a ruptura. A Figura 87 ilustra os corpos de prova após o ensaio.

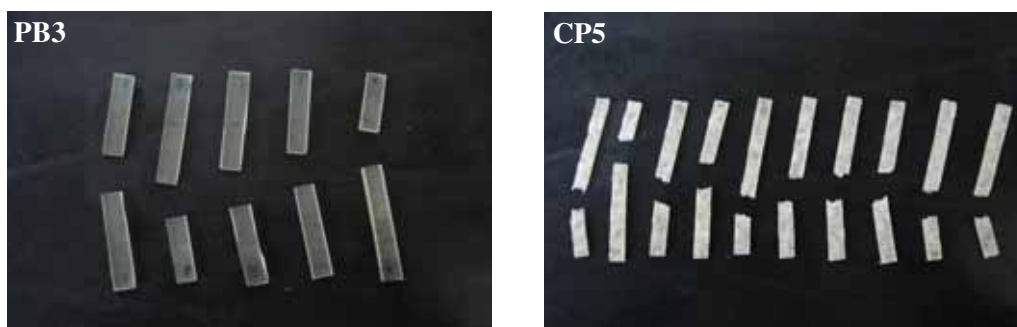


Figura 87 – Ilustração das amostras submetidas ao ensaio de tração.

A curva de tensão de tração pela deformação sofrida no corpo de prova está ilustrada na Figura 88, para representar o comportamento observado em todas as amostras utilizou-se uma amostra da matriz e uma do compósito.

A partir das curvas tensão-deformação obtidas para os compósitos foi possível observar as três principais regiões da curva: elástica, de escoamento e a plástica. Analisando-se a região elástica observou-se que ela foi maior para o compósito e resultou em um aumento do módulo de Young próximo a 500% comparado com a matriz, esse resultado mostrou que a fibra de CB, mesmo sendo descontínua está atuando como um reforço eficiente para a matriz.

A região de escoamento caracteriza um aumento relativamente grande na deformação, acompanhado por uma pequena variação na tensão. Para o compósito essa região apareceu em todas as amostras, com uma única região, esse comportamento foi diferente do observado para as amostras da matriz, em que a região de escoamento aparece várias vezes até o rompimento da amostra. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 34 e 35.

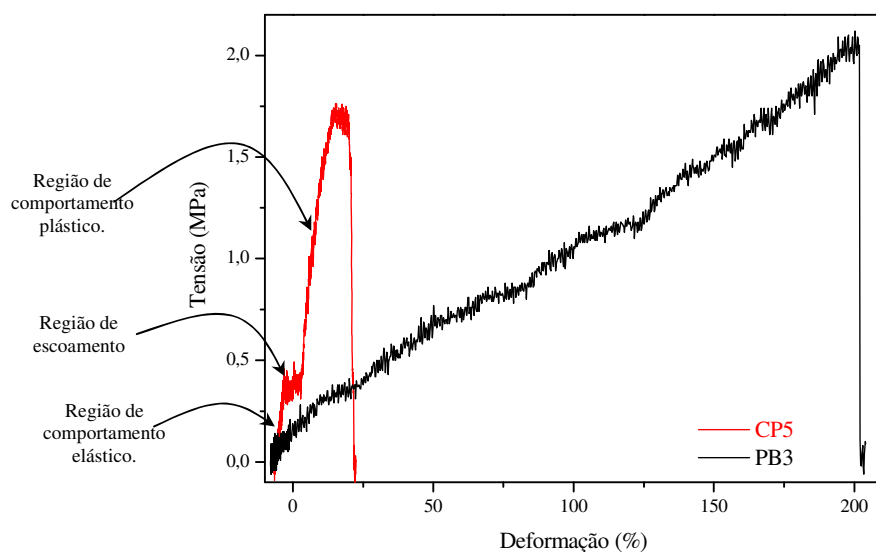


Figura 88 – Curva tensão-deformação para as amostras CP5 (compósito) e PB3 (matriz).

Tabela 34 – Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para a matriz (PB3).

Amostra	Lim. Escoam (MPa)	Mod YOUNG (MPa)	Carga Max. (N)	Tensão Rupt (MPa)	Alongamento (mm)
1	0,83	1,97	53,12	1,72	53,67
2	0,79	1,62	46,64	1,41	51,32
3	0,72	1,70	45,80	1,54	47,14
4	0,94	1,80	59,06	2,00	66,65
5	0,81	1,80	51,15	1,90	58,86
Média	0,82	1,78	51,15	1,71	55,53

A região plástica foi observada em todas as amostras e é caracterizada pela presença de deformações permanentes no corpo de prova. Observou-se que a matriz apresentou uma alta capacidade de deformação, comparada com o compósito. Esse fato também pode ser observado pelos valores obtidos pelo alongamento das amostras, em que a matriz apresentou em média 55 mm de alongamento, enquanto a o compósito somente 7mm. Esse dado mostra que a fibra ajudou a diminuir o alongamento da amostra em 7 vezes.

Tabela 35 – Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para o compósito (CP5).

Amostras	Lim. Escoam (MPa)	Mod YOUNG (MPa)	Carga Max. (N)	Tensão Rupt (MPa)	Alongamento (mm)
1	1,39	10,33	37,57	1,68	6,70
2	1,15	9,43	41,35	1,35	5,99
3	1,15	9,38	47,50	1,44	7,53
4	1,26	7,24	47,29	1,54	6,95
5	1,07	7,24	42,48	1,31	8,18
6	1,22	11,25	43,61	1,44	6,20
7	1,10	8,91	42,39	1,34	6,76
8	1,10	9,28	44,98	1,49	8,17
9	1,08	10,12	43,00	1,42	7,39
10	1,07	8,61	37,38	1,24	6,82
Média	1,16	9,18	42,75	1,43	7,07

A partir dos ensaios foi possível observar que a fratura ocorreu próximo a fibra para as amostras de compósito. Como a fibra foi triturada, o número de defeitos que podem surgir é maior e o comprimento da fibra pode influenciar na maioria dos ensaios mecânico. Fibras longas são mais favoráveis para o reforço, pois o número de defeitos provocados nas pontas das fibras são menores, pois ocorre uma diminuição da porcentagem de pontas para a mesma proporção de fibra (CALLISTER, 2002). Neste trabalho inicialmente foi estudado o uso da fibra contínua na forma de tiras, porém o processo de formação do compósito foi complicado e não apresentou boas condições após a moldagem. Já o processo de formação do compósito com a fibra descontínua foi mais simples e consequentemente em grande escala se torna mais barato, por esse motivo optou-se pelo uso da fibra descontínua nesse trabalho, mesmo conhecendo as falhas que ela pode provocar.

5.5.9.2 Ensaios de Fluência (CREEP)

A maioria dos materiais são submetidos a operações por longos períodos sob condições de temperaturas e tensão mecânica estática. Estas condições são favoráveis a mudanças de comportamento dos materiais com relação as suas propriedades. Para analisar esse comportamento nos materiais estudados o ensaio de fluência foi feito com a variação da temperatura de 10 em 10°C a partir de 30°C até 110°C, com aplicação de uma força de

1MPa em ciclos de 20 min para a matriz e para o compósito, como pode ser observado na Figura 89.

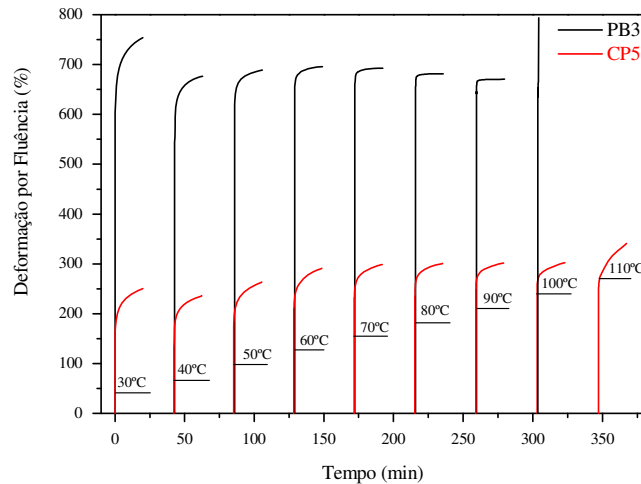


Figura 89 – Curva de deformação por fluência para as amostras: matriz (PB3) e compósito (CP5) com uma tensão de 1MPa.

O compósito apresentou um comportamento melhor que a matriz considerando a influencia da temperatura, pois em 100°C o corpo de prova da matriz rompeu durante o ensaio. A matriz apresentou uma deformação maior que o compósito e pouca variação com o aumento da temperatura, pois com o aumento da temperatura as cadeias de um termorrígido tendem a perder sua flexibilidade tornando-se mais rígidos até o rompimento. No caso da matriz, pode-se dizer que o material sofreu falha por fadiga, ou seja, é um tipo de falha que ocorre normalmente após um período de tensão repetitiva ou ciclo de deformação (CALLISTER, 2002) como é o caso. Já o compósito apresentou uma deformação menor e o efeito da temperatura não causou o rompimento da amostra até a temperatura estudada, mostrando que a fibra ajudou no reforço da matriz, ou seja, o material não apresentou a mesma falha por fadiga apresentada pela matriz.

Outro ensaio foi feito com um aumento de tensão (3MPa) e observou uma melhor resistência para o compósito. O compósito agüentou uma tensão maior em várias temperaturas e somente próximo de 80°C começou a apresentar a falha por fadiga e em 90°C sofreu a ruptura do corpo de prova, como pode ser observado na Figura 90.

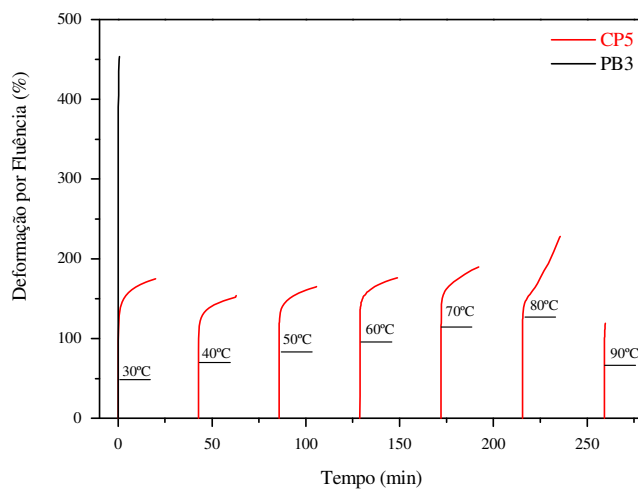


Figura 90 – Curva de deformação por fluência para as amostras: matriz (PB3) e compósito (CP5) com uma tensão de 3MPa.

Para a matriz esse último ensaio não foi satisfatório, pois ela não suportou a tensão aplicada, ela somente suportou o início do ensaio em 30°C e por um tempo pequeno, porém não foi observado fratura no corpo de prova. É difícil realizar uma comparação com os outros tipos de polímeros, pois a matriz estudada tem alto entrecruzamento devido as diferentes funcionalidades de seus precursores. Os ensaios realizados ainda são preliminares e estudos futuros serão feitos para melhor entender o comportamento da matriz e compósito submetidos a tempos longos de tensão em diferentes temperaturas.

6 Conclusão

No presente trabalho foi caracterizado as fibras de celulose bacteriana seca, liofilizada e úmida usadas como matéria prima para produção de compósitos. O melhor estado da fibra para a formação do compósito foi a fibra com uma porcentagem de água, presente na sua estrutura, sendo no máximo 15%. As fibras apresentaram boa estabilidade térmica próximo a 250°C, mostrando que o processo de secagem da fibra não influenciou muito na sua estabilidade.

Para as diferentes resinas sintetizadas, observou-se que o processo de síntese influenciou nas propriedades das resinas monocomponentes obtidas, como: viscosidade, índice de NCO livre, estabilidade térmica e tempo de cura. Mostramos também que a resina monocomponente PU não serve para formação de materiais com grandes espessuras, sendo sua aplicação favorável em compósitos para reagir diretamente com a fibra ou revesti-la proporcionando melhor resistência e também para ser aplicada em revestimentos em geral.

Na formação dos compósitos com a fibra de CB e as matrizes estudadas podem-se destacar os seguintes pontos:

- ✓ O compósito formado com a fibra úmida, a partir do processo de troca de solvente, apresentou um grande aumento na transição vítrea para as duas resinas (R1 e RB1) utilizadas. A proporção de resina utilizada na formação dos compósitos com a fibra úmida deve ser menor que 1:1, pois até essa proporção o material perdeu sua elasticidade, formou um material rígido e frágil;
- ✓ Os ensaios de tração mostraram que a fibra de CB serve como reforço mesmo sendo descontínua, pois aumentou o módulo de Young em 5 vezes, apresentou menor escoamento e menor deformação quando comparado com a matriz;
- ✓ Os ensaios de fluência mostraram que a matriz tem alta elasticidade, pois a deformação foi pequena e a recuperação foi quase 100% após a tensão aplicada (1MPa). Por outro lado, com aumento da tensão (3MPa), a matriz apresentou maior fadiga. E para o compósito o ensaio mostrou que a fibra ajudou a melhorar a resistência da matriz suportando até 80°C a tensão de 3 MPa.

7 Perspectivas do Trabalho

- ✓ Determinar a melhor proporção de resina para revestir a fibra de CB que passou pelo processo de troca de solvente e aplicar em diferentes formas da fibra como: tiras, fios e mantas;
- ✓ Obter uma fibra com propriedades mecânicas melhores que as utilizadas atualmente;
- ✓ Utilizar essa fibra em diferentes matrizes, por exemplo: epóxi e outras de PU;
- ✓ Fazer testes de cito e de biocompósitos;
- ✓ Fazer testes para a moldagem de próteses com os compósitos obtidos.

8 Referências

ALVEREZ, V. A.; FRAGA, A. N.; VA'ZQUEZ A. Effects of the moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer–sisal fiber biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 4007–4016, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 16-98b**: standard terminology for paint, related coatings, materials, and applications. West Conshohocken, 1999. 8 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1200- 94 (Reapproved 1999)**: standard test method for viscosity by ford viscosity cup. West Conshohocken, 1999. 3 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1957-86 (Reapproved 1995)**: standard test method for hydroxyl value of fatty oils and acids. West Conshohocken, 1986. 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1959-97**: standard test method for iodine value of drying oils and fatty acids. West Conshohocken, 1997. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1980-87 (Reapproved 1998)**: standard test method for acid value of fatty acids and polymerized fatty acids. West Conshohocken, 1987. 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2572-97**: standard test method for isocyanate groups in urethane materials or prepolymers. West Conshohocken, 1998. 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 3878-95**: standard terminology for composite materials. West Conshohocken, 1999. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1639**: standard terminology for acid value of organic coating materials, 1990. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Pasta celulósica - determinação de viscosidade intrínseca em solução de cuproetilenodiamina (CUEN) com viscosímetro do tipo capilar**: C26 1996. IPT. O papel. p. 110-118, set. 1996.

BARANOV, A. I.; ANISIMOVA, V. N.; KHRIPUNOV, A. K. Glass transition and dielectric properties of acetobacter xylinum cellulose. Disponível em: <http://edu.ioffe.ru/conf/ferro2002/abstr/sf_p090.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2006.

BARUD, H. S.; RIBEIRO C. A.; CRESPI, S.; MARTINES, M. A. U.; DEXPERT-Ghys, J.; MARQUES, R. F. C.; MESSADEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Thermal characterization of bacterial cellulose-phosphate composite membranes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 815-818, 2007.

BARUD, H. S. **Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana**. 2006. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

BERSHTEIN, V. A.; EGOROV, V. M. Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology. New York: Ellis Horwood Ltd, 1994. 272 p.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1999.

BOTARO, V. R.; GANDINI, A. Chemical modification of the surface of cellulosic fibres. 2 Introduction of alkenyl moieties via condensation reactions involving isocyanate functions. **Cellulose**, v. 5, p. 65-78, 1998.

BOTARO, V. R.; GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Heterogeneous chemical modification of cellulose for composite materials. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 18, p. 107-117, 2005.

BROWN, R. M. Jr. Cellulose structure and biosynthesis. **Pure Applied Chemistry**, v. 71, n. 5, p. 767-775, 1999.

BROWN R. M. Jr.; GRETZ, D. S.; MICHAEL R. **Magnetic alternation of cellulose during its biosynthesis**. US n. 4.891.317, 2 jan. 1990.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Editora Artliber, 2002. 448 p.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 881 p.

CAO, Q.; LIU, P. Structure and mechanical properties of shape memory polyurethane based on hyperbranched polyesters. **Polymer Bulletin**, v. 57, p. 889–899, 2006.

CENTRE DE RECHERCHES SUR LES MACROMOLÉCULES VÉGÉTALES.
Disponível em: <<http://webenligne.cermav.cnrs.fr>>. Acesso em: 01 set. 2006.

CHANDRA, R.; SINGH, S. P.; GUPTA, K. Damping studies in fiber-reinforced composites: a review. **Composite Structures**, v. 46, p. 41-51, 1999.

CHATTOPADHYAY, D. Y.; PRASAD, P. S. R.; SREEDHAR, B.; RAJU, K. V. S. N. The phase of moisture cured polyurethane-urea during cure. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, p. 296-304, 2005.

CHATTOPADHYAY, D. K.; MISHRA, A. K.; SREEDHAR, B.; RAJU, K. V. S. N. Thermal and viscoelastic properties of polyurethane-imide/clay hybrid coatings. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1837-1849, 2006.

CHIERICE, G. O.; POLITO, W. L.; MIELI, A. C.; CLARO NETO, S.; JOANNE, E.; MIQUELINO, F. L. C. **Processo de síntese de pré-polímeros de polióis necessários para a preparação de formulações poliuretanas adequadas ao bloqueio de pressurização de cabos telefônicos**. BR n. PI 8.703.786, 9 jul. 1987.

COLLIER, J. R.; LU, M.; FAHRURROZI, M.; COLLIER, B. J. Cellulosic reinforcement in reactive composite systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 1423-1430, 1996.

CZAJA, W.; KRYSZYNOWICZ, A.; BIELECKI, S.; BROWN, R. M. Jr. Microbial cellulose: the natural power to heal wounds. **Biomaterials**, v. 27 p. 145–151, 2006.

De CARLO, E. **Desenvolvimento e caracterização de um poliuretano monocomponente baseado em óleo vegetal com processo de cura pela umidade do ar**. 2002. 207 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Escola de Engenharia e Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

DAVID, D. J.; STALEY, H. B. **Analytical chemistry of the polyurethane**. New York: Wiley Interscience, 1979. 357 p.

DOMBROW, B. A. **Polyurethanes**. 2nd ed. New York: Reinhold Publishing, 1965.

DUBEY, V.; SAXENA, C.; SINGH, L.; RAMANA, K.V.; CHAUHAN, R. S. Pervaporation of binary water–ethanol mixtures through bacterial cellulose membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 27, p. 163–171, 2002.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 247 p.

GEORGE, J.; RAMANA, K. V.; SABAPATHY, S. N.; JAGANNATH, J. H.; BAWA, A. S. Characterization of chemically treated bacterial (*Acetobacter xylinum*) biopolymer: some thermo-mechanical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 37, p. 189-194, 2005.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis**: fundamentals and applications to polymer science. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1994. 190 p.

HARE, C. H. A review of polyurethanes: formulation variables and their effects on performance. **Journal of Protective Coatings & Linings**, v. 11, p. 34-44, 2000.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1689-1762, 2001.

HEPBURN, C. Trends in polyurethane elastomer technology. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1., 1991, São Paulo. São Paulo: ABPOL, 1991. p. 156-172.

HIRAI, A.; TSUJI, M.; HORII, F. TEM study of band-like cellulose assemblies produced by *Acetobacter xylinum* at 4°C. **Cellulose**, v. 9, p. 105-113, 2002.

HISANO, C. **Desenvolvimento de materiais compósitos baseados em celulose bacteriana produzida por *Acetobacter xylinum***, 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

HULL, D. **An introduction to composite materials**. London: Cambridge University Press, 1981.

IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUCHIONO, A. Review: bacterial cellulose: a masterpiece of nature's arts. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 261-270, 2000.

JAVNI, I.; PETROVIC, Z. S.; GUO, A.; FULLER, R. Thermal stability of polyurethanes base on vegetable oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 1723-1734, 2000.

JONAS, R.; FARAH, L. F. Production and application of microbial cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 101-106, 1998.

KENDAGANNASWAMY, B. K.; SIIDDARAMAIAH. Chain-extended polyurethanes: synthesis and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, p. 359-369, 2002.

KLECHKOVSKAYA, V. V.; BAKLAGINA, Y. G.; STEPINA, N. D.; KHRIPUNOV, A. K.; BUFFAT, P. A.; SUVOROVA, E. I.; ZANAVESKINA, I. S.; TKACHENKO, A. A.; GLADCHENKO, S. V. Structure of cellulose *Acetobacter xylinum*. **Crystallography Reports**, v. 48, n. 5, p. 755-762, 2003.

KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; UDHARDT, U.; MARSCH, S. Bacterial synthesized cellulose – artificial blood vessels for microsurgery. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1561-1603, 2001.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; KINK, H.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; KRAMER, F.; HEßLER, N.; HORNUNG, M.; SCHMAUDER, H.; MARSCH, S. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. In: KLEMM, D. **Advances in Polymers Science**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. v. 1, p. 49.

KOSSAKA, J. **Método de reciclagem de espuma rígida de poliuretano de refrigeradores e congeladores de uso doméstico**. 2004. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalurgia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KOYAMA, M.; HELBERT, W.; IMAI, T.; SUGIYAMA, J.; HENRISSAT, B. Parallel-up structure evidences the molecular directionality during biosynthesis of bacterial cellulose. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 94, p. 9091-9095, 1997.

KRAMER, F.; KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; HEßLER, N.; WESARG, F.; FRIED, W.; STADERMANN, D. Nanocellulose polymer composites as innovative pool for (bio)material development. **Macromolecules Symposia**, v. 244, p. 136-148, 2006.

KRISHNAMACHARI, S. I. **Applied stress analysis of plastics**: a mechanical engineering approach. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993. 593 p.

KUMAR, A. P.; REDDY, K. R.; RANA, S.; LONKAR, S. P.; RAUT, K. G.; SINGH, R. P. Synthesis, characterization, and performance evaluation of novel stabilized TDI-based polyurethane coatings under accelerated weathering. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 11, p. 13-20, 2005.

KUZAK, S. G.; HILTZ, J. A.; WAITKUS, P. A. Impact performance of phenolic composites following thermal exposure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 349–361, 1998.

MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA C. M. F. **Química experimental de polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2004. p. 344.

MANZANI, D. **Determinação da relação das fases I α e I β na celulose produzida pela cepa *Glucanoacetobacter xylinus* da empresa BIONEXT®**. 2004. 38 f. Monografia – (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 2014–2025, 2005.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials**: engineering and science. London: Chapman & Hall, 1994.

MOHAPATRA, D. K.; DAS, D.; NAYAK, P. L.; LENKA, S. Polymer from renewable resource. XX. Synthesis, structure, and thermal properties of semi-interpenetrating polymer networks based on cardanol- formaldehyde-substituted aromatic compounds copolymerized resins and castor oil polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, p. 837-842, 1998.

MOLLIKA, F.; VENTRE, M.; SARRACINO, F.; AMBROSIO, L.; NICOLAIS, L. Mechanical properties and modeling of a hydrophilic composite used as a biomaterial. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 92-101, 2006.

MOTHÈ, C. G.; ARAÚJO, C. R. Properties of polyurethane elastomers and composites by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 357-358, p. 321-325, 2000.

MURUYAMA, T. **Dynamic mechanical analysis of polymeric material**. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. 231 p.

NAKAGATTO, N. A.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 80, p. 93-97, 2005.

NAYAK, P.; MISHRA, D. K.; PARIDA, D.; SAHOO, K. C.; NANDA, M.; LENKA, S.; NAYAK, P. L. Polymer from renewable resource. IX. Interpenetrating polymer networks based on castor oil polyurethane poly(hydroxyethyl metacrylate): synthesis, chemical, thermal, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 671-679, 1995.

OERTEL, G. **Polyurethane handbook**. Munich: Hanser Gardner Publishers, 1985.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: a vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1086-1091, 2006.

O'SULLIVAN, A. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173-207, 1997.

ONDO, T. The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose. **Cellulose**, v. 4, p. 281-292, 1997.

ORTS, J. W.; SHEY, J.; IMAM, S. H.; GLENN, G. M.; GUTTMAN, M. E.; REVOL, J. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 4, p. 301-306, 2005.

PANDEY, L. K.; SAXENA, C.; DUBEY, V. Studies on pervaporative characteristics of bacterial cellulose membrane. **Separation Purification Technology**, v. 42, p. 213-218, 2005.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Sugarcane bagasse reinforced phenolic and lignophenolic composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 880-888, 2002.

PÉREZ, S.; MACKIE, B. Structure and morphology of cellulose, 2001. Disponível em: <<http://www.cermav.cnrs.fr/glyco3d/index.php>>. Acesso em: 05 ago. 2006.

PETROVIC, Z. S.; ZHANG, W.; ZLATANIC', A.; LAVA, C. C.; ILAVSKY, M. Effect of OH/NCO Molar Ratio on Properties of Soy-Based Polyurethane Networks. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, p. 5-12, 2002.

PICKER, K. M.; HOAG, S. W. Characterization of the thermal properties of microcrystalline cellulose by modulated temperature differential scanning calorimetry. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 91, p. 342-349, 2002.

PINTO, U. F.; MONTEIRO, E. E. C. Efeito da massa molar e o teor de poliuretano nas propriedades mecânicas de misturas poli (metacrilato de metila) /poliuretano. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 156-162, 2005.

PLÉPIS, A. M. G. **Caracterização térmica e viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas de óleo de mamona**. 1991. 155 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.

PRINCI, E.; VICINI, S.; PEDEMONTE, E.; ARRIGHI, A.; MCEWEN, I. Thermal characterization of cellulose based materials investigation of water content. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, p. 369-373, 2005.

QUI, W.; ZHANG, F.; ENDO, T.; HIROTSU, T. Isocyanate as a compatibilizing agent on the properties of highly crystalline cellulose/ polypropylene composites. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 3607-3614, 2005.

ROWELL, M. R.; SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. F.; JACOBSON, R. E. Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. In: LEÃO, A.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. (Ed.). **Lignocellulosic: plastic composites**. São Paulo: USP/UNESP, 1997.

SAUNDERS, J. H.; FRISCH, K. C. **Polyurethanes: chemistry and technology/ part I**. New York: John Wiley, 1962.

SAUNDERS, K. J. **Organic polymer chemistry: an introduction to organic chemistry of adhesives, fibers, paints, plastics and rubbers**. 2nd ed. London: Chapman Hall, 1988. 502 p.

- SAVY FILHO, A. **Cultura da mamoneira**. Campinas: IAC. Centro de Grãos e Fibras/Oleaginosas. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/Tecnologias/Mamona/Mamona.htm>>. Acesso em: 06 set. 2006.
- SAWYER, L. C.; GRUBB, D. T. **Polymer microscopy**. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1996. 399 p.
- SHANKS, R. A.; HODZIC, A.; WONG, S. Thermoplastic biopolyester natural fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 2114–2121, 2004.
- SILVA, C. G. **Fibras celulósicas têxteis em compósitos de matriz fenólica**. 2006. 159 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Instituto de Química e Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- SILVA, R. V. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. 157 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- SILVESTRE FILHO, G. D. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de C: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril**. 2001. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- SINGH, P.; KAUSHIK, A.; GUPTA, P. Characterization of castor oil and diphenyl methane diisocyanate-based polyurethane-polystyrene interpenetrating networks. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 24, n. 14, p. 1479-1491, 2005.
- STEINBÜCHEL, A.; DOI, Y. (Ed.). **Biotechnology of biopolymers**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2005. p. 381-435.
- TAKAHASHI, M. F. K. **Sobre a caracterização a utilização de polibutadieno hidroxilado, diisocianatos e pré-polímeros na síntese de poliuretanos: para aplicações como propelentes e proteção térmica de sistemas de propulsão de foguetes**. 1996. 386 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- TURI, E. A. **Thermal characterization of polymeric materials**. 2nd ed. London: Academic Press, 1981. v. 1.

- VANDERHART, D. L.; ATALLA, R. H. (Ed.). **The structures of cellulose:** characterization of the solid states. Washington: American Chemical Society, 1987. p. 88-118. (ACS Symposium, v. 340).
- VIGO, T. L. Interaction of cellulose with other polymer: retrospective and prospective. **Polymer for Advanced Technologies**, v. 9, p. 539-548, 1998.
- VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**, Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em: 10 set. 2006.
- WADA, M.; SUGIYAMA, J.; OKANO, T. Native celluloses on the basis of two crystalline phase (I_α/I_β) system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 49, n. 8, p. 1491-1496, 1993.
- WOODS, G. **Flexible polyurethane foams:** chemistry and technology. London: Applied Science Publishers, 1982.
- YAMAMOTO, H.; HORRI, F.; ODANI, H. Transformation of valonia cellulose crystals by an alkaline hydrothermal treatment. **Macromolecules**, v. 23, p. 3196-3198, 1989.
- ZHABANKOV, R. G. **Infrared spectra of cellulose and its derivatives**. New York: Consultants Bureau, 1966. 333 p.