

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

MARINA CARDOZO VASCO

**EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA SOBRE AS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE COMPÓSITO DE FIBRAS DE SISAL/POLIURETANA
SEM USO DE AGENTES DE ACOPLAMENTO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

,

CURITIBA

2014

MARINA CARDOZO VASCO

**EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA SOBRE AS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE COMPÓSITO DE FIBRAS DE SISAL/POLIURETANA
SEM USO DE AGENTES DE ACOPLAMENTO**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia – Área de Concentração Engenharia de Materiais

Orientador: Profa. Dra. Elaine Azevedo

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Mauro do Nascimento

CURITIBA

2014

TERMO DE APROVAÇÃO

MARINA CARDOZO VASCO

EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA SOBRE AS PROPRIEDADES MECANICAS DE COMPOSITO DE SISAL/POLIURETANA SM USO DE AGENTES DE ACOPLAMENTO

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Paulo César Borges, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora

Prof. Elaine Cristina de Azevedo, Dra.
UTFPR - orientadora

Prof. Salvador Claro Neto, Dr.
USP

Prof. Neri Volpato Dr.
UTFPR

Prof. Carlos Mauricio Lepienski, Dr.
UFPR

Curitiba, 24 de outubro de 2014

DEDICATÓRIA

Para Mauro, Erica, Ceres e Livia.

Meus amores maiores.

E para os meus Mestres, da vida e da educação.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus familiares, de sangue e de coração, que foram sempre sinônimos de portos seguros, amigos, guerreiros e exemplos de vida.

A Deus por sempre me iluminar, pelo dom da vida e pelo conforto nas horas difíceis.

A orientadora e amiga Prof^a. Dr^a. Elaine Azevedo pela inspiração para a realização deste trabalho, além de todo o apoio, esclarecimento, esforço, chás e chocolates tão generosamente fornecidos durante nosso convívio.

Ao co-orientador Prof. Dr. Eduardo Mauro do Nascimento.

Ao Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos da UFPR, em especial ao Prof. Dr. Carlos Lepienski, pela disponibilização dos equipamentos e todos os recursos necessários à realização deste trabalho e a Sara Blunk pela realização dos ensaios de nanoindentação.

Ao Grupo de Química Analítica e de Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos, em especial aos Dr. Salvador Claro Neto e ao Bs Antonio Jose Reimer (Toninho) e ao Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice pela disponibilização da poliuretana.

Ao Grupo de Materiais da UTFPR, pela disponibilização dos equipamentos e espaço físico, necessários para a realização dos experimentos.

Ao Departamento de Mecânica da Universidade Tuiuti do Paraná, seus técnicos, professores e alunos, em especial ao Prof. Rodolfo Perdomo (Lolo) pela disponibilização dos equipamentos e espaço físico, necessários para a realização dos experimentos e confecção de amostras, assim como pelo excelente ambiente de trabalho e ao técnico Edgar Farias pelo corte das amostras.

Ao Prof. Dr. Paulo Bittencourt e à Pós-doutoranda Juliana Cortez, do Laboratório de Análises Térmicas da UTFPR Medianeira pela disponibilização dos equipamentos e auxílio na realização dos ensaios.

À Prof.^a Dr^a. Edcleide Araujo e à pesquisadora Amanda Melissa Damião Leite, do UAEMA, da Universidade Federal de Campina Grande pela disponibilização do equipamento e realização dos ensaios.

Aos amigos Jonas Zaduski, Lucas Svolenski, Felipe H. de Souza, Alexandre José Gonçalves e Roberto Luís de Assumpção, por tudo.

Aos alunos do Laboratório de Polímeros e Compósitos da UTFPR Curitiba pelo apoio, companhia, ideias, torcida e conhecimento compartilhados durante este período.

Ao Prof. Dr. Paulo César Borges e à Rosiane Lopes por todo o auxílio prestado durante o projeto.

Aos professores e amigos do curso de Engenharia Industrial Mecânica, do Departamento Acadêmico de Mecânica e do PPGEM da UTFPR.

A Fundação Araucária, FAPESP, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro aos laboratórios envolvidos no desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de alguma maneira desprenderam esforços para que os objetivos fossem atingidos.

RESUMO

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

Compósitos de fibras naturais com matriz polimérica tem sido foco de estudos por possuírem boas propriedades mecânicas e baixo peso, o que permite sua utilização em diversos meios, incluindo ambientes hospitalares, salas de radioterapia e radiodiagnóstico. Sua grande dificuldade é a falta de afinidade dos materiais componentes, causando distanciamento da interface e baixa transferência de carga entre a matriz e o reforço. Uma alternativa podem ser os compósitos à base de fibras naturais e poliuretana derivada do óleo de mamona. A incidência de radiação pode levar à degradação do material polimérico e à alteração de suas propriedades mecânicas. O objetivo do presente trabalho foi a obtenção e caracterização de compósitos de fibras dispersas e tecido de sisal com matriz poliuretana a base de óleo de mamona, sem adição de agentes de compatibilização, que possam ser utilizados em ambientes que recebam radiação em alta intensidade. Os compósitos foram obtidos por prensagem a frio, irradiados com radiação gama, dose de 25 kGy, e avaliados antes e após irradiação através de ensaios térmicos, de infravermelho, de superfície e mecânicos. Foi observado que pode haver afinidade química entre o material de reforço e a matriz, sendo que não foi evidenciado distanciamento da interface fibra/polímero. Os materiais obtidos podem ser considerados hidrofílicos pela análise de ângulo de contato. Foram obtidos valores máximos de tensão de flexão de 80,33 MPa e módulo elástico em flexão de 4,40 GPa para o compósito de tecido de sisal / poliuretana sem irradiação e resistência ao impacto de 13,14 kJ/m² para o compósito de fibras dispersas de sisal após irradiação. Pode-se concluir que os materiais são adequados para utilização em salas de radioterapia e radiodiagnóstico.

Palavras-chave: compósito, sisal, poliuretana, radiação gama.

ABSTRACT

Vasco, Marina C. **Gama Radiation Effect on Mechanical Properties of Sisal Fibers / Polyurethane Derived From Castor Oil Composites Without Coupling Agents**. 2014. 127 f. Masters Dissertation – Post Graduation Program in Mechanical and Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2014.

Natural fiber composites with polymeric matrix has been the focus of studies by having good mechanical properties and low weight, which allows its use in various environments, including hospital, radiotherapy and radiology rooms. Its major difficulty is the lack of affinity of the component materials, causing detachment of the interface and lower load transfer between matrix and reinforcement. An alternative may be composites based on natural fibers and polyurethane derived from castor oil. The incidence of radiation can lead to degradation of polymeric material and change its mechanical properties. The objective of this study was to obtain and characterize composites of dispersed sisal fibers and sisal fabric with polyurethane matrix based on castor oil without addition of compatibilizing agents, which may be used in environments that receive radiation at high intensity. The composites were obtained by cold pressing, irradiated with gamma radiation, dose of 25 kGy, and evaluated before and after irradiation with thermal, infrared, surface and mechanical testing. It was observed that there may be chemical affinity between the reinforcing material and the matrix, since was not observed detachment from the fiber / polymer interface. The materials can be considered hydrophilic by contact angle analysis. Maximum values of bending stress of 80.33 MPa and elastic modulus in bending of 4.40 GPa for the sisal fabric / polyurethane composite without irradiation were obtained, such as impact resistance of 13.14 kJ / m² for the dispersed sisal fibers composite after irradiation. It can be concluded that the materials are suitable for use in radiotherapy and radiology rooms.

Keywords: composite, sisal, polyurethane, gamma radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de materiais compósitos	21
Figura 2 - Deformação da matriz envolvendo uma fibra sujeita a tensão de tração	22
Figura 3 - Perfis tensão-posição quando o comprimento da fibra é (a) igual ao comprimento crítico, (b) maior que o comprimento crítico e (c) menor que o comprimento crítico	22
Figura 4 - Formação do grupo uretano pela reação entre o grupo isocianato e álcool	24
Figura 5 - Reação de polimerização das poliuretanas através do sistema de pré-polímeros	24
Figura 6 - Molécula do triglicéride do ácido ricinoleico	25
Figura 7 - Constituição estrutural de uma fibra vegetal	27
Figura 8 - Propriedades mecânicas da fibra de sisal ao longo do comprimento .. Erro! Indicador não definido.	
Figura 9 – Estrutura molecular da lignina e as possíveis interações com grupos isocianatos livres presente no adesivo durante a preparação do compósito	32
Figura 10 - Reações entre os radicais isocianato, da poliuretana, carboxila e hidroxila, da lignina, formando os radicais uretano e amida	33
Figura 11 - Representação esquemática da disposição das indentações no ensaio de Indentação Instrumentada	39
Figura 12 - Representação esquemática de um teste de aderência	40
Figura 13 - Representação esquemática de um ensaio de flexão em 3 apoios	41
Figura 14 - Representação esquemática de um ensaio de impacto.....	42
Figura 15 - Fluxograma do processo de obtenção e caracterização de amostras de compósitos	43
Figura 16 – Balança CBR 1050.....	44
Figura 17 - Fibras de sisal	45
Figura 18 - Dimensões e geometria dos corpos de prova para os ensaios de (a) flexão e (b) impacto com dimensões em milímetros.....	46
Figura 19 - Corpos de prova para os ensaios de flexão (a) tecido e (b) fibras dispersas	48

Figura 20 - Corpos de prova para os ensaios de impacto (a) tecido e (b) fibras dispersas	49
Figura 21 - Superfície da fibra dispersa de sisal	51
Figura 22 – Superfície das fibras de tecido de sisal	52
Figura 23 - Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de fibras dispersas de sisal, poliuretana e fibras de sisal sem irradiar.	54
Figura 24 - Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de fibras dispersas de sisal, poliuretana e fibras de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.....	55
Figura 25 - Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de tecido de sisal sem irradiar, poliuretana e tecido de sisal.....	57
Figura 26 - Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de tecido de sisal, poliuretana e tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.....	58
Figura 27 - Superfície do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação.	60
Figura 28 - Superfície do compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.....	61
Figura 29 - Superfície do compósito de tecido de sisal sem irradiação.....	62
Figura 30 - Superfície do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.....	63
Figura 31 - Espectro de infravermelho por ATR da fibra dispersa de sisal.	65
Figura 32 - Espectro de infravermelho por ATR do tecido de sisal.	66
Figura 33 - Espectro de infravermelho por ATR da poliuretana sem irradiação gama.	67
Figura 34 - Espectro de infravermelho por ATR da poliuretana após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.....	68
Figura 35 - Espectro de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de fibra dispersa de sisal sem irradiação, sobreposto ao espectro da PU sem irradiar e da fibra dispersa	69
Figura 36 - Espectro de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de fibra dispersa de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, sobreposto ao da fibra dispersa e da PU irradiada com radiação gama, dose de 25 kGy	70

Figura 37 - Espectro de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de tecido de sisal sem irradiação, sobreposto ao espectro do tecido de sisal e da PU sem irradiar.	71
Figura 38 - Espectro de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, sobreposto ao espectro do tecido de sisal não irradiado e da PU irradiada com radiação gama, dose de 25 kGy.	72
Figura 39 - Micrografias de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal sem irradiação (a) visão geral da fratura (b) maior aumento	73
Figura 40 - Micrografias de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal sem irradiação, detalhes da Figura 39. (a) fratura da poliuretana e da fibra de sisal (b) interface entre a fibra e a matriz.	75
Figura 41 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.	76
Figura 42 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, com maior aumento.	77
Figura 43 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal sem irradiação.	78
Figura 44 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal sem irradiação, com maior aproximação.	79
Figura 45 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy	80
Figura 46 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, com aproximação.	81
Figura 47 - Curva de dureza versus profundidade de penetração dos compósitos de fibra dispersa de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.	82
Figura 48 - Curva de nanodureza x profundidade de penetração dos compósitos de tecido de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.	84

Figura 49 - Curva de módulo elástico x profundidade de penetração dos compósitos de fibra dispersa de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.....	85
Figura 50 - Curva de módulo elástico x profundidade de penetração dos compósitos de tecido de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.	86
Figura 51 - Perfil de riscamento do ensaio de <i>nanoscratch</i> do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação.....	87
Figura 52 - Micrografia de MEV do ensaio de <i>nanoscratch</i> do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação.....	88
Figura 53 - Perfil de riscamento do ensaio de <i>nanoscratch</i> do compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.....	89
Figura 54 - Micrografia de MEV do ensaio de <i>nanoscratch</i> do compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação, dose de 25 kGy.....	90
Figura 55 - Perfil de riscamento do ensaio de <i>nanoscratch</i> do compósito de tecido de sisal sem irradiação.	91
Figura 56 - Micrografia de MEV do ensaio de <i>nanoscratch</i> do compósito de tecido de sisal sem irradiação.	91
Figura 57 - Perfil de riscamento do ensaio de <i>nanoscratch</i> do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.....	92
Figura 58 - Micrografia de MEV do ensaio de <i>nanoscratch</i> do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.....	93
Figura 59 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos de fibra dispersa sem irradiação.....	94
Figura 60 - Curvas de tensão de flexão <i>versus</i> deformação para os compósitos de fibra dispersa irradiados, com radiação gama dose de 25 kGy.....	95
Figura 61 - Curvas de tensão de flexão <i>versus</i> deformação para os compósitos de tecido sem irradiação	96
Figura 62 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos de tecido irradiados	97

Figura 63 - Valores de (a) tensão de flexão e (b) módulo elástico médios e respectivos desvios-padrão para cada tipo de compósito, antes e após incidência de radiação, dose de 25 kGy.	
Figura 64 - Microscopia eletrônica de varredura da fratura em flexão dos compósitos de fibras dispersas de sisal sem irradiação.....	99
Figura 65 - Micrografia de MEV mostrando a fratura da poliuretana na extremidade da fibra, detalhe da Figura 64.....	100
Figura 66 - Micrografia de MEV mostrando a fratura coesiva da poliuretana, detalhe da Figura 64.....	101
Figura 67 - Micrografia de MEV da fratura do compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.....	102
Figura 68 - Micrografia de MEV mostrando a fratura da poliuretana na extremidade da fibra no compósito após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.	103
Figura 69 – Micrografia de MEV da fratura em flexão dos compósitos de fibras dispersas de sisal após radiação gama com dose de 25 kGy (a) fratura da poliuretana (b) extremidade da fibra com bolha e fratura da matriz.....	104
Figura 70 – Micrografia de MEV da fratura em flexão do compósito de tecido de sisal sem incidência de radiação gama.....	105
Figura 71 – Micrografia de MEV mostrando a fratura da poliuretana na extremidade da fibra de tecido no compósito sem incidência de radiação gama.....	106
Figura 72 - Microscopia eletrônica de varredura da fratura em flexão dos compósitos de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.	107
Figura 73 - Micrografia de MEV mostrando a fratura da poliuretana entre as fibras do tecido de sisal, detalhe da Figura 72	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas da fibra de sisal ao longo do comprimento.....	30
Tabela 2 - Relação do comprimento de onda da radiação com a energia de ligação presente em polímeros.....	34
Tabela 3 - Valores de tensão ruptura em flexão e módulo elástico em flexão para a poliuretana derivada do óleo de mamona sem irradiar e irradiada	53
Tabela 4 - Valores de ângulo de contato para a poliuretana e os compósitos de fibra dispersa e tecido de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.	64
Tabela 5 - Resistência ao impacto dos compósitos de fibras dispersas e tecido de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy. ..	109
Tabela 6 - Comparativo entre resultados obtidos e encontrados na literatura	111

LISTA DE SÍMBOLOS

l_c	Comprimento Crítico da Fibra
d	Diâmetro da Fibra
σ_f^*	Limite de Resistência a Tração da Fibra
τ_c	Tensão entre Fibra e Matriz
L	Distância entre apoios – Ensaio de Flexão

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Refletância Total Atenuada
COR	Cimento Ósseo de Ricinus
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EVA	Etileno Vinil Acetato
FD	Fibra Dispersa
GQATP	Grupo de Química Analítica e
IQSC	Instituto de Química da Universidade de São Paulo
LabNano	Laboratório de Propriedades Nanomecânicas e Filmes Finos
LaPoC	Laboratório de Polímeros e Compósitos
MDF	<i>Medium-Density Fiberboard</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NR	Norma Regulamentadora
OH	Hidroxila
PCL	Policaprolactona
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PU	Poliuretana
SI	Sem Irradiar
T	Tecido
TBC	Citrato Tributílico
TGA	Análise Termogravimétrica
TPS	Amido Termoplástico
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
USP	Universidade de São Paulo
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UVA	Ultravioleta A
UVC	Ultravioleta C

Sumário

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE SÍMBOLOS	14
LISTA DE ABREVIATURAS	15
1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Compósitos	20
2.2 Polímeros	23
2.2.1 Poliuretana Derivada do Óleo de Mamona	25
2.3 Fibras Naturais	26
2.3.1 Fibra de Sisal	29
2.4 Compósitos Verdes	31
2.5 Radiação e seu Efeito em Polímeros	33
2.6 Análise Térmica	36
2.7 Espectrometria na Região de Infravermelho	36
2.8 Ensaio Mecânicos	37
2.8.1 Indentação Instrumentada	37
2.8.2 Ensaio de Flexão	40
2.8.3 Ensaio de Impacto	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	0
3.1 Preparação das amostras	43
3.1.1 Resina Poliuretana	44
3.1.2 Fibras de sisal	44
3.1.3 Moldagem dos corpos de prova	45
3.2 Irradiação Gama	46
3.3 Análise Térmica	47
3.4 Análise da Superfície	47
3.4.1 Rugosidade 3D	47
3.4.2 Ângulo de contato	47

3.5	Análise de Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho	47
3.6	Fratura Criogênica	48
3.7	Ensaio Mecânicos	48
3.7.1	Ensaio de Flexão	48
3.7.2	Ensaio de Impacto	49
3.7.3	Indentação Instrumentada	49
3.7.4	MEV	50
4.	Resultados e Discussão	51
4.1	Caracterização dos materiais	51
4.2	Análise Térmica	53
4.3	Análise da superfície	60
4.3.1	Rugosidade 3D	60
4.3.2	Ângulo de contato	64
4.4	Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho	65
4.5	Fratura Criogênica	72
4.6	Ensaio mecânicos	82
4.6.1	Caracterização Nanomecânica	82
4.6.2	Ensaio de Flexão	93
4.6.3	Ensaio de Impacto	108
5	CONCLUSÃO	112
	REFERÊNCIAS	114
	APENDICE A – CURVAS TG / DTG DAS FIBRAS E TECIDO DE SISAL, POLIURETANA E COMPÓSITOS ANTES E APÓS IRRADIAÇÃO.	126

1 INTRODUÇÃO

Salas de radioterapia e radiodiagnóstico são ambientes que necessitam de blindagem e de métodos de construção que assegurem a inexistência de juntas ou buracos pelos quais possa existir fuga de radiação [1]. O mobiliário presente nessas salas é feito usualmente a partir de placas de MDF [2], de aço inoxidável com recobrimento polimérico [3] ou de materiais epoxídicos [4], os acessórios utilizados para posicionamento dos pacientes para obtenção das imagens são importados, o que aumenta seu custo, feitos a partir de materiais improvisados, como chapas de compensado [5] e etileno vinil acetato, EVA [6].

Os adesivos presentes no mobiliário e em alguns dos acessórios de posicionamento supracitados são produzidos a partir de fontes não renováveis, utilizando grandes quantidades de solventes orgânicos [7 – 9], produtos tóxicos cuja quantidade é regulamentada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária desde 1999 [10]. O Ministério do Trabalho no Decreto – Lei 5.452 de 1943, NR 15 [11], estabelece que contaminantes como o formaldeído, o tolueno e xilenos – exalados quando da utilização de materiais que utilizam solventes orgânicos – devem possuir valores máximos em relação ao volume de ar quando presentes em ambientes internos de 2,3 mg/m³ de formaldeído, 290 mg/m³ de tolueno e 340 mg/m³ de xileno [12].

Os danos provenientes dessas substâncias variam, abrangendo desde o desconforto, causado por irritações em vias aéreas e na pele, dores de cabeça, cansaço e perda de concentração [12], até perdas auditivas [13] e o possível aparecimento de diversos tipos de câncer [14 – 16].

Uma alternativa é a utilização de materiais poliméricos não derivados de petróleo, como os derivados de amido proveniente de arroz e batata [17] e de óleos insaturados [18], ou compósitos cujos componentes não sejam agressivos aos pacientes e aos funcionários da área de saúde. A poliuretana derivada do óleo de mamona é biodegradável e não utiliza compostos orgânicos voláteis na sua composição [19]. Isso a torna uma alternativa verde a polímeros tradicionalmente utilizados como aglomerantes ou matrizes para compósitos.

Muitos compósitos que utilizam fibras naturais como reforço têm como principal dificuldade a adesão entre as fibras e a matriz, o que leva a propriedades mecânicas menores que as que seriam obtidas em casos de alta adesividade [20, 21]. As soluções usuais são a utilização de agentes de acoplamento ou

compatibilização [22], que podem representar uma etapa a mais na fabricação do material, mas podem diminuir a resistência mecânica da fibra [23, 24] e gerar resíduos tóxicos. Como alternativa, a poliuretana derivada do óleo de mamona possui maior afinidade química com as fibras naturais, dispensando a necessidade de tratamentos de compatibilização.

Materiais e compósitos de base polimérica expostos à radiação, como os utilizados em salas de radiodiagnóstico e radioterapia, tendem a apresentar danos em suas cadeias principais, o que diminui sua resistência mecânica [25]. Os principais efeitos que a radiação pode causar nos polímeros são o entrecruzamento de cadeias [26] ou a quebra de cadeias [27]. Também são observadas alterações de cor, fissuração superficial, com perda de propriedades mecânicas, principalmente a resistência ao impacto devido à fragilização [28].

Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades mecânicas de compósitos de poliuretana derivada do óleo de mamona reforçados com fibras dispersas e tecido de sisal, sem tratamentos de compatibilização, antes e após incidência de radiação gama, com dose de 25 kGy, utilizada para processos de esterilização de materiais. As avaliações foram realizadas através de análise termogravimétrica, determinação de rugosidade tridimensional e de ângulo de contato, espectroscopia de infravermelho, ensaio de fratura criogênica, ensaio de nanoindentação e *nanoscratch*, ensaios de flexão com observação das fraturas através de microscopia eletrônica de varredura e ensaio de impacto Izod.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados alguns conceitos e definições relacionados ao estudo de compósitos. Serão introduzidos os conceitos de compósitos e de compósitos poliméricos reforçados por fibras, polímeros, poliuretanas e a poliuretana derivada de óleo de mamona. Também serão abordadas as características das fibras de sisal e dos ensaios mecânicos, de indentação instrumentada e análise térmica.

2.1 Compósitos

Segundo a norma ASTM D3878-95 [29], compósito é um material que consiste da combinação de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, com o objetivo de formar um composto de engenharia útil com certas propriedades que não se encontram nos materiais isoladamente [30].

Estes materiais podem ser provenientes de combinações entre metais, polímeros e cerâmicas, sendo que as possibilidades de combinação estão limitadas às condições de processamento e compatibilidade entre os componentes. De maneira geral, os compósitos reforçados por fibras podem ser divididos em dois componentes formadores: o reforço ou fase dispersa, constituído de fibras que podem ser naturais ou sintéticas, contínuas ou descontínuas, alinhadas ou com distribuição aleatória; e a matriz, cuja natureza pode ser metálica, ou mais comumente polimérica, devido à sua fácil moldagem e leveza [31]. As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, ou seja, a forma, o tamanho, a distribuição e a orientação dessas partículas [32]. A Figura 1 ilustra a classificação dos materiais compósitos.

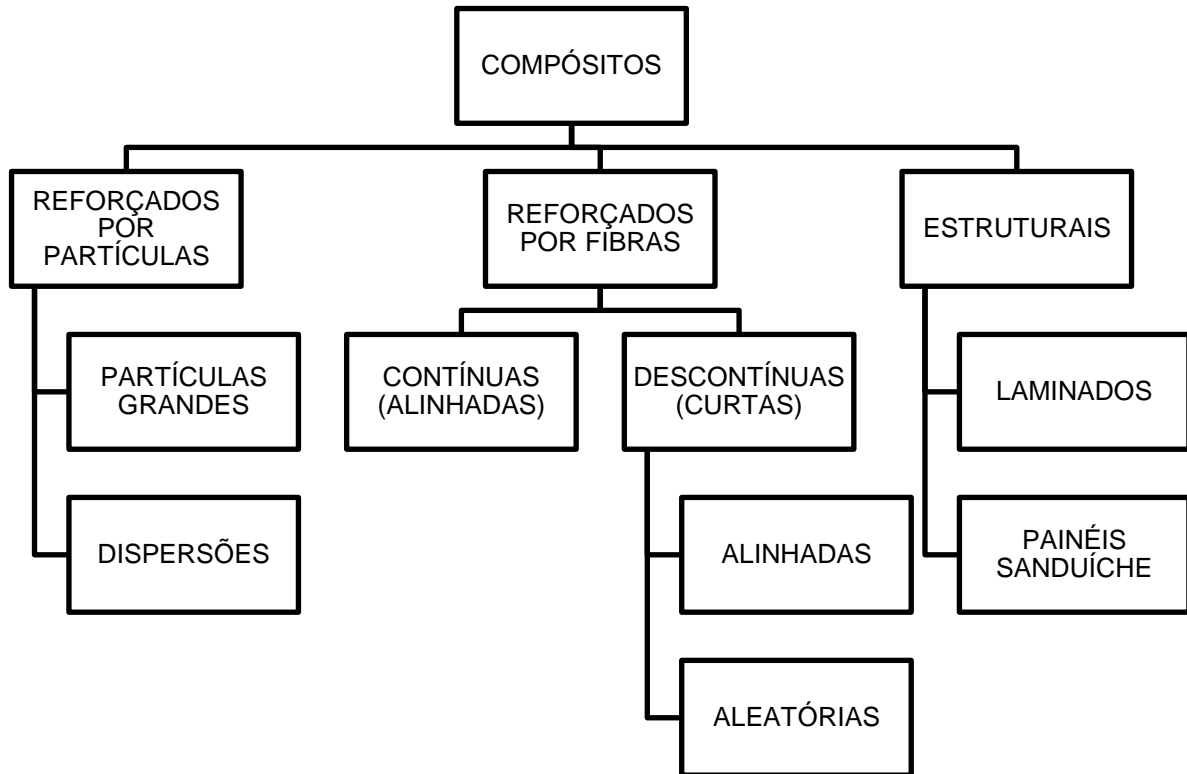


Figura 1 - Classificação de materiais compósitos

Fonte: Adaptado de [32]

Nos compósitos reforçados por fibras a fase dispersa apresenta grande razão entre comprimento e diâmetro.

Segundo Callister [32], compósitos reforçados por fibras têm como objetivo de projeto a combinação entre alta rigidez e resistência em relação ao peso, empregando materiais de baixo peso específico tanto para o reforço quanto para a matriz. Eles são classificados de acordo com o comprimento da fibra, existindo um valor crítico de comprimento acima do qual há aumento efetivo da resistência e rigidez do material. Esse aumento está relacionado a diversos fatores, entre eles a transmissão da carga aplicada da matriz para o reforço, a relação interfacial entre ambos, dispersão do reforço na matriz, natureza e orientação das fibras, entre outros [31].

Quando uma carga é aplicada no compósito a ligação fibra-matriz cessa na extremidade da fibra, gerando um padrão de deformação da matriz como ilustrado na Figura 2. Ou seja, não há transmissão de carga a partir da matriz em qualquer uma das extremidades da fibra.

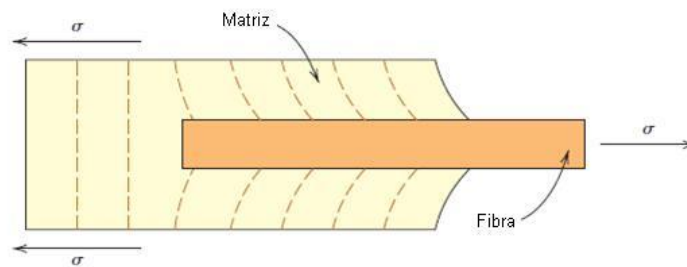


Figura 2 - Deformação da matriz envolvendo uma fibra sujeita a tensão de tração

Fonte: [32]

Para que haja aumento efetivo na resistência e rigidez do polímero é necessário certo comprimento crítico de fibra (l_c), dependente do diâmetro da mesma (d), do seu limite de resistência à tração (σ_f^*) e da resistência entre fibra e matriz (τ_c), conforme Equação 1 [32].

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

Quando a tensão aplicada é igual ao limite de resistência à tração do material, σ_f^* , o perfil tensão-posição em função do comprimento da fibra se mostra como o da Figura 3.

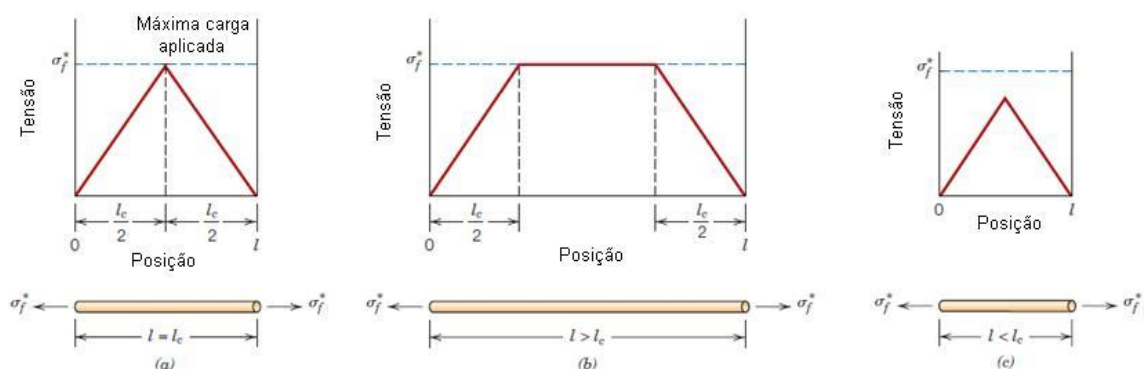


Figura 3 - Perfis tensão-posição quando o comprimento da fibra é (a) igual ao comprimento crítico, (b) maior que o comprimento crítico e (c) menor que o comprimento crítico

Fonte: [32]

A interface entre os materiais componentes do compósito é a principal responsável pela transferência da sollicitação mecânica da matriz para o reforço e

suas propriedades são específicas para cada sistema fibra-matriz [31]. Monteiro et al. [33-35] e Santafé et al. [36] mediram a resistência interfacial de fibras lignocelulósicas e matrizes poliméricas, assim como o comprimento crítico dessas fibras utilizando o ensaio de pullout. Foram encontrados valores de comprimento crítico em torno de 5 mm para as fibras naturais pesquisadas, valor que foi adotado como padrão para este trabalho. Não se tem como objetivo a determinação da resistência entre a fibra e a matriz ou a avaliação de comprimentos nos quais haveria melhor transferência de carga entre a matriz e o reforço.

As matrizes poliméricas são utilizadas por seu baixo custo e grande facilidade de processamento, e tem como funções principais unir as fibras, distribuir as tensões e barrar a propagação de trincas no material [32].

2.2 Polímeros

A palavra polímero vem do grego poli (muitos) e mero (partes). Assim, um polímero é um material formado por muitas unidades repetidas, os meros, unidos por ligações covalentes um após o outro [30].

Um dos tipos de polímeros de maior versatilidade é a poliuretana. As poliuretanas (PU's) são materiais que possuem monômeros uretanos produzidos pela reação de compostos hidroxilados com isocianatos. São conhecidas desde 1849, porém suas aplicações comerciais foram desenvolvidas por Otto Bayer em 1937 [21], sendo possível obter diversos produtos através da combinação entre polióis, isocianatos e aditivos, possibilitando sua utilização em diversos ramos da indústria.

A reação mais importante na síntese das poliuretanas ocorre entre um isocianato e um composto que contenha o grupo $-OH$, hidroxila, formando o grupo uretano [38]. A reação de formação do grupo uretano é mostrada na Figura 4.

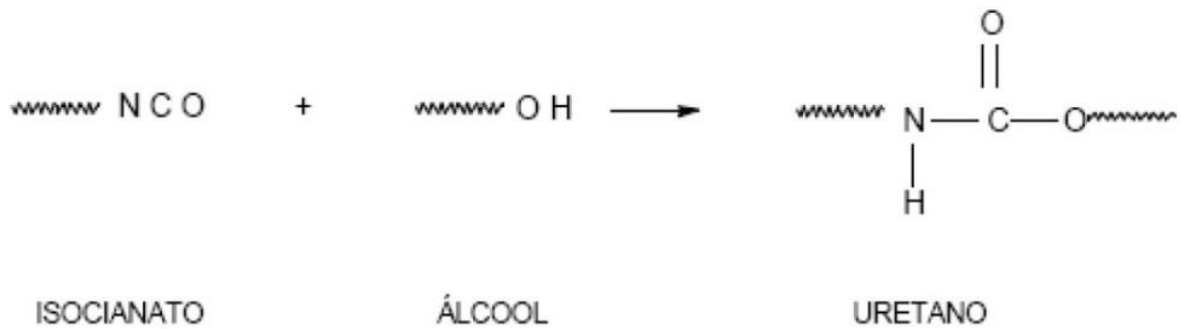


Figura 4 - Formação do grupo uretano pela reação entre o grupo isocianato e álcool

Fonte: [39]

Um dos meios de obtenção de poliuretanos é o sistema que utiliza pré-polímeros, onde é feita uma pré-polimerização com um polioliol, aumentando sua massa molecular, deixando uma quantidade de isocianato livre para reação com o polioliol final [7], conforme a Figura 5.

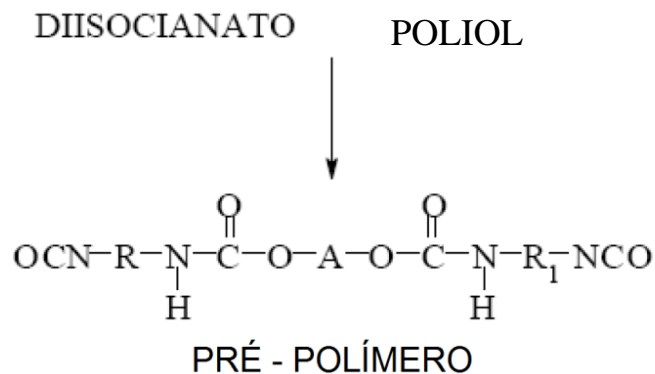


Figura 5 - Reação de polimerização das poliuretanas através do sistema de pré-polímeros

Fonte: [38]

Durante o processo de polimerização das poliuretanas podem ocorrer reações entre os radicais isocianatos livres do pré-polímero e outros grupos além das hidroxilas do polioliol [7].

As resinas poliuretanas podem ter seus polióis derivados tanto de petróleo quanto de outras fontes, cujos monômeros podem ser obtidos de óleos vegetais como soja, canola, milho, palma e mamona [40]. A poliuretana derivada do óleo de mamona apresenta diversas vantagens em relação a outros tipos de polímeros. Quanto aos polímeros sintéticos, seu diferencial é não exalar produtos orgânicos

voláteis [19], e quanto aos outros polímeros derivados de vegetais, sua matéria-prima não ser utilizada como alimento.

2.2.1 Poliuretana Derivada do Óleo de Mamona

O Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC – USP) desenvolve pesquisas das poliuretanas derivadas do óleo de mamona desde 1980 [41]. O óleo de mamona é considerado um poliol poliéster natural de funcionalidade 3, composto por 89% do triglicéride do ácido ricinoleico [42], e sua estrutura está representada na Figura 6.

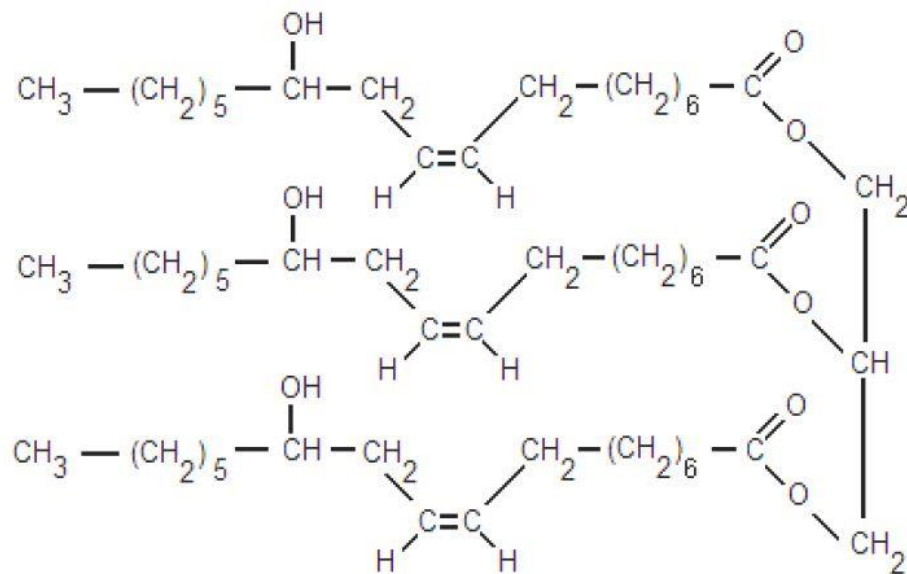


Figura 6 - Molécula do triglicéride do ácido ricinoleico

Fonte: [43]

Este triglicéride possui a particularidade de ser um dos poucos ácidos graxos com três grupos reativos em sua composição: o grupo carbonila no primeiro carbono, a dupla ligação no 9º carbono e a hidroxila no 12º carbono [19].

Um dos produtos desenvolvidos pelo GQATP foi o Composto Ósseo de Ricinus®, COR, que é um material biocompatível utilizado para preenchimento de perda óssea [44, 45]. O material possui estrutura molecular parecida com a dos ácidos graxos presentes no organismo, o que faz com que o corpo reconheça a prótese óssea como tecido adiposo, e por meio da irrigação sanguínea na interface

osso/polímero inicia-se a metabolização do poliuretano e a deposição de células ósseas, permitindo o crescimento do tecido antigo [46].

Outras formulações de poliuretana desenvolvidas pelo GQATP são comercializadas pelas empresas Cequil e Poliquil, de Araraquara, SP, pioneiras na comercialização de compostos derivados de óleo de mamona no Brasil. Produtos frutos da preparação do polioliol de outras maneiras não apresentam usos tão nobres para a medicina, porém se revelaram interessantes na engenharia, como fibras sintéticas, esmaltes, lubrificantes, resinas, aglomerantes e plásticos [19].

Como aglomerante, foram feitas pesquisas relacionadas à síntese de um compósito feito a base de borracha de pneus triturada e resina poliuretana de origem vegetal [47], relacionadas à utilização da mesma resina como substituta do aglomerante de uréia-formaldeído, comum em indústrias moveleiras na fabricação de painéis de madeira [48], além do processamento e caracterização de um compósito utilizando fibras naturais, de sisal e coco, e o polímero a base de óleo de mamona [31].

2.3 Fibras Naturais

As fibras naturais são células longas de paredes grossas, afiladas nos extremos, apresentando como principais componentes a celulose, a lignina, água e impurezas naturais [49].

De maneira geral, fibras naturais possuem menor densidade e podem ser adquiridas por preços menores que as fibras sintéticas, apesar de sua resistência mecânica ser significativamente inferior. Porém, tais materiais apresentam valores satisfatórios de módulo elástico específico, assim, aplicações comuns envolvem necessidades de projeto relacionadas à rigidez e baixo peso [50].

As fibras vegetais têm como composição química principal substâncias polares, como a celulose, a hemicelulose e a lignina, e em menores quantidades outros componentes como a pectina, cera e compostos solúveis em água. Cada fibra vegetal, denominada fibra técnica, é composta por diversas fibras elementares ligadas por um aglomerante, principalmente de lignina [31]. A Figura 7 mostra a estrutura básica de uma fibra elementar.

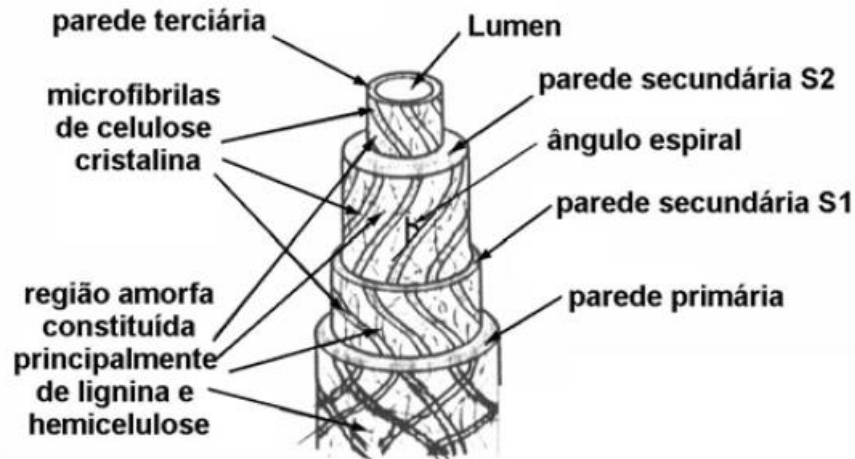


Figura 7 - Constituição estrutural de uma fibra vegetal

Fonte: [51]

A celulose é o componente principal de todas as fibras vegetais e é responsável por sua resistência mecânica. Ela pode ser descrita como um polímero linear com estrutura de cadeia uniforme [52]. A lignina, constituída por cadeias alifáticas e aromáticas, é encontrada nas paredes celulares e tem como função conferir rigidez à parede celular [31].

As plantas que produzem fibras naturais podem ser classificadas como primárias e secundárias em função da sua utilização. Plantas primárias são aquelas cultivadas por seu fornecimento de fibras, enquanto plantas secundárias são plantas em que as fibras são produzidas como um subproduto. Juta, cânhamo, *kenaf* e sisal são exemplos de plantas primárias. Abacaxi, palma e coco são exemplos de plantas secundárias [53].

Existem seis tipos básicos de fibras naturais que são classificados como se segue: as fibras da casca (juta, linho, cânhamo, *rami* e *kenaf*), fibras de folhas (abaca, sisal e abacaxi), fibras de sementes (fibra de coco, algodão e sumaúma), fibras de núcleo (*kenaf*, cânhamo e juta), fibras de grama e caniço (trigo, milho e arroz) e todos os outros tipos (madeira e raízes) [54].

As características macroscópicas de maior interesse nas fibras, utilizadas em compósitos, são as relacionadas ao comportamento dos compósitos resultantes, ou seja, propriedades físicas e mecânicas como as dimensões da fibra, seu volume de vazios e sua capacidade de absorção de água, sua resistência à tração e seu módulo de elasticidade [49].

Há uma tendência crescente para utilizar fibras naturais como cargas e / ou reforços em compósitos plásticos. Sua flexibilidade durante o processamento, alta rigidez específica, e baixo custo as torna atraentes para os fabricantes [31, 50, 54 - 56].

As pesquisas relacionadas à utilização de fibras naturais como reforço em compósitos abrangem diversas áreas da indústria. Silva et al. [57] estudaram a aplicação de fibras de coco em matrizes cimentícias, com o objetivo de utilizar essa fibra natural como reforço em argamassas e concretos para construção civil, aumentando a resistência à tração, à flexão e ao impacto do material-base, além de alterar o comportamento da matriz, diminuindo os efeitos de rupturas bruscas da mesma.

Ferreira [58] produziu e caracterizou mecanicamente painéis sanduíches de compósitos de poliéster com reforços de rami e bucha vegetal e núcleos constituídos de bucha vegetal impregnada com resina poliéster e poliestireno expandido, com o propósito de utilização em forros para construção civil. Foram utilizados diferentes teores de fibras e realizados experimentos e simulações numéricas, concluindo que o material é viável para a aplicação proposta.

Lemos e Martins [59] desenvolveram e caracterizaram compósitos poliméricos a base de poli(ácido láctico) e poliuretana com reforços de fibras de madeira e coco através de ensaios físico-mecânicos, térmicos e análises microscópicas, concluindo que há baixa adesão superficial entre as fibras e a matriz. Foi proposta a utilização desses compósitos em mercados como o de decoração, no qual não se requer alto desempenho porém há interesse em materiais de baixo custo.

Moura [60] realizou um estudo comparativo de propriedades mecânicas e térmicas entre compósitos de polihidroxibutirato reforçados com casca de arroz ou fibras de coco, com o objetivo de permitir o aproveitamento de resíduos, melhorando as propriedades mecânicas da matriz. Foi concluído que há boa adesão entre os materiais, que a adição de fibras naturais melhora as propriedades mecânicas da matriz e permite o aproveitamento de resíduos.

Grott et al [61] realizaram a caracterização de propriedades físicas de compósitos de matriz de polipropileno e diferentes reforços, como resíduo de indústria de papel e celulose, resíduo de pinus, de pupunha, de eucalipto e de casca de pinhão. Observou-se que o compósito de eucalipto obteve melhores resultados em comparação aos demais.

Albiero et al [62] propuseram a utilização de compósitos de fibra de carnaúba e resina de mamona em pás de rotores eólicos de turbinas, objetivando a resolução de problemas de matriz energética da região do semi-árido do Estado do Ceará. O produto da pesquisa foi a conceituação e dimensionamento dos sistemas componentes de uma turbina eólica para agricultura familiar cujo funcionamento se dá a partir de ventos de baixa velocidade.

Borsoi et al [63] obtiveram e caracterizaram compósitos de poliestireno e fibras de algodão da indústria têxtil através de ensaios mecânicos, térmicos e morfológicos, com o objetivo de avaliar a viabilidade técnica da utilização de resíduos têxteis como reforços de materiais poliméricos. Mostrou-se que essa é uma alternativa viável para a reciclagem desses resíduos, reduzindo o custo do compósito resultante e gerando aumento das suas propriedades mecânicas e térmicas.

2.3.1 Fibra de Sisal

As fibras de sisal são utilizadas de maneira comum como reforços em compósitos de matriz polimérica [64]. Sisal é um agave (*Agave sisalana*) produzido comercialmente no Brasil e na África Oriental [54]. Como outras fibras naturais, fibras de sisal consistem principalmente de celulose, hemicelulose, lignina, e pequenas quantidades de impurezas e de cera. O ângulo espiral de fibra de sisal é 20°, o qual é muito mais elevado do que muitas outras fibras naturais [55]. As fibras possuem seção transversal circular, irregular e variável, diminuindo em direção às pontas das folhas [65].

As fibras de sisal classificam-se no grupo de fibras chamadas “estruturais”, cuja função é a de dar sustentação e rigidez às folhas. São extraídas das folhas por um processo que utiliza uma desfibriladeira, e cada fibra é constituída por uma centena de fibras elementares ligadas entre si. Cada folha de sisal contém em média 4% em peso de fibras, 81% de líquido e 15% de resíduos de desfibrilagem que podem ser utilizados como adubo orgânico e ração animal [66]. Possuem alto teor de celulose, o que as confere resistência à ruptura de até 640 MPa [67] e boa resistência a ação da água salgada [31]. As características mecânicas das fibras de sisal ao longo do comprimento da folha são apresentadas na Tabela 1 [64]

Tabela 1 - Propriedades mecânicas da fibra de sisal ao longo do comprimento

Fonte: Adaptado de [64]

Posição na fibra	Resistência à tração (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Alongamento (%)	Diâmetro (μm)
0-30 cm	448 \pm 113	10 \pm 3	5 \pm 1	465 \pm 20
30-60 cm	671 \pm 274	25 \pm 4	3 \pm 1	430 \pm 9
60-90 cm	565 \pm 146	22 \pm 4	3 \pm 1	440 \pm 20
90-120 cm	369 \pm 129	17 \pm 3	2 \pm 1	143 \pm 14

A fibra é industrializada e convertida em fios, barbantes, cordas, tapetes, sacos, bolsas, chapéus e artesanato. Também pode ser utilizada na fabricação de pasta celulósica, empregada na confecção do papel Kraft e de outros tipos de papéis finos [50].

Além dessas aplicações, a fibra de sisal pode ser empregada de diversas maneiras após sua mistura com materiais poliméricos, formando compósitos. Na indústria de construção civil, fibras de sisal têm sido utilizadas como reforço de concreto, conforme estudado por Soto et al. [69], avaliando o comportamento pós-fissuração de blocos, prismas e pequenas paredes através de ensaios de compressão. Os compostos com adição de sisal mostraram aumento de deformação e rompimento dúctil em relação às amostras sem adição da fibra.

Os compósitos poliméricos reforçados com sisal foram estudados por Spinace et al. [70], com o objetivo de substituir fibras de vidro utilizadas como reforço em polietileno de alta densidade e polipropileno. Foram comparados efeitos de fibras de sisal e curauá, com e sem agentes de acoplamento, concluindo que os compósitos com fibra de sisal apresentam comportamento mais frágil em tração e flexão, porém têm resultados mais satisfatórios em ensaios de impacto.

Rosario et al. [71] estudaram as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de polipropileno, virgem e reciclado, reforçados com fibras residuais de sisal. Foram realizados ensaios de tração, de impacto, análise térmica dinâmico-mecânica e termogravimétrica e análise por microscopia eletrônica de varredura. Foram evidenciadas ligações polares entre as fibras e a matriz, através do aumento significativo nos valores de tensão de tração na ruptura e energia de impacto após a adição de fibras na matriz. Constatou-se também que não houve alteração na temperatura de transição vítrea com a quantidade de fibra adicionada.

Santos et al. [72] investigaram a preparação de bio compósitos a partir de PET reciclado e fibras de sisal, com adição de agentes plastificantes de origem vegetal

como glicerol, citrato tributílico (TBC) e óleo de mamona. Foram realizadas análises termogravimétricas, TGA, de varredura por calorimetria diferencial, DSC e termo-dinâmico-mecânicas, DMTA, indicando que o TBC age como compatibilizante além de plastificante. Não houve alterações nas propriedades com a variação de métodos de produção e o material pode ser utilizado como matéria-prima para peças não estruturais nas indústrias de construção civil e automotiva.

Ramesh et al [73] incorporaram fibras de sisal e juta em compósitos de fibra de vidro e matriz epóxi. Foram avaliadas as propriedades mecânicas em tração e flexão desses compósitos híbridos, avaliando as características interfaciais dos materiais, a superfície da fratura e o modo de falha, concluindo que a incorporação do sisal resultou em melhores propriedades mecânicas que a juta em tração, porém o contrário em flexão. Os mesmos pesquisadores avaliaram a mistura de fibras de sisal, juta e vidro em matriz de poliéster [74], concluindo que a incorporação das fibras naturais leva a melhorias nas propriedades mecânicas dos compósitos. Essas fibras podem ser utilizadas como alternativa às fibras de vidro em compósitos de matriz poliéster.

2.4 Compósitos Verdes

A alteração da matriz nos compósitos que utilizam fibras naturais como reforço de maneira a ser também derivada de fontes renováveis produz outra classificação de materiais, denominados compósitos verdes [22].

Um compósito verde é um compósito reforçado com fibras naturais no qual a matriz é um polímero de fonte renovável ou reciclada [22]. Este pode ser definido como macromoléculas orgânicas derivadas de fontes biológicas, feitas ou processadas pelo homem [54].

O problema para a obtenção de compósitos verdes de alto desempenho é falta de adesão na interface fibra / matriz, a qual promove a transferência de tensão da fase contínua para as fibras que devem transportar a carga [54, 75]. Em geral, as fibras naturais, normalmente hidrofílicas, não têm boa adesão com os polímeros, essencialmente hidrofóbicos, utilizados como matriz de compósito [75].

Muitas abordagens diferentes, apresentados em uma série de trabalhos [75, 76-82], têm sido exploradas para melhorar a interface fibra / matriz. Eles incluem a modificação química da fibra antes do processamento do compósito, seja via

esterificação [83-88], eterificação [83, 87, 88], o tratamento com silano [77, 78, 87], ou isocianatos [75, 89] ou através de meios físicos, como plasma [77, 79, 90, 91] ou tratamentos corona [90, 91], bem como a modificação da matriz de polímero [93, 94]. De maneira geral, a proteína retirada das fibras para que haja compatibilidade interfacial é a lignina.

A Figura 9 mostra uma possível estrutura molecular da lignina e as possíveis interações químicas com o isocianato livre presente na massa polimérica durante a preparação do compósito.

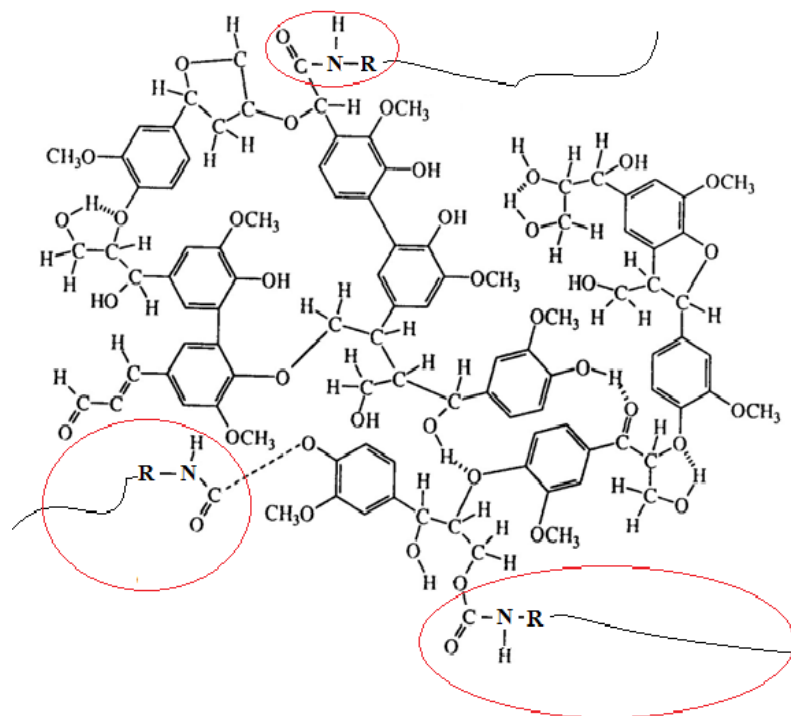


Figura 8 – Estrutura molecular da lignina e as possíveis interações com grupos isocianatos livres presente no adesivo durante a preparação do compósito

Fonte: [95]

Durante o processo de polimerização do compósito poliuretano/sisal utilizado neste trabalho, os hidrogênios ativos presentes na lignina do sisal podem interagir quimicamente com o isocianato livre presente na massa polimérica do poliuretano, durante o processo de polimerização. Essas interações podem formar ligações uretanos com os hidrogênios ativos presentes nos grupos hidroxilas da estrutura molecular da lignina ou ainda podem ocorrer interações químicas com os hidrogênios ativos presente nas carboxilas dessas, formando anidrido carbâmico [7]. O anidrido carbâmico é instável e forma ligação amida e dióxido de carbono, como mostram as reações da Figura 10.

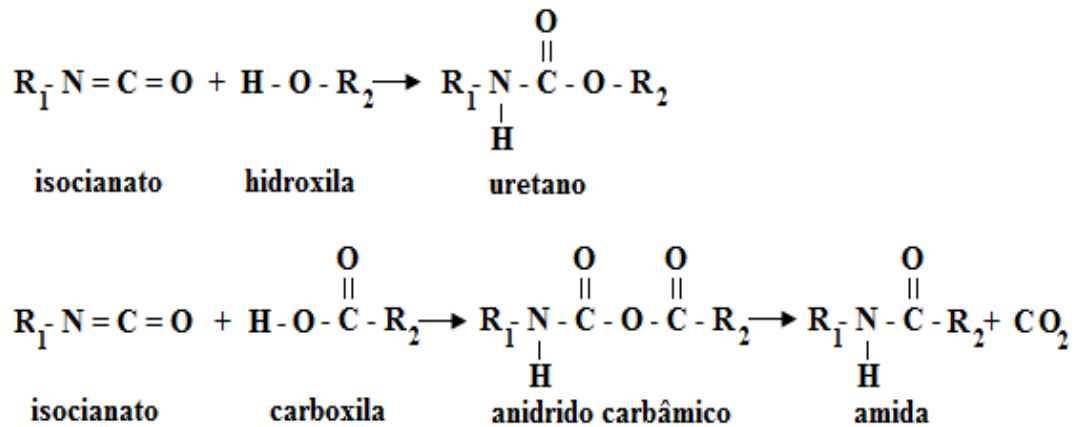


Figura 9 - Reações entre os radicais isocianato, da poliuretana, carboxila e hidroxila, da lignina, formando os radicais uretano e amida

Fonte: [7]

A água é um dos principais agentes de expansão utilizados na confecção de espumas de poliuretano, já que a reação entre o isocianato e a água tem como produtos a uréia e o gás carbônico, responsável pelo surgimento de bolhas no polímero [7]. Assim, o surgimento de bolhas em compósitos de matriz poliuretana é inerente ao processamento do polímero.

A interação química dos isocianatos presentes na poliuretana com a lignina presente nas fibras de sisal pode reforçar a união na interface polímero/fibra, de maneira a ocorrer melhor distribuição de carregamento pela estrutura do compósito durante um esforço mecânico. Isso pode fazer com que haja melhora em seu desempenho sem a necessidade de adição de agentes de acoplamento ou tratamentos prévios nas fibras vegetais.

2.5 Radiação e seu Efeito em Polímeros

Polímeros sujeitos a radiação de alta energia, como os adesivos e aglomerantes presentes em mobiliário de salas de radioterapia e radiodiagnóstico, têm suas propriedades mecânicas alteradas consideravelmente [96]. As radiações utilizadas para tratamento ou diagnóstico podem ser de diversos tipos, entre elas, a radiação gama.

Radiação gama é uma radiação eletromagnética de alta frequência, produzida por elementos radioativos que se desintegram. Quando um feixe de radiação ionizante incide num material, as possibilidades são que [27]:

- a radiação seja desviada de sua trajetória, sem perda de energia (espalhamento coerente ou elástico);
- a radiação seja desviada de sua trajetória com alguma perda de energia (espalhamento incoerente ou inelástico);
- a radiação transfira toda a sua energia para o material (absorção);
- a radiação prossiga normalmente em sua trajetória original.

Os polímeros são sensíveis às interações com os vários tipos de radiação ionizante, sendo que os principais efeitos e as mudanças causadas nos materiais dependem do tipo de radiação e de cada tipo de cadeia [97].

As interações que apresentam troca energética podem ocorrer tanto na forma de reticulação quanto na forma de degradação da cadeia. A reticulação ocorre quando o polímero tem seus átomos deslocados de sua posição na estrutura, causando a criação de ramificações que se atraem, tornando o material menos dúctil [43]. Este efeito pode ser benéfico sobre propriedades mecânicas de alguns polímeros, produzindo maior estabilidade na cadeia [93].

Já na degradação, após a cisão da cadeia não ocorre atração dos pontos livres gerados pela interação com a radiação, ocasionando perda de resistência mecânica [47]. Os dois processos ocorrem simultaneamente durante a irradiação dos polímeros, sendo que há predominância de um destes processos, o que depende da estrutura química do material e da dose de radiação [98].

A correlação entre a energia da radiação incidente e a energia de ligação entre os átomos de diversos polímeros é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 - Relação do comprimento de onda da radiação com a energia de ligação presente em polímeros

Fonte: [99]

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

^a Valor típico para ligação C-H, considerando-se grupos CH₃ e CH₂. Este valor depende das ligações químicas circundantes. 1 kcal/mol = 0,0436 eV

Os efeitos da radiação gama em amostras de adesivo de PU derivada do óleo de mamona foram estudados por Azevedo et al. [100], concluindo que não houveram alterações significativas nas propriedades mecânicas do material quando irradiado com doses de até 100 kGy, já que o principal efeito da radiação sobre esse material é o entrecruzamento de cadeias.

Santana [2] observou que na utilização da poliuretana como adesivo de MDF a tensão de ruptura da junta adesiva aumenta quando irradiada com raios gama.

Antunes [101] estudou a espuma de PU derivada do óleo de mamona, após irradiação com raios gama, utilizando medidas do ângulo de contato, rugosidade e MEV, verificando que as superfícies das amostras são hidrofílicas e não apresentaram trincas após serem irradiadas com 25 kGy.

As fibras de sisal apresentam boa resistência ao envelhecimento [96], podendo diminuir ainda mais o efeito da radiação gama sobre as propriedades mecânicas desse adesivo e aumentar a interação da interface reforço/matriz no compósito. Também é importante determinar, em função da aplicação sugerida para esse material em salas de radioterapia e radiodiagnóstico, o comportamento da superfície do compósito após a incidência da radiação de alta energia.

Ferrazza et al. [102] estudaram a influência das radiações gama, UVA e UVC em compósitos com diferentes proporções entre a fração volumétrica de fibras vegetais e matriz poliuretana, concluindo que há diminuição das propriedades mecânicas dos materiais estudados após incidência das radiações, porém são mantidas as características necessárias para sua utilização como acessórios em salas de radioterapia e radiodiagnóstico.

Azevedo [43] observou que a incidência de baixas doses de radiação gama poliuretana derivada do óleo de mamona faz com que o valor do ângulo de contato aumente. Já a exposição à radiação UVC por tempos superiores a 200h acarreta em diminuição desse valor. Ferrante et al [103] observaram que o aumento de intensidade de doses de radiação gama, entre 5 e 25 kGy, em amostras de polimetilmetacrilato, PMMA, tem como consequência a diminuição do valor de ângulo de contato desse material. Fontanella et al. [104] observaram diminuição do valor de ângulo de contato em revestimentos de poliuretana aplicados em substratos de porcelana após a incidência de radiação UVA por um período máximo de 720h.

2.6 Análise Térmica

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada [105]. A análise térmica tem seu campo de atuação voltado ao estudo de: processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações [106].

A Análise Termogravimétrica, TGA, permite a avaliação da variação de massa de um material quando submetido à variação de temperatura. Através desta análise pode-se verificar a estabilidade térmica do material, já que a degradação ocorre quando se consegue transferir para o mesmo uma quantidade suficiente de energia térmica para que haja quebra de ligações primárias [41].

2.7 Espectrometria na Região de Infravermelho

Segundo Skoog et al. [107], a espectrometria no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à

interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro. As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em número de ondas, utilizando a unidade centímetro inverso (cm^{-1}) ou em micrômetros (μm) [107].

A caracterização de materiais orgânicos e o estudo do efeito de tratamentos realizados em fibras naturais são comumente realizados através da técnica de espectrometria de infravermelho. Zimmermann et al. [108] realizaram o estudo da influência de tratamentos químicos em compósitos que utilizam como reforço fibras de bananeira, determinado através da técnica de espectroscopia de infravermelho. Lopes et al. [109] e Mochnacz [110] realizaram a caracterização de fibras de sisal antes e após a realização de tratamentos de acetilização e determinaram as diferenças encontradas no espectro para cada condição.

2.8 Ensaios Mecânicos

Materiais compósitos com grande volume de fibras apresentam normalmente fratura frágil, característica herdada das fibras vegetais, tornando difícil a análise do comportamento mecânico desses materiais através de ensaios de tração e compressão. Como alternativa são utilizados os ensaios de indentação instrumentada, flexão e impacto.

2.8.1 Indentação Instrumentada

A indentação instrumentada em nanoescala, também conhecida como nanoindentação, é uma técnica adequada para a caracterização de filmes finos e materiais com tratamentos superficiais, além de regiões de interface entre materiais diferentes [111]. As técnicas convencionais de dureza não são amplamente

empregadas na caracterização de materiais poliméricos, devido às suas propriedades viscoelásticas. Técnicas de medida durante a penetração, como a dureza Shore, são mais adequadas; mas nesse caso obtém-se somente um número que serve de comparação entre diferentes materiais [41].

Existem diversas limitações relacionadas ao ensaio de indentação instrumentada, sejam relativas aos efeitos da natureza ou da rugosidade do substrato, causando variação da dureza do filme com a profundidade de penetração, ou relativas à presença de propriedades mecânicas dependentes do tempo em polímeros [111].

O ensaio de nanoindentação consiste em realizar a penetração controlada de um penetrador piramidal, esférico ou cônico [111], determinando-se a medida simultânea da força aplicada e da profundidade de penetração em função do tempo, permitindo a avaliação da resposta do material em relação a este parâmetro, o que é importante no caso de polímeros [100]. Trata-se de um método de alta resolução em profundidade, que é usado para se obter as propriedades mecânicas de superfícies, interfaces, camadas e filmes finos, com espessuras da ordem de dezenas de nanômetros [111].

Os cálculos de dureza e módulo de elasticidade são realizados a partir dos dados da força aplicada e da penetração, utilizando modelos específicos para essa técnica. O método de Oliver e Pharr [112] é o mais empregado para determinação dessas propriedades, sendo baseado na recuperação elástica que ocorre na fase inicial do descarregamento [43]. O indentador faz o teste de dureza com vários carregamentos num mesmo ponto, sendo que cada carregamento tem a carga duas vezes maior do que o carregamento anterior, até que, no último carregamento, atinja a carga máxima pré-definida anteriormente. Os pontos onde são feitas as medições são distribuídos em forma de matriz, quadrada ou retangular, com distância mínima entre linhas de 100 μm . Como a ponta utilizada usualmente é piramidal, ela imprime uma imagem triangular na superfície medida. A distância em linha entre um ponto de carregamento e outro é determinada pela imagem impressa [111].

A medida entre os pontos superiores de dois triângulos em linha deve ser igual a três vezes a medida da base do triângulo [113], conforme ilustrado esquematicamente na Figura 11.

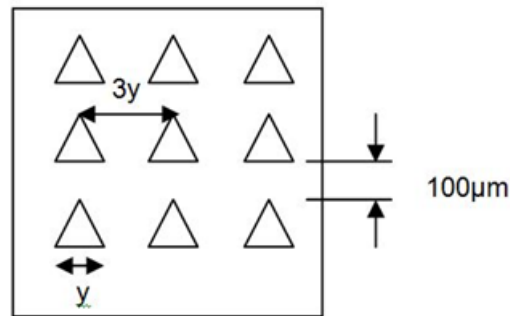


Figura 10 - Representação esquemática da disposição das indentações no ensaio de Indentação Instrumentada

Fonte: [113]

Para o teste de indentação deslizante, ou *scratchtest*, aproxima-se a interface entre a fibra e o polímero de um sistema substrato-revestimento, o que é válido já que se avaliam as condições em pequena escala. Este é um teste qualitativo que reflete as condições de aderência entre as superfícies analisadas. Consiste no riscar de uma amostra, fixa numa mesa deslizante, com a aplicação de carga através de um indentador, até que, neste caso, o filme se rompa e haja descolamento em relação à fibra – indício de falha de aderência – ou que se atinja a carga máxima selecionada. Esta carga é utilizada como medida qualitativa no grau de aderência do revestimento no substrato [114]. A Figura 12 representa esquematicamente as condições de realização de um teste de aderência (*scratchtest*).

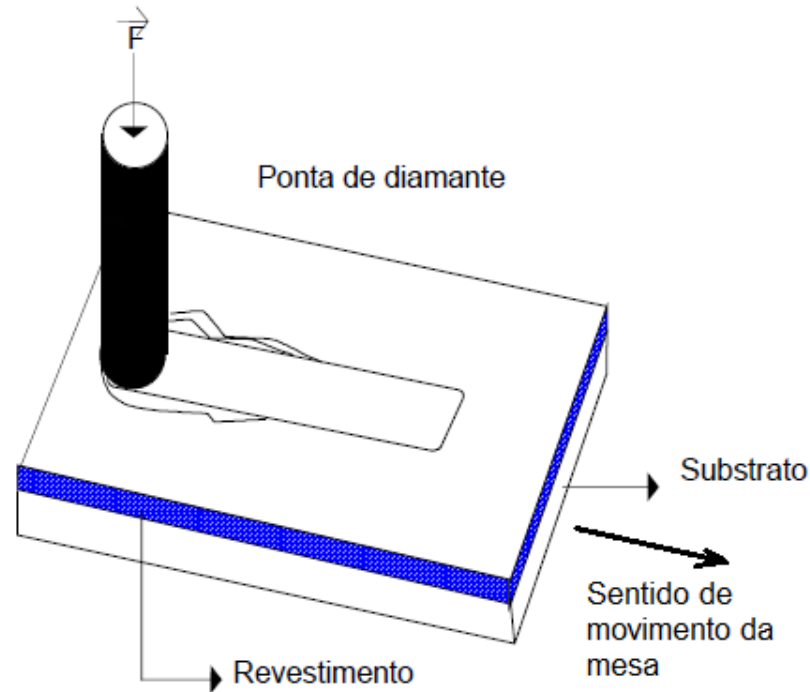


Figura 11 - Representação esquemática de um teste de aderência

Fonte: Adaptado de [114]

A partir do ensaio de riscamento pode-se observar o modo de ocorrência de falha na região da interface entre a fibra e a matriz, se por destacamento do polímero da fibra, indicando falha de adesão, ou por cisalhamento, indicando falha de coesão da matriz. Este ensaio também permite melhor observação da região na qual ocorreu falha através de imagens de microscópio eletrônico de varredura [113].

2.8.2 Ensaio de Flexão

No ensaio de flexão, as propriedades de interesse são a resistência e o módulo de elasticidade em flexão. As configurações de aplicação de carga podem ser três ou quatro pontos, dependendo do material a ser analisado. A resistência à flexão representa a tensão máxima suportada pelas fibras externas de um corpo de prova sujeito a dobramento, no momento da quebra. Já o módulo de elasticidade em flexão representa a razão, no regime elástico, entre tensão e deformação. É um ensaio aplicado a materiais rígidos e é descrito pela norma ASTM D790-03 [115]. Essa norma descreve ensaios de flexão para materiais poliméricos com e sem reforços, utilizando barras retangulares de comprimento, largura e espessura pré-

determinados, ensaiadas até a ruptura ou até que atinjam 5,0% de deformação máxima, se a ruptura não ocorrer. O método descrito é realizado em três pontos, sendo que a distância L entre os apoios é determinada em função do comprimento do corpo de prova, e o ponto de aplicação de carga situa-se na parte média do mesmo. A Figura 13 representa esquematicamente a disposição do corpo de prova entre os apoios.

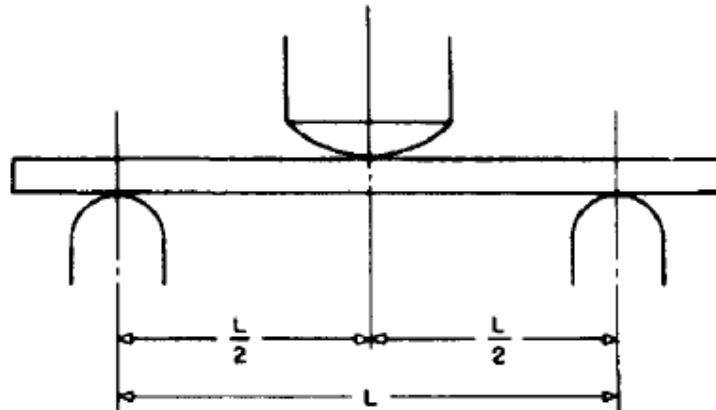


Figura 12 - Representação esquemática de um ensaio de flexão em 3 apoios

Fonte: [115]

2.8.3 Ensaio de Impacto

A resistência ao impacto representa a energia necessária para fraturar um corpo de prova quando sujeito a um choque mecânico de valor conhecido. Esse ensaio oferece valores comparativos, que são de grande utilidade no desenvolvimento de materiais, e é descrito pela norma ASTM D256-96a [116] que determina os parâmetros necessários para o ensaio de impacto em materiais poliméricos, com ou sem reforços, através do método Izod. Nesse ensaio o valor de energia aplicada no choque mecânico é medido através da elevação de um pêndulo, de massa conhecida, até a altura padrão do equipamento onde atinge uma energia inicial, medida pelo equipamento. Ao cair, ele encontra o corpo de prova, que se rompe. Sua trajetória continua até certa altura, que corresponde à posição final e à energia final. A diferença entre as energias inicial e final corresponde à energia absorvida pelo material. Esse ensaio está representado esquematicamente na Figura 14.

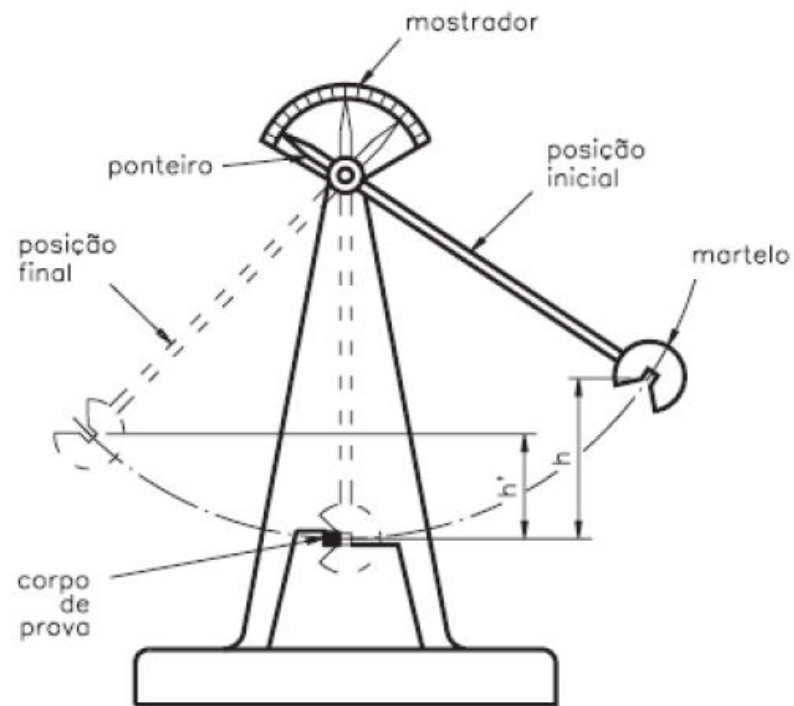


Figura 13 - Representação esquemática de um ensaio de impacto

Fonte: [117]

A resistência ao impacto em compósitos depende da interação interfacial entre reforço e matriz, sendo que a energia absorvida pode ser dividida em energia para iniciação e para propagação da fratura [31].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e métodos utilizados. É descrita a preparação da poliuretana e dos compósitos, a irradiação com raios gama, os ensaios de termogravimetria, rugosidade tridimensional, ângulo de contato, espectrometria de infravermelho, fratura criogênica, nanoindentação, nanorisco, flexão, impacto e microscopia eletrônica de varredura.

3.1 Preparação das amostras

O fluxograma da Figura 15 mostra o processo de obtenção e caracterização das amostras:

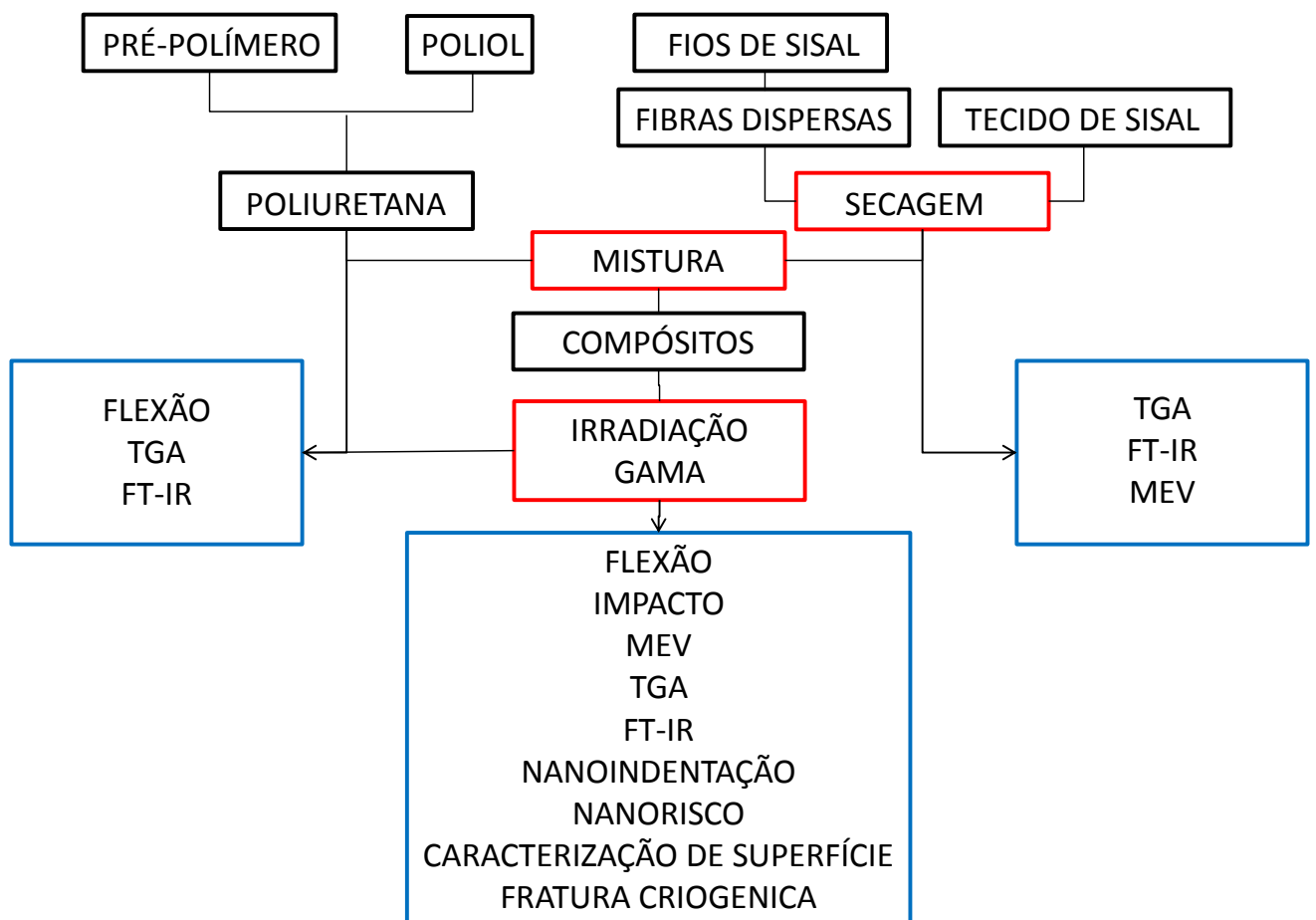


Figura 14 - Fluxograma do processo de obtenção e caracterização de amostras de compósitos

3.1.1 Resina Poliuretana

A poliuretana foi doada pela empresa Cequil, de Araraquara – SP. Ela se apresenta na forma biocomponente, sendo um polioliol e um pré-polímero indentificados pelos números 442 e 253, respectivamente. A preparação do polímero foi realizada conforme instruções do fabricante, mantendo a proporção em massa de polioliol e pré-polímero, NCO/OH 1,0:1,0. O tempo mínimo de cura utilizado foi de 24h. A quantidade dos componentes de polímero foi medida utilizando a balança CBR 1050 de 0,01 g do LaPoC da UTFPR. Na Figura 16 é ilustrada a balança utilizada neste trabalho.



Figura 15 – Balança CBR 1050

3.1.2 Fibras de sisal

Foram empregadas fibras de sisal para a preparação dos compósitos, adquiridas no comércio local da cidade de Curitiba - PR. Não houve preocupação acerca da procedência das fibras, já que o monitoramento desse fator levaria a um aumento dos custos do projeto. Foram utilizados dois tipos de geometrias: (1) fibras dispersas com aproximadamente 5 mm de comprimento e (2) tecido de sisal bidirecional com aproximadamente 2 mm de espessura, composto por fios de sisal com aproximadamente 1 mm de espessura. O único processamento prévio das fibras foi secagem em estufa a 70° C por 6 horas antes da preparação dos compósitos. Não foi possível a utilização da mesma fonte de fibras para as duas geometrias, já que o corte de fibras dispersas a partir do tecido de sisal produziu porções de difícil homogeneização na matriz polimérica.

A Figura 17 mostra as fibras de sisal já processadas, cortadas e prontas para utilização na fabricação dos compósitos de fibras dispersas aqui avaliados.



Figura 16 - Fibras de sisal

Neste trabalho a procedência e região de corte das fibras em relação ao comprimento da folha não foram monitoradas, utilizando as fibras encontradas no mercado local, mantendo a proposta de utilização de materiais disponíveis nas proximidades. O rastreamento de procedência das fibras implicaria em maiores custos do projeto, já que a região de Curitiba não possui fazendas de produção de sisal, concentradas em sua maioria no interior do Estado da Bahia [68].

3.1.3 Moldagem dos corpos de prova

Os compósitos foram preparados através de moldagem por pressão. Antes da moldagem as fibras foram mantidas em estufa, conforme item 3.1.2.

Os corpos de prova foram fabricados a partir de placas retangulares moldadas na espessura desejada, entre 3 e 4 mm. Nos casos dos compósitos de fibras dispersas essas placas foram obtidas através da mistura manual das fibras com a resina, utilizando a proporção em massa de 80% de fibras para 20% de resina. A mistura foi então vazada em placas de teflon, utilizadas como desmoldantes, e as placas foram então prensadas em prensa hidráulica com carga de seis toneladas, o que equivale a uma pressão de 266,6 N/m².

Para os compósitos de obtidos com o tecido de sisal, foram cortadas 10 camadas do material em pedaços quadrados de aproximadamente 15 cm de lado,

posicionadas sobre as placas de teflon. A seguir, a resina foi vazada sobre as camadas de tecido, intercalando-as duas a duas, e as placas foram levadas à prensa hidráulica com carga de seis toneladas, o que equivale a uma pressão de 266,6 N/m². Foi utilizada a mesma proporção em massa de tecido e resina do compósito de fibras dispersas.

Ambos os processos foram realizados a temperatura ambiente, a desmoldagem dos dois materiais foi realizada após um período de 24h para proporcionar a cura do polímero e não foi aplicado vácuo.

As dimensões dos corpos de prova para os ensaios destrutivos foram seguidas conforme adaptações das normas ASTM D 790-03 para flexão e ASTM D 256 para impacto, representados na Figura 18.

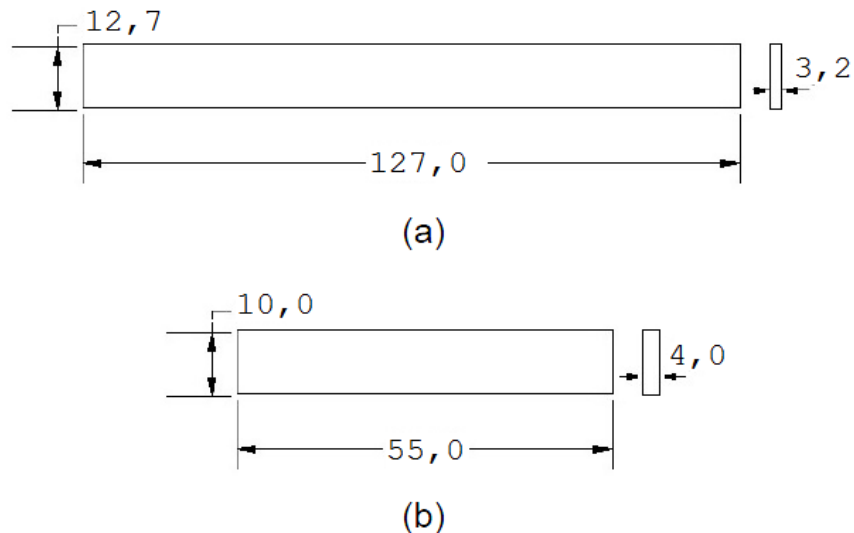


Figura 17 - Dimensões e geometria dos corpos de prova para os ensaios de (a) flexão e (b) impacto com dimensões em milímetros.

Fonte: Adaptado de [31]

3.2 Irradiação Gama

A irradiação gama, dose de 25 kGy, foi realizada pela empresa Embrarad – Cotia / SP com uma fonte industrial de Cobalto 60 MDS Nordion's JS-9600.

3.3 Análise Térmica

Para a análise de Termogravimetria, TGA, foi utilizada uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000, do Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia de Combustíveis e Materiais, da UTFPR *campus* Medianeira, nas seguintes condições:

- Massa da amostra: 4,0 a 5,0 mg.
- Faixa de temperatura: 50 °C a 800 °C.
- Razão de aquecimento: 10 °C/min.
- Atmosfera de N₂: 20 ml/min.

3.4 Análise da Superfície

Para avaliação da superfície das fibras e dos compósitos foram realizados os ensaios de rugosidade tridimensional e ângulo de contato.

3.4.1 Rugosidade 3D

Para avaliação tridimensional da superfície das amostras antes e após irradiação gama foi utilizado um equipamento da marca Taylor-Hobson modelo Talysurf CCI Lite, com aumento de 5x e interferômetro Michelson, do Laboratório de Metrologia da UTFPR *campus* Curitiba.

3.4.2 Ângulo de contato

O equipamento para medição de ângulo de contato utilizado neste trabalho é de fabricação do Laboratório de Polímeros e Compósitos da UTFPR, executado por Ferrante et al. [103]. Foram realizadas cinco medições para cada compósito, utilizando água como fluido de análise.

3.5 Análise de Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho

As análises de espectrometria de absorção na região de Infravermelho foram realizadas através do método de Refletância Total Atenuada, ATR, em um equipamento Perkin Elmer modelo FT-IR Spectrometer Frontier do Laboratório de

Análises Térmicas e Espectroscopia de Combustíveis e Materiais, da UTFPR *campus* Medianeira.

3.6 Fratura Criogênica

Os ensaios de fratura criogênica foram realizados através da imersão das amostras em nitrogênio líquido durante 3 minutos com posterior aplicação de esforço de flexão para realização da quebra.

3.7 Ensaios Mecânicos

A caracterização mecânica dos compósitos de sisal / PU foi feita através dos ensaios de flexão, impacto e nano indentação, e a observação das fraturas em flexão foi realizada por microscopia eletrônica de varredura.

3.7.1 Ensaios de Flexão

Os ensaios de flexão foram realizados conforme a norma ASTM D790-03, na máquina universal de ensaios EMIC DL10000 do Laboratório de Materiais da UTFPR, com célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaio de 1mm/min. Os corpos de prova estão ilustrados na Figura 19.

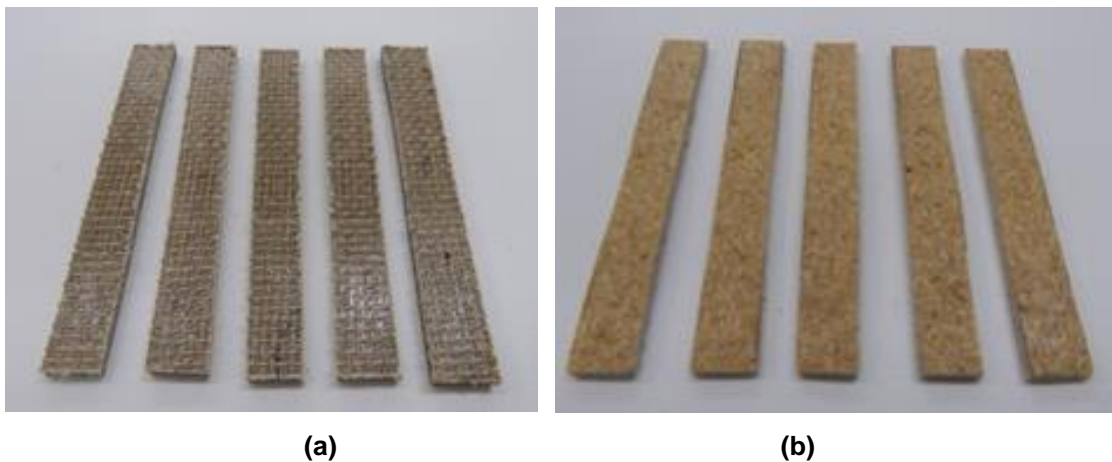


Figura 18 - Corpos de prova para os ensaios de flexão (a) tecido e (b) fibras dispersas

3.7.2 Ensaio de Impacto

Para determinação da resistência ao impacto os corpos de prova de dimensões 55 x 10 x 4 mm (comprimento x largura x espessura) foram submetidos a ensaios de impacto Izod em um equipamento Ceast, modelo Resil 25, entalhados em entalhador Ceast, com profundidade de $2,54 \pm 0,1$ mm, conforme a norma ASTM D256. Estes ensaios foram realizados na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UAEMa, da Universidade Federal de Campina Grande, PB. Os corpos de prova estão ilustrados na Figura 20.

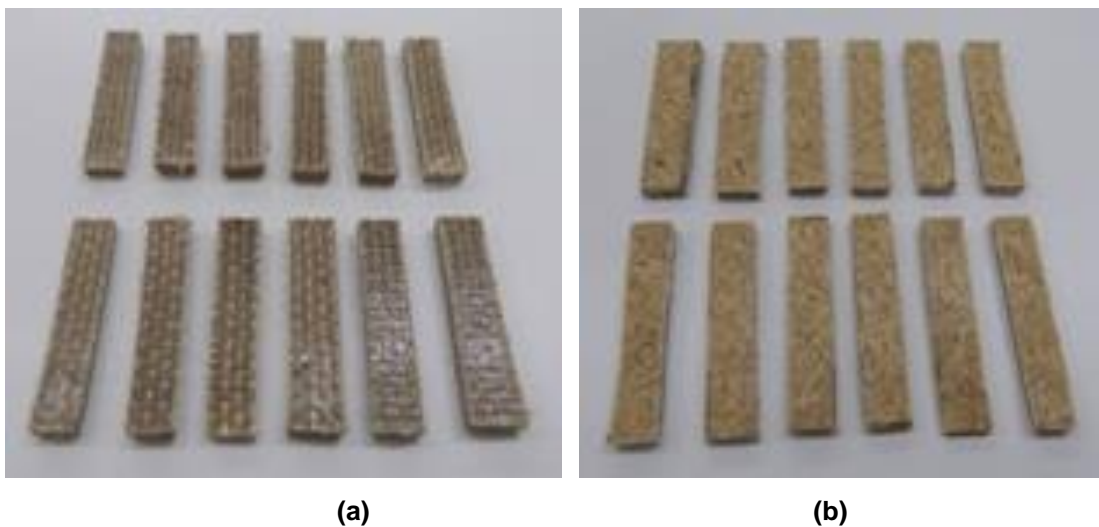


Figura 19 - Corpos de prova para os ensaios de impacto (a) tecido e (b) fibras dispersas

3.7.3 Indentação Instrumentada

A indentação instrumentada foi empregada utilizando o equipamento Nanoindenter XP™ da MTS System, do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Filmes Finos, LabNano, da UFPR para medição de dureza (H) e módulo elástico (E) utilizando o método de Oliver e Pharr [112] e uma ponta piramidal Berkovich. As cargas aplicadas variam de 0.1 a 400 mN. Ensaio de risco utilizando o Nanoindenter XP, na superfície do compósito em regiões onde as fibras estão próximas à superfície foram utilizados para avaliar a adesão do polímero à fibra. Os ensaios de indentação instrumentada são realizados com controle de temperatura a 20° C.

3.7.4 MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para avaliar as superfícies das fibras após a secagem e a região de falha dos compósitos após o ensaio de flexão. Foi utilizado o equipamento disponível no Laboratório de Materiais da UTFPR Curitiba, da marca ZEISS modelo EVO MA 15.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos compósitos de fibras dispersas e tecido de sisal e adesivo de poliuretana, antes e após a irradiação com radiação gama, através dos ensaios mecânicos, térmicos, de infravermelho e de superfície.

4.1 Caracterização dos materiais

A Figura 21 mostra a superfície da fibra de sisal utilizada como reforço na forma de fibra dispersa após secagem a 70°C durante 6 horas.

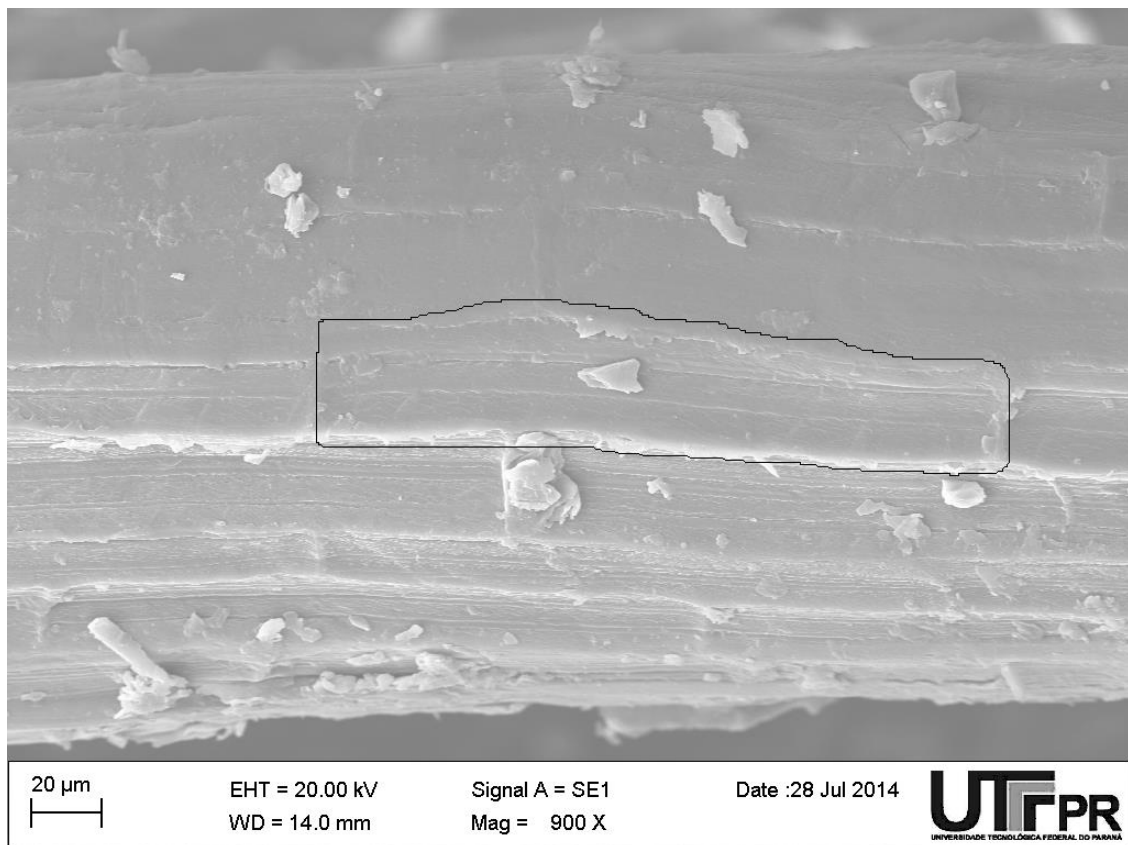


Figura 20 - Superfície da fibra dispersa de sisal

São observadas marcas na fibra em formato retangular, em destaque na Figura 21, decorrentes das células de parênquima, que estão presentes em grande quantidade nas folhas e envolvem completamente as fibras de sisal [31]. É possível observar também a existência de resíduos e imperfeições na superfície.

Na Figura 22 mostra a superfície da fibra de sisal utilizada como reforço na forma de tecido após secagem a 70°C durante 6 horas.

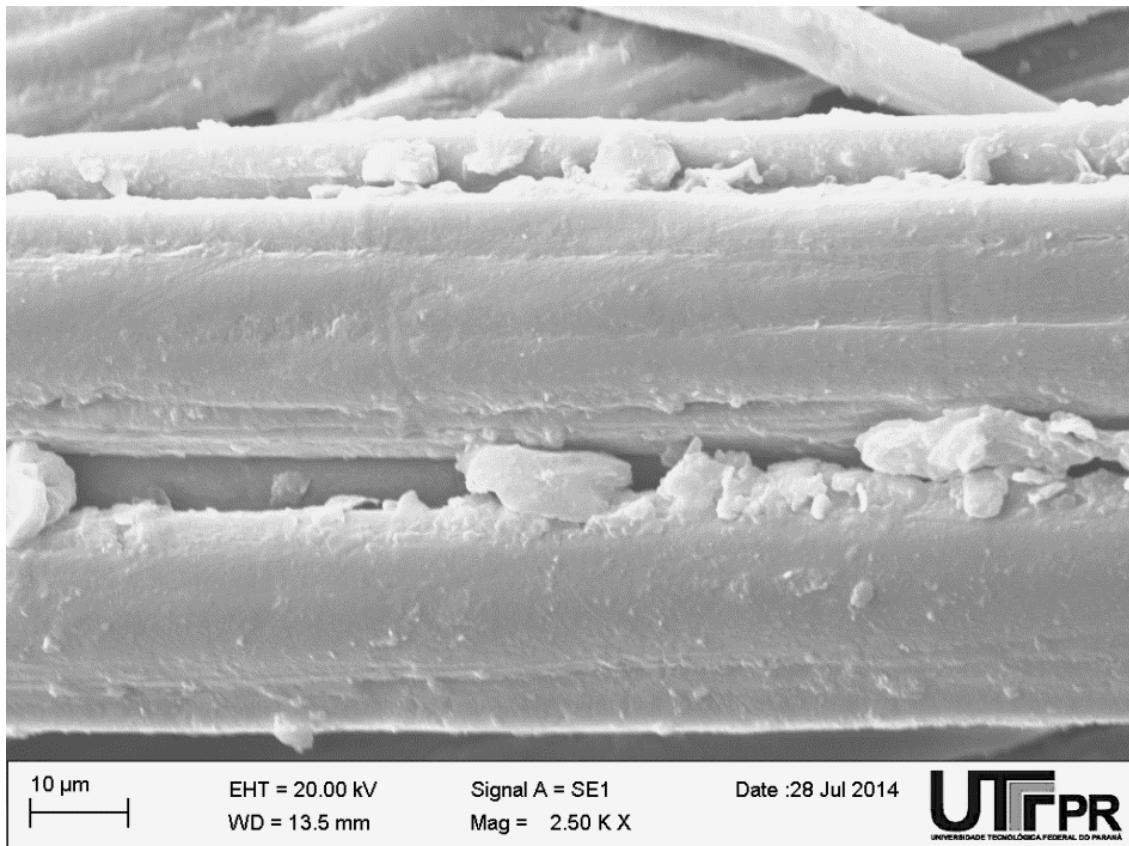


Figura 21 – Superfície das fibras de tecido de sisal

Não se nota nesta imagem a presença das células de parênquima, porém há resíduos e imperfeições como observado nas fibras dispersas. Isso pode ser atribuído ao processo de industrialização das fibras para fabricação do tecido, já que tratamentos com hidróxido de sódio, por exemplo, removem parte desses resíduos e das células de parênquima [118]. Considerando que não foi realizado monitoramento da origem das fibras, não é possível determinar a que tipo de tratamento as mesmas foram sujeitas previamente.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados do ensaio de resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão para a poliuretana derivada do óleo de mamona, sem adição de fibras de sisal, antes e após a incidência de radiação gama em dose de 25 kGy.

Tabela 3 - Valores de tensão ruptura em flexão e módulo elástico em flexão para a poliuretana derivada do óleo de mamona sem irradiar e irradiada

PU	Tensão de flexão (MPa)	Módulo em flexão (GPa)
Sem Irradiar	42 ± 3	1,64 ± 0,12
Irradiada	47 ± 12	1,66 ± 0,50

Nota-se que houve um aumento dos valores de tensão e módulo elástico em flexão após a incidência de radiação gama na poliuretana. Segundo Azevedo [43, 100] este fato pode ser atribuído à ocorrência de entrecruzamento das cadeias poliméricas devido à radiação de alta energia.

4.2 Análise Térmica

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de estudar a estabilidade térmica das fibras de sisal, da poliuretana e dos compósitos antes e após irradiação com radiação gama dose de 25 kGy. Foram obtidas as temperaturas de início e final de perda de massa dos compósitos e dos componentes que os formam.

Como a taxa de aquecimento, ou cinética de decomposição, influi na temperatura de decomposição [42], foi utilizada a taxa de 10 °C/min no aquecimento de todas as amostras avaliadas, por ser a taxa mais adequada a ser utilizada, conforme estudos de Plepis [39] e Araújo [119].

A Figura 23 mostra as curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiar, poliuretana e fibras de sisal.

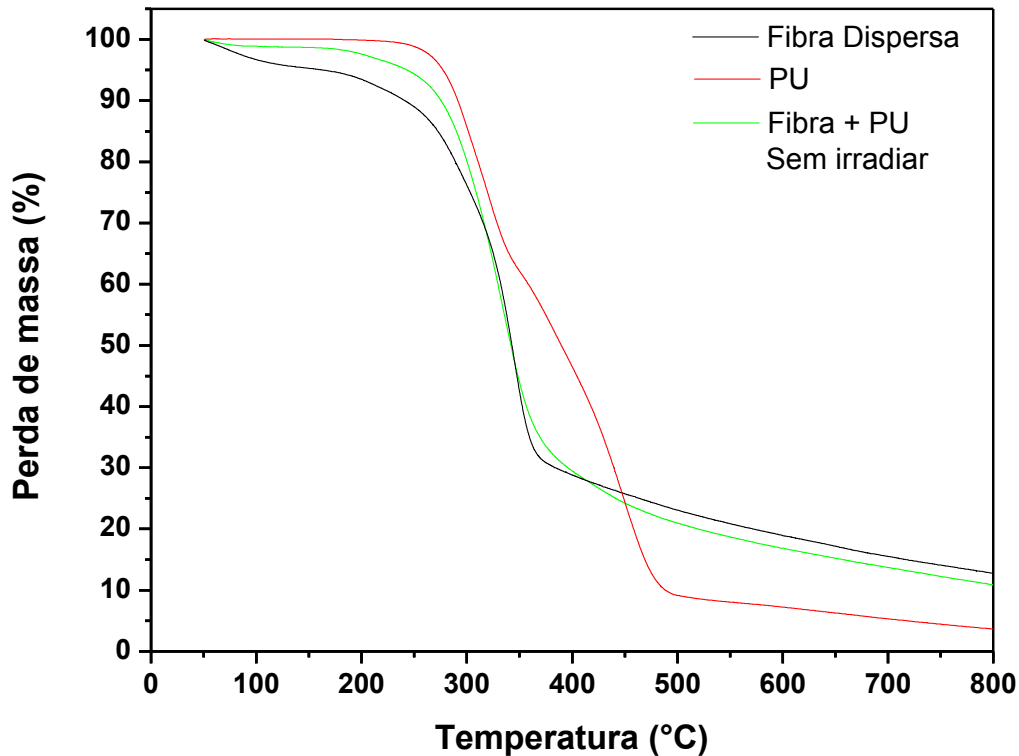


Figura 22 - Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de fibras dispersas de sisal, poliuretana e fibras de sisal sem irradiar.

Observa-se que há início de perda de massa da fibra em 50°C, continuada até 250°C, atribuída à presença de água [64]. A seguir observa-se a ocorrência de outro evento térmico, com início a 250°C e término a 370°C, atribuídos principalmente à degradação da hemicelulose e celulose [120]. A partir de 370°C até 420°C tem-se a degradação da lignina, sendo que de 420°C a 500°C a perda de massa ocorre de maneira mais lenta [64, 121], assim, a temperatura de 420°C será considerada como temperatura de término de degradação das fibras de sisal. A lignina apresenta degradação lenta, numa ampla faixa de temperatura, sendo o componente mais difícil de ser decomposto [121]. Os 25% em massa restantes ao final da queima podem ser identificados como resíduos de queima.

A poliuretana sem irradiação apresenta início de eventos térmicos a 250°C e término a 530°C. Pode-se observar que a degradação ocorre em dois patamares distintos, o primeiro relativo ao pré-polímero [43] com início em 250°C e término a 350°C, e o segundo relativo ao polioliol [43] iniciando a 350°C e terminando a 520°C. A ausência de eventos térmicos a temperaturas anteriores a 200°C evidencia que o

material não possui solventes em sua composição. Os 9% em massa restantes ao final da queima podem ser identificados como resíduos de queima.

O compósito de fibras dispersas de sisal apresenta início de evento térmico a 60°C, influenciada pela decomposição de substâncias presentes na superfície da fibra. Esse evento térmico é finalizado a 150°C. Após essa temperatura ocorre outro evento térmico, que vai até 520°C. O comportamento térmico do compósito pode ser descrito como a combinação entre os comportamentos térmicos de seus componentes, sendo que o comportamento de maior influência é o do material de maior fração volumétrica presente no compósito. Os 20% em massa restantes ao final da queima podem ser identificados como resíduos de queima.

A Figura 24 mostra as curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de fibras dispersas de sisal, poliuretana e fibras dispersas após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

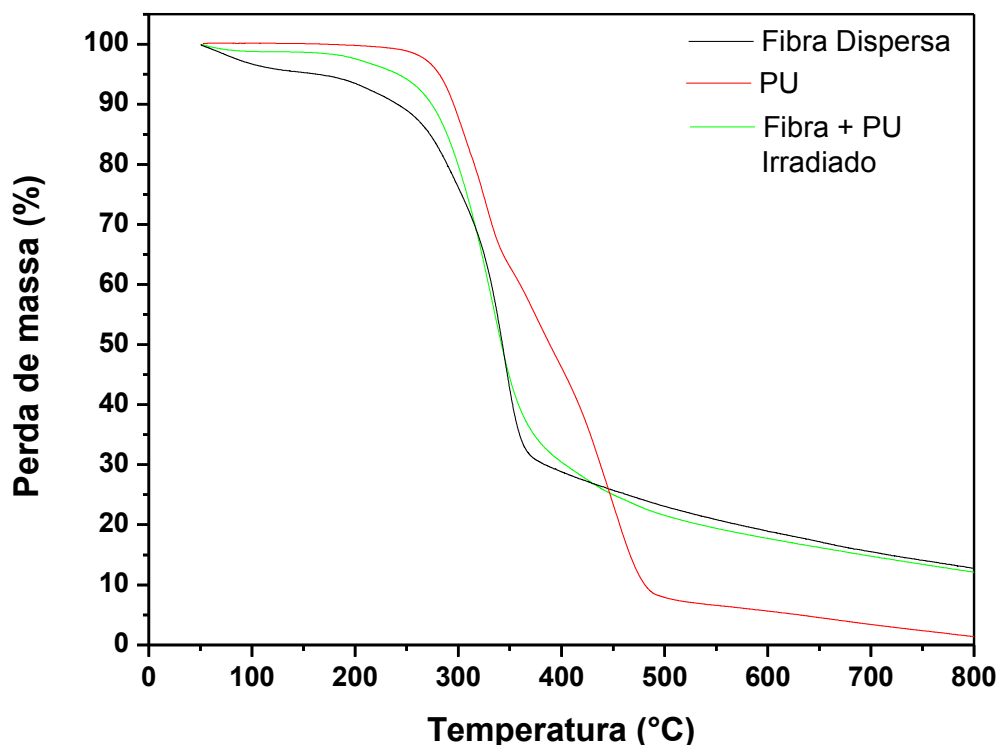


Figura 23 - Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de fibras dispersas de sisal, poliuretana e fibras de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Não foi realizada análise da fibra dispersa após irradiação, não podendo determinar seu comportamento térmico. Podem ser feitas análises aproximadas

baseadas no comportamento do compósito, já que as fibras se encontram em maior fração volumétrica no material.

A poliuretana após incidência de radiação gama tem seus eventos térmicos alterados para temperaturas de início em 260°C e término a 550°C, que podem ser justificados pelo aumento do entrecruzamento de cadeias. A degradação do pré-polímero tem início em 260°C e término em 350°C, já a do polioliol inicia em 350°C e termina em 550°C [43]. Os 7% em massa restantes ao final da queima podem ser identificados como resíduos de queima.

O compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, apresenta início de evento térmico a 60°C, influenciada pela decomposição de substâncias presentes na superfície da fibra. Esse evento térmico é finalizado a 100°C, temperatura inferior à do compósito de fibras não irradiadas, o que pode indicar influência da dose aplicada de radiação gama na degradação da fibra. Após essa temperatura ocorre outro evento térmico, com início a 150°C e término a 520°C. Os 20% em massa restantes ao final da queima podem ser identificados como resíduos de queima.

A Figura 25 mostra as curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de tecido de sisal sem irradiar, poliuretana e tecido de sisal.

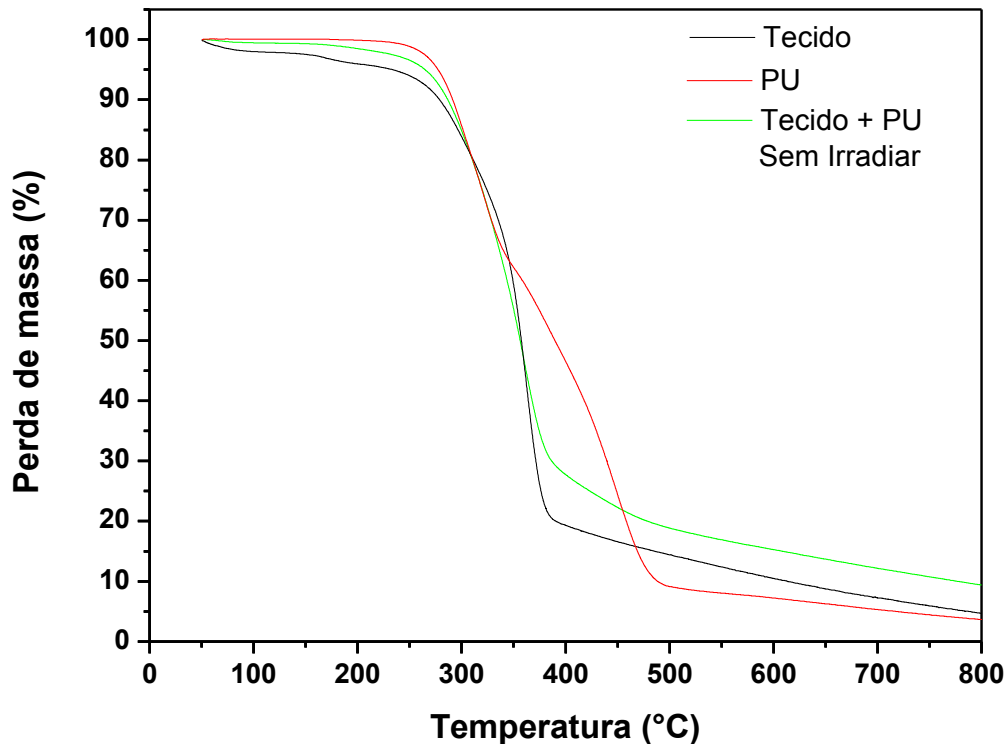


Figura 24 - Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de tecido de sisal sem irradiar, poliuretana e tecido de sisal.

O tecido de sisal apresenta comportamento térmico semelhante ao observado nas fibras dispersas de sisal, sendo que as diferenças notadas nos valores de temperatura de término de degradação desse material podem ser atribuídas a tratamentos realizados durante seu processo de beneficiamento. Os 18% em massa restantes ao final da queima podem ser identificados como resíduos de queima.

O compósito de tecido de sisal sem irradiação apresenta início de evento térmico a 50°C, influenciado pela decomposição de substâncias presentes na superfície do tecido. Esse evento térmico é finalizado a 100°C. Após essa temperatura ocorre outro evento térmico, iniciado a 150°C e com término a 520°C. Os 20% em massa restantes ao final da queima podem ser identificados como resíduos de queima.

A Figura 26 mostra as curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de tecido de sisal, poliuretana e tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

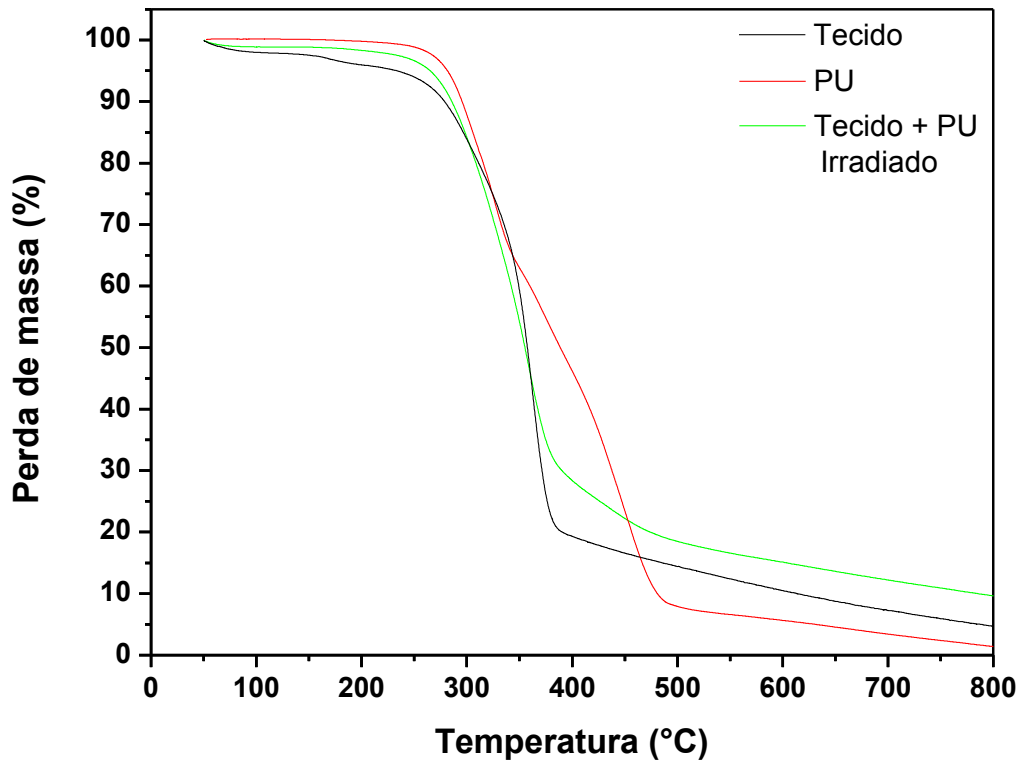


Figura 25 - Curvas obtidas para análise termogravimétrica do compósito de tecido de sisal, poliuretana e tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Não foi realizada análise do tecido de sisal após irradiação, não podendo determinar seu comportamento térmico. Podem ser feitas análises aproximadas baseadas no comportamento do compósito, já que as fibras se encontram em maior fração volumétrica nesse material.

O compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama apresenta início de evento térmico a 50°C, finalizado a 80°C. Após essa temperatura ocorre outro evento térmico, iniciado a 150°C e finalizado a 500°C. É possível notar diminuição das temperaturas de término dos eventos térmicos, que podem ser decorrentes do efeito da dose aplicada de radiação gama no tecido de sisal, já que a poliuretana apresenta aumento dos valores de temperatura após irradiação. Os 20% em massa restantes ao final da queima podem ser identificados como resíduos de queima.

A comparação entre este trabalho e outros semelhantes é dificultado pois há grandes diferenças na fração volumétrica de fibras vegetais e no polímero, o que implica em propriedades mecânicas, térmicas e de superfície variadas. Apesar disso,

podem ser realizadas comparações relativas as ordens de grandeza dos valores encontrados, o que é válido considerando a similaridade das técnicas utilizadas.

Campos et al. [118] adicionaram fibras de sisal, 10% em peso, com diferentes tratamentos de acoplamento à blenda amido termoplástico / policaprolactona, TPS / PCL, e realizaram o estudo das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos obtidos. Foi observado que os tratamentos de acoplamento aumentam a temperatura de início de degradação da fibra em até 49°C. A temperatura de início de degradação do compósito de TPS / PCL / sisal foi de 252°C, aumentada em até 41°C pelos tratamentos realizados nas fibras. As temperaturas de final de degradação não foram comentadas.

Iozzi et al. [122] determinaram o comportamento térmico de compósitos de fibras de sisal e borracha nitrílica e carbonato de cálcio em frações volumétricas de reforços de até 67 partes por cem partes de resina, pcr, e 22 pcr de fibras de sisal. O início e fim da degradação dos materiais estudados por Iozzi se deram em temperaturas de, respectivamente, 300 e 480°C.

Rosário et al. [123] observaram a influência da adição de fibras de sisal, com fração em massa de 30%, em amostras de polipropileno virgem e reciclado. Os compósitos apresentaram temperatura inicial de decomposição próxima a dos materiais puros, em torno de 250°C, com pouca influência da fibra na sua resistência térmica. As temperaturas de término dos eventos térmicos do polipropileno virgem e reciclado foram de respectivamente 393°C e 401°C. A adição de fibras de sisal alterou as temperaturas de término de degradação das matrizes poliméricas para 472°C.

Pode-se notar que o aumento da fração adicionada de fibras na matriz polimérica influencia o comportamento térmico dos materiais estudados, aproximando-os das características do reforço. Dessa maneira é justificada a semelhança do comportamento dos compósitos de fibras dispersas / tecido de sisal / poliuretano derivada do óleo de mamona estudados nesse trabalho.

4.3 Análise da superfície

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através de ensaios de rugosidade tridimensional e ângulo de contato dos compósitos, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

4.3.1 Rugosidade 3D

A Figura 27 mostra a morfologia da superfície do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação.

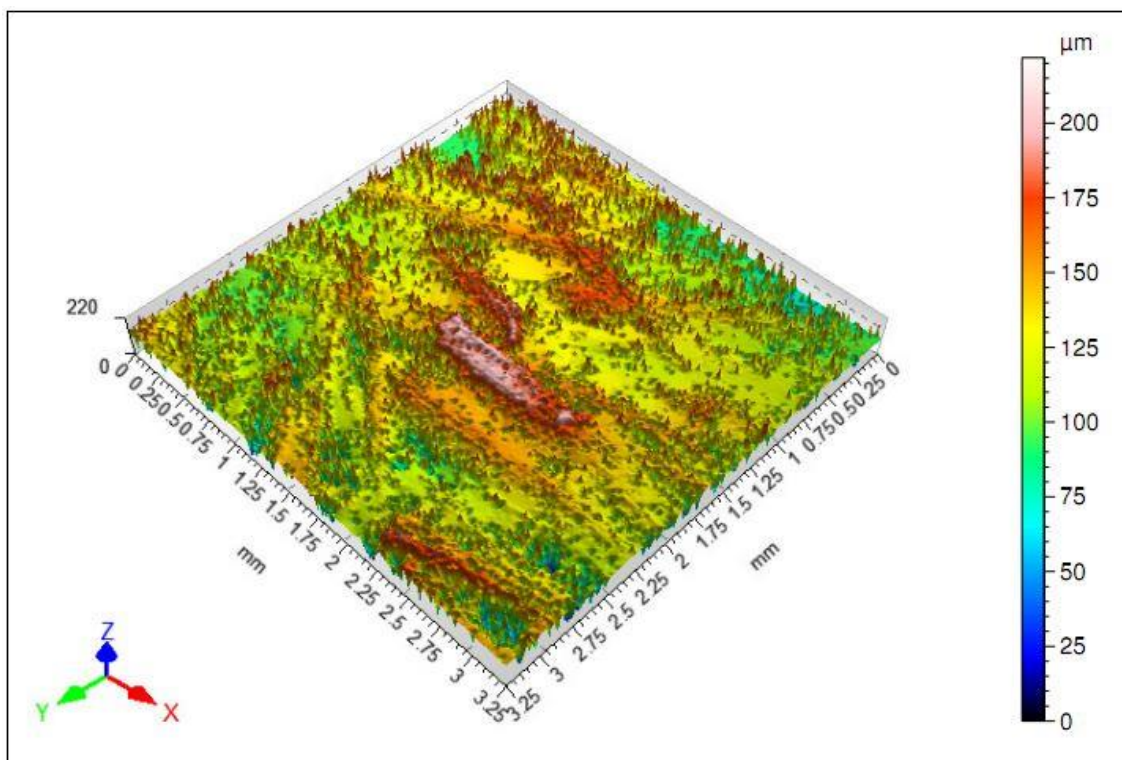


Figura 26 - Superfície do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação.

Pode-se observar que a superfície do compósito apresenta irregularidades, com medições no eixo Z variando entre valores aproximados de 75 µm até 200 µm. As regiões mais salientes, acima de 150 µm, podem ser identificadas como sendo as fibras dispersas, já as regiões entre 100 e 150 µm podem ser identificadas como as áreas de encobrimento da poliuretana, o que dificulta a aplicação do material em ambiente hospitalar, já que esses pontos podem se tornar regiões de acúmulo de sujidades.

A Figura 28 mostra a morfologia da superfície do compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

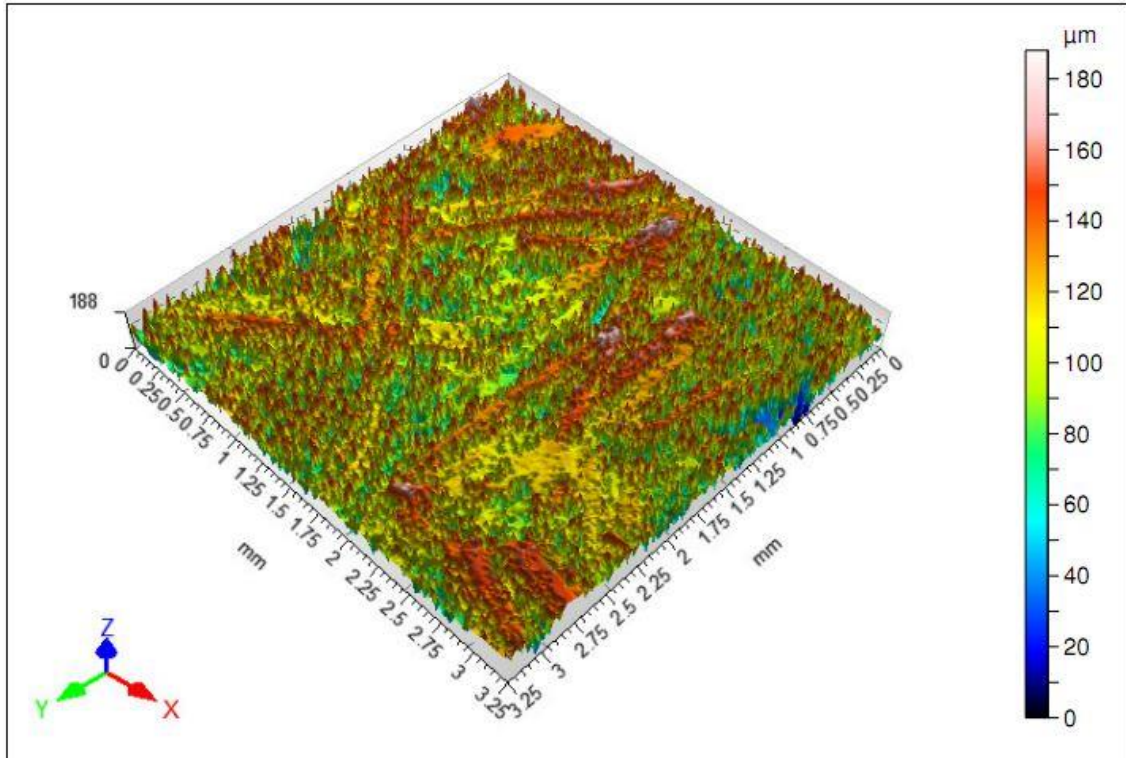


Figura 27 - Superfície do compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Pode-se observar que a superfície do compósito apresenta irregularidades como o compósito de fibras dispersas sem irradiação, com medições no eixo Z variando entre valores aproximados de 70 μm até 190 μm . As regiões mais salientes, acima de 150 μm , podem ser identificadas como sendo as fibras dispersas, já as regiões entre 100 e 150 μm podem ser identificadas como as áreas de encobrimento da poliuretana, o que dificulta a aplicação do material em ambiente hospitalar, já que esses pontos podem se tornar regiões de acúmulo de sujidades.

As avaliações de superfície dos compósitos de fibras dispersas de sisal sem irradiação e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, não foram realizadas nas mesmas amostras. Assim, não é possível avaliar se a diferença de rugosidade entre os compósitos sem irradiação e irradiados se deve à incidência de radiação ou ao processo de fabricação dos materiais. Macroscopicamente não foi possível observar diferenças abruptas na superfície dos compósitos, por isso foram avaliadas amostras diferentes em cada condição.

A Figura 29 mostra a morfologia da superfície do compósito de tecido de sisal sem irradiação.

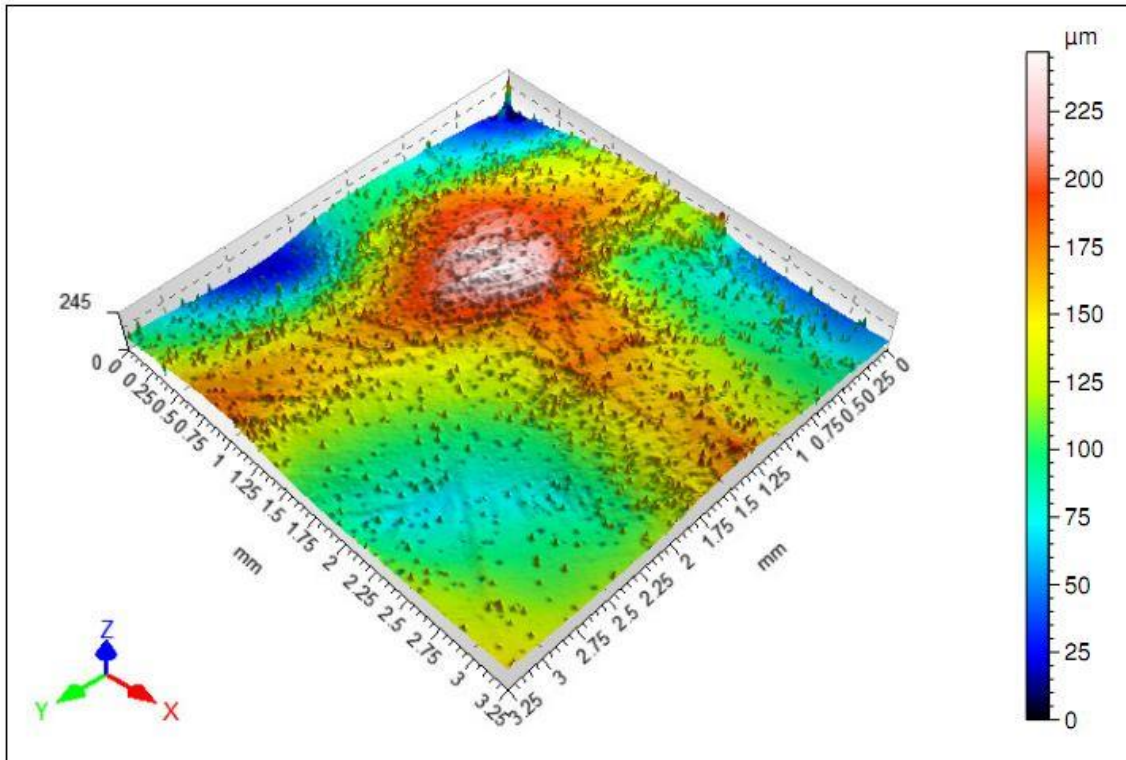


Figura 28 - Superfície do composto de tecido de sisal sem irradiação.

Pode-se observar que a superfície do composto de tecido de sisal apresenta irregularidades, com medições no eixo Z variando entre valores aproximados de 25 µm até 225 µm. As regiões mais salientes, acima de 175 µm, podem ser identificadas como sendo os pontos de intersecção da trama do tecido, já as regiões entre 100 e 175 µm podem ser identificadas como as fibras que compõe a trama. As áreas da imagem com alturas menores que 100 µm podem ser identificadas como regiões intermediárias entre as fibras do tecido, preenchidas com poliuretano. A rugosidade pode dificultar a aplicação do material em ambiente hospitalar, já que esses pontos podem apresentar acúmulo de sujidades dificultando a correta higienização.

A Figura 30 mostra a morfologia da superfície do composto de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

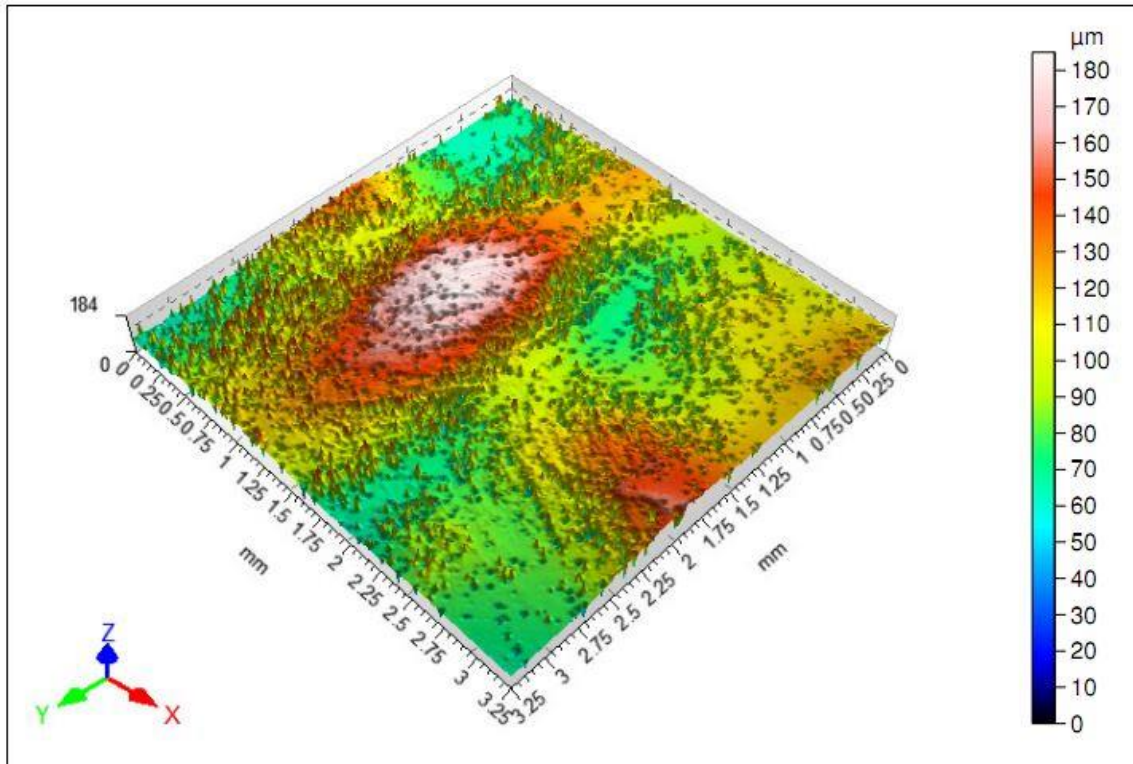


Figura 29 - Superfície do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy

Pode-se observar que a superfície do compósito de tecido de sisal apresenta irregularidades, com medições no eixo Z variando entre valores aproximados de 70 μm até 180 μm . As regiões mais salientes, acima de 120 μm , podem ser identificadas como sendo os pontos de intersecção da trama do tecido, já as regiões entre 90 e 120 μm podem ser identificadas como as fibras que compõe a trama. As áreas da imagem com alturas menores que 90 μm podem ser identificadas como regiões intermediárias entre as fibras do tecido, local onde pode ser atribuído a presença da PU. A rugosidade pode dificultar a aplicação do material em ambiente hospitalar, já que esses pontos podem apresentar acúmulo de sujidades dificultando a correta higienização.

Podem ser realizados procedimentos de acabamento das superfícies dos compósitos ou a aplicação de tintas ou vernizes, de maneira a torna-las mais adequadas à utilização em ambientes hospitalares.

4.3.2 Ângulo de contato

Na Tabela 4 são mostrados os valores de ângulo de contato para a poliuretana e os compósitos produzidos, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Tabela 4 - Valores de ângulo de contato para a poliuretana e os compósitos de fibra dispersa e tecido de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Material	Ângulo de Contato
Poliuretana sem irradiar	$70 \pm 3^\circ$
Compósito Fibra Dispersa / PU sem irradiar	$80 \pm 4^\circ$
Compósito Tecido / PU sem irradiar	$72 \pm 5^\circ$
Poliuretana 25 kGy	$74 \pm 1^\circ$
Compósito Fibra Dispersa / PU 25 kGy	$76 \pm 5^\circ$
Compósito Tecido / PU 25 kGy	$76 \pm 3^\circ$

A poliuretana sem adição de reforços apresentou valor médio de ângulo de contato de $70,15^\circ$. A adição de fibras naturais no polímero faz com que a superfície tenha aumento de rugosidade, diminuindo sua molhabilidade e aumentando o valor médio do ângulo de contato para $80,42^\circ$ para as fibras dispersas e $72,47^\circ$ para o tecido.

Não se pode afirmar que a incidência de radiação gama sobre a poliuretana sem adição de reforços alterou o valor do ângulo de contato do polímero, que foi mantido na faixa de desvio padrão encontrada. Para os compósitos de fibras dispersas e de tecido de sisal também não se pode afirmar que foi observada alteração dos valores, que permaneceram dentro das faixas de desvio padrão encontradas.

Há divergências na literatura em relação ao valor de ângulo de contato acima do qual o material pode ser considerado hidrofóbico. Martinez [124] e Rabocai [125] afirmam que ângulos de contato acima de 90° indicam que o líquido não molha o substrato, tornando-o hidrofóbico. Já Van Oss & Giese [126], Santos [127] e Valcarce et al. [128] consideram hidrofóbicas superfícies com ângulos de contato $\theta > 50^\circ$, 60° ou 65° , respectivamente. Assim, de acordo com Martinez e Rabocai, cuja referência foi adotada nesse trabalho, os materiais estudados têm comportamento hidrofílico.

Azevedo [43] observou que a incidência de baixas doses de radiação gama na poliuretana derivada do óleo de mamona faz com que o valor do ângulo de contato desse material seja aumentado para valores próximos de 100° . Doses acima de 25 kGy mantiveram o valor abaixo de 90° , o que é condizente com os valores encontrados nesse trabalho.

Ferrante et al. [103] observaram que o aumento de intensidade de doses de radiação gama, entre 5 e 25 kGy, em amostras de polimetilmetacrilato, PMMA, tem como consequência a diminuição do valor de ângulo de contato desse material, entre valores de 82° para o polímero não irradiado e de 62° para o polímero que recebeu dose de 25 kGy.

Fontanella et al. [104] observaram diminuição do valor de ângulo de contato em revestimentos de poliuretana aplicados em substratos de porcelana após a incidência de radiação UVA por um período máximo de 720h.

4.4 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho

Na caracterização por espectrometria de absorção na região do infravermelho foi utilizada a técnica de análise por refletância total atenuada, ATR. A Figura 31 mostra o espectro obtido através dessa técnica para a amostra de fibra dispersa de sisal.

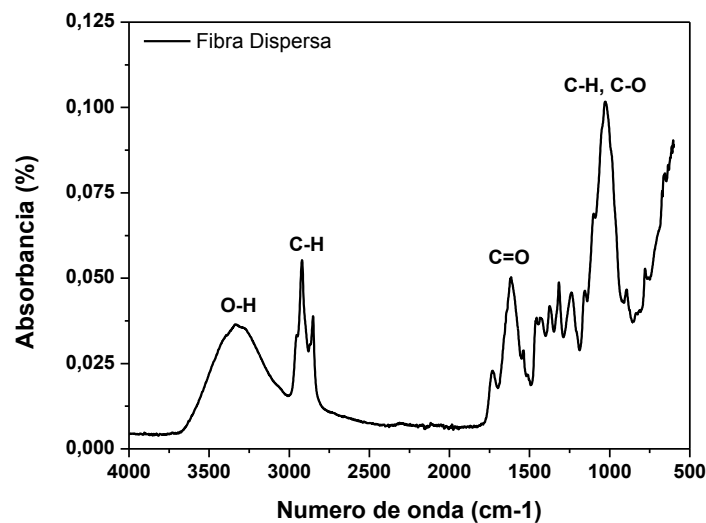


Figura 30 - Espectro de infravermelho por ATR da fibra dispersa de sisal.

Observa-se nesse espectro a ocorrência de picos de alta intensidade a 3300 – 3500 cm^{-1} , o que segundo Lopes et al. [109], ocorre devido à vibração axial característica das hidroxilas, O-H, nesse comprimento de onda. Já as bandas entre 1600 e 1750 cm^{-1} são características dos grupamentos carbonilas [129]. As bandas entre 1220 e 1450 cm^{-1} podem ser caracterizadas como pertencentes aos acoplamentos C-O e C-H, assim como a banda forte situada em 1027 cm^{-1} , que pode estar associada a estiramentos desses acoplamentos [130]. Já os picos presentes em 1615 e 1240 cm^{-1} são característicos da ligação C=O, apresentada na lignina da fibra, e comprimentos presentes entre 2900 e 3000 cm^{-1} podem estar relacionados ao estiramento de ligações C-H nos anéis aromáticos [131].

A Figura 32 mostra o espectro obtido através de espectroscopia de infravermelho por ATR para a amostra de tecido de sisal.

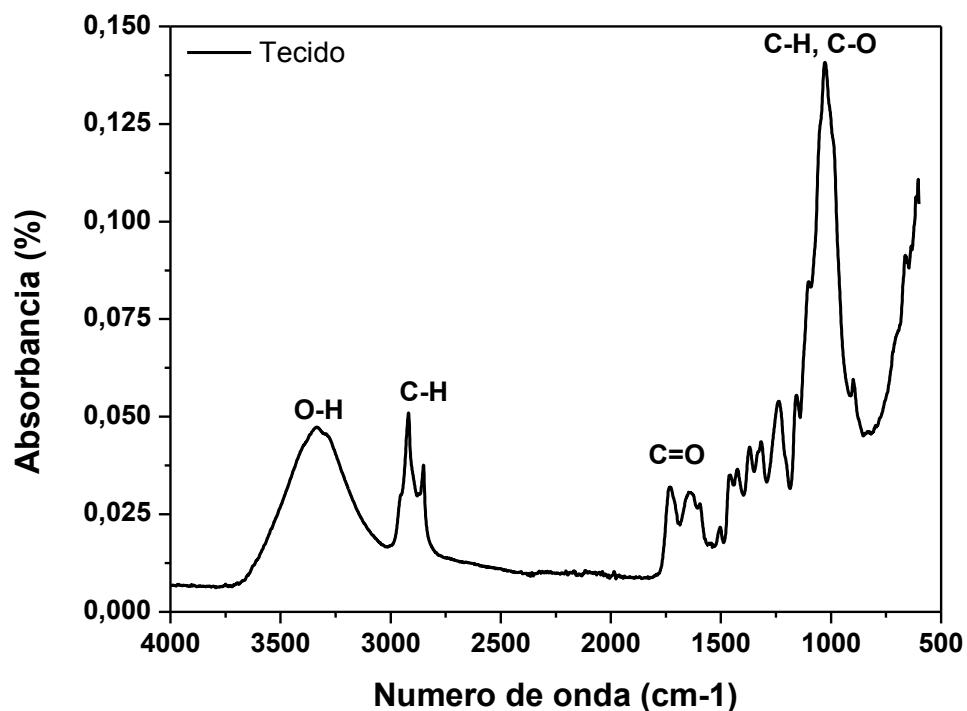


Figura 31 - Espectro de infravermelho por ATR do tecido de sisal.

Pode-se observar que os picos presentes neste espectro apresentam poucas alterações em relação ao espectro de fibras dispersas de sisal. A alteração nos picos em 1730 cm^{-1} , 1615 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} , reduzindo sua intensidade, pode ter ocorrido devido a tratamentos alcalinos realizados no tecido durante seu processo

de fabricação, já que a redução dessas bandas é efeito característico de tratamentos alcalinos [110, 130].

A Figura 33 mostra o espectro obtido através de espectroscopia de infravermelho por ATR para a amostra de poliuretana sem irradiação gama.

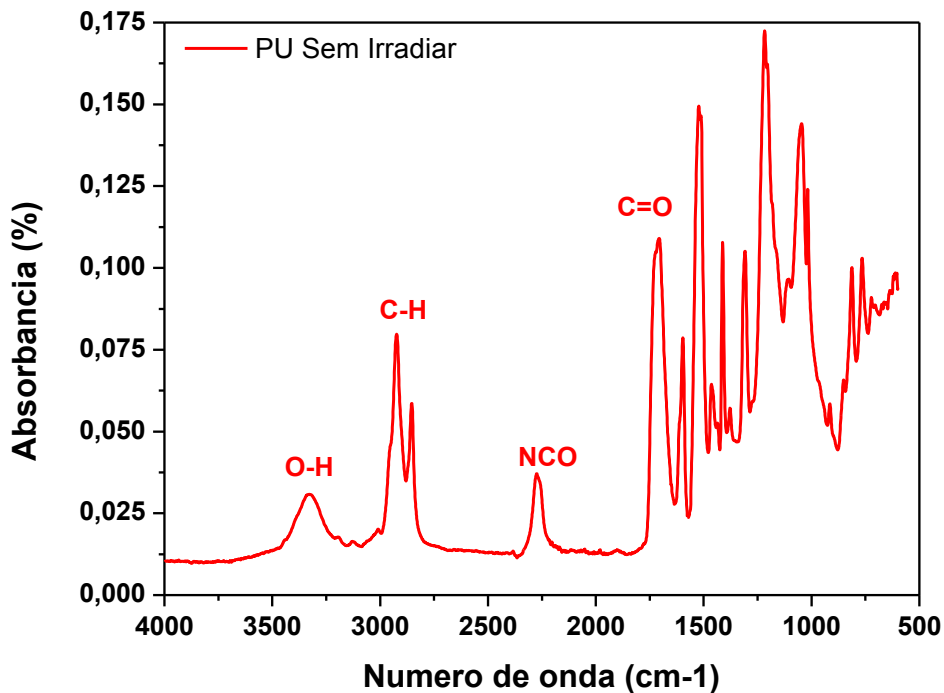


Figura 32 - Espectro de infravermelho por ATR da poliuretana sem irradiação gama.

Na análise desse espectro foram observadas as bandas dos grupos funcionais descritas por Favaro [132] e Azevedo [43]. Nota-se a banda característica dos grupos carbonila, na região de 1730 cm^{-1} e de grupos hidroxila na região de 3370 cm^{-1} . Os picos presentes nas regiões de 2820 e 2720 cm^{-1} estão relacionados aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H com a carbonila. Já o grupo isocianato tem banda característica na região de 2230 cm^{-1} , que tende a desaparecer com a cura do polímero, com a incidência de radiação gama [43] ou com as reações desse grupo com radicais presentes nas fibras naturais. Já as bandas de uretanas, nas regiões de 1736 , 1570 e 1520 cm^{-1} , relacionadas com estiramentos C=O e N-H tendem a aumentar de intensidade com a cura do polímero ou a incidência de radiação gama [42, 43, 132]

A Figura 34 mostra o espectro obtido através de espectroscopia de infravermelho por ATR para a amostra de poliuretana após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

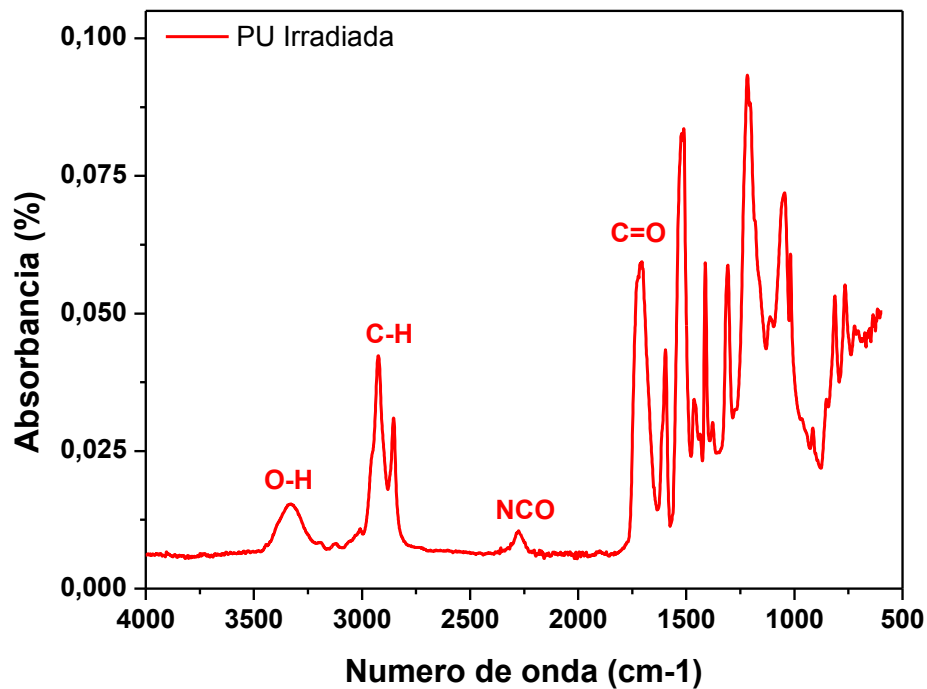


Figura 33 - Espectro de infravermelho por ATR da poliuretana após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy

Foi observado por Skiens [133] que há diferença entre o grau de resistência dos polímeros à radiação, sendo que todos sofrem efeitos desse tipo de energia em suas propriedades. As técnicas para estudo desses efeitos, principalmente em polímeros reticulados, devem ser complementadas para confirmação de qual ligação está sendo afetada, já que nenhuma técnica pode, isoladamente, confirmar essa informação.

Pode-se observar que houve diminuição na intensidade dos picos da poliuretana após incidência de dose de 25 kGy de radiação gama, porém não houve desaparecimento de nenhuma das bandas características do material, comportamento que também foi apontado por Azevedo [43].

A Figura 35 mostra o espectro obtido através de espectroscopia de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de fibra dispersa de sisal sem irradiação, sobreposto ao espectro da fibra dispersa e da PU sem irradiar.

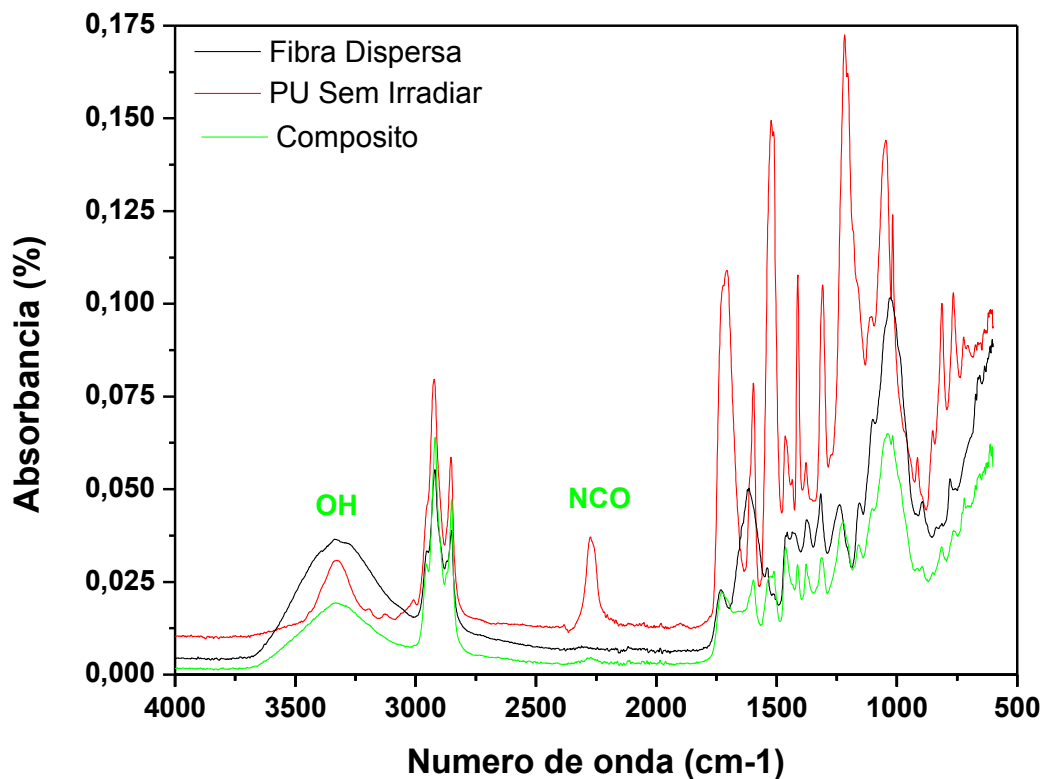


Figura 34 - Espectro de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de fibra dispersa de sisal sem irradiação, sobreposto ao espectro da PU sem irradiar e da fibra dispersa

Pode-se observar que no compósito houve redução da intensidade da banda característica do grupo isocianato, em 2230 cm^{-1} , e da hidroxila, em 3370 cm^{-1} , em relação às mesmas bandas observadas nos materiais separadamente. Essa redução pode indicar afinidade química entre os grupos isocianato e hidroxila pertencentes aos dois componentes do compósito.

A Figura 36 mostra o espectro obtido através de espectroscopia de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de fibra dispersa de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, sobreposto ao da fibra dispersa e da PU irradiada com radiação gama, dose de 25 kGy.

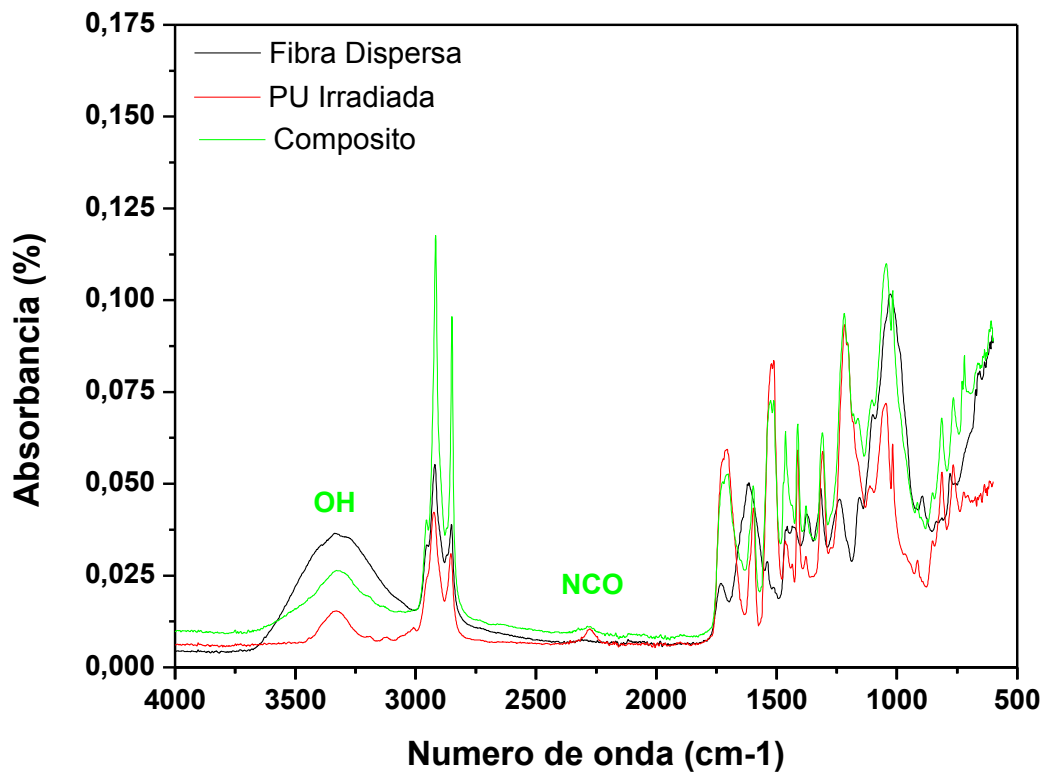


Figura 35 - Espectro de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de fibra dispersa de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, sobreposto ao da fibra dispersa e da PU irradiada com radiação gama, dose de 25 kGy

Assim como os polímeros [133], as fibras de sisal também sofrem alterações devido à incidência de radiação de alta energia [96]. Esse efeito é observado no compósito especialmente devido ao aumento de intensidade das bandas de estiramento das ligações C-H dos anéis aromáticos das fibras, nas regiões de 2900 – 3000 cm^{-1} . Pode-se observar que a banda relacionada ao grupo isocianato, em 2230 cm^{-1} , no compósito manteve sua intensidade quando comparada à da poliuretana submetida à radiação gama, dose de 25 kGy. Houve aumento de intensidade das bandas relacionadas às ligações uretanas e amidas, nas regiões de 1736, 1570 e 1520 cm^{-1} no compósito irradiado em relação ao material sem incidência de radiação gama.

A Figura 37 mostra o espectro obtido através de espectroscopia de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de tecido de sisal sem irradiar, sobreposto ao espectro do tecido e da PU sem irradiar.

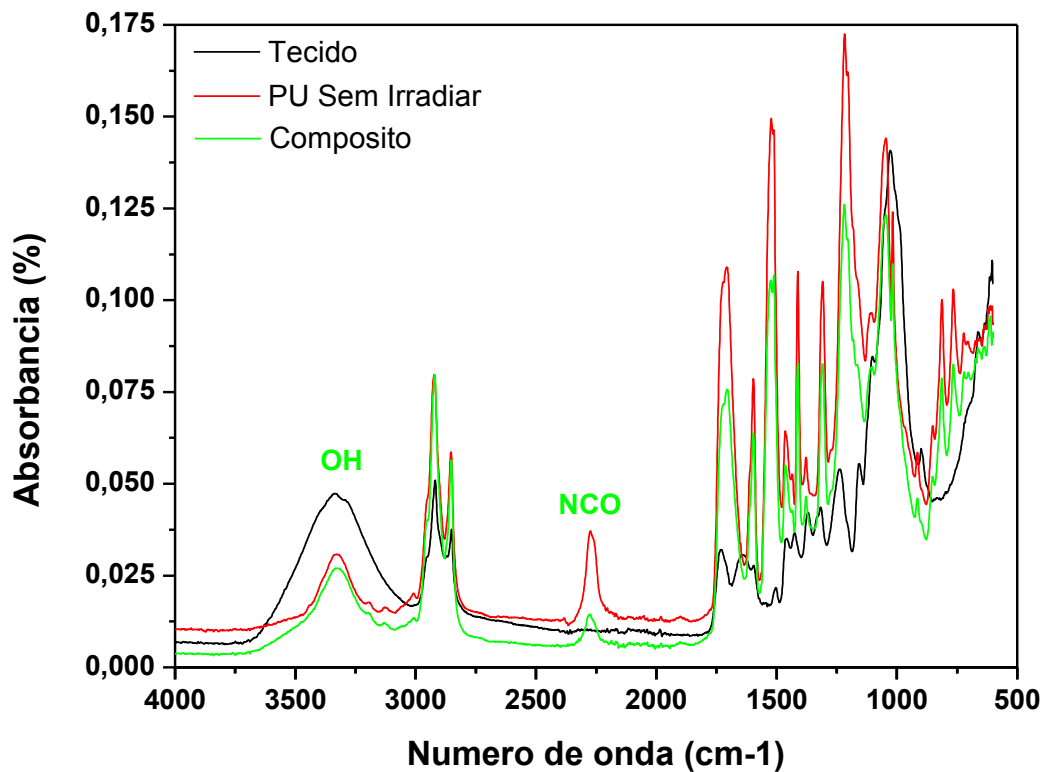


Figura 36 - Espectro de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de tecido de sisal sem irradiação, sobreposto ao espectro do tecido de sisal e da PU sem irradiar.

Pode-se observar que no compósito houve redução da intensidade da banda característica do grupo isocianato, em 2230 cm^{-1} , e da hidroxila, em 3370 cm^{-1} , em relação às mesmas bandas observadas nos materiais separadamente. Essa redução pode indicar afinidade química entre os grupos isocianato e hidroxila pertencentes aos dois componentes do compósito. Nota-se que a redução destas bandas não é tão intensa quanto no compósito de fibras dispersas, o que pode ter ocorrido devido ao fato da área do tecido ser menor e a trama do tecido dificulta o completo molhamento das fibras do tecido.

A Figura 38 mostra o espectro obtido através de espectroscopia de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, sobreposto ao espectro do tecido de sisal não irradiado e da PU irradiada com radiação gama, dose de 25 kGy.

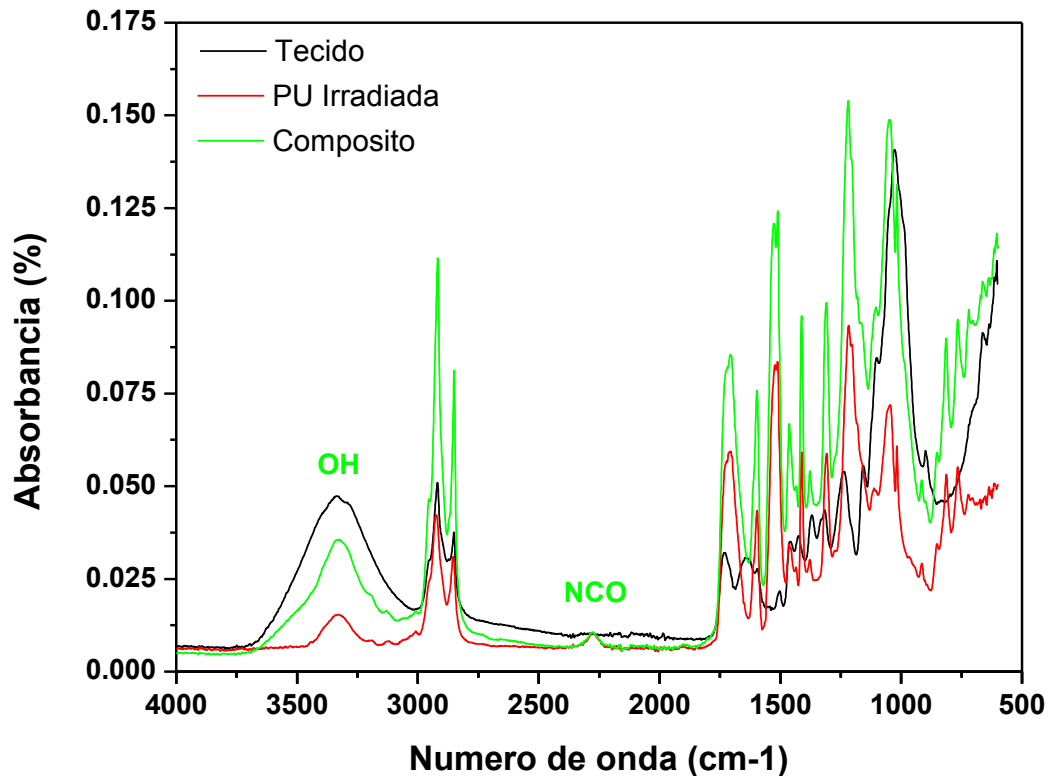
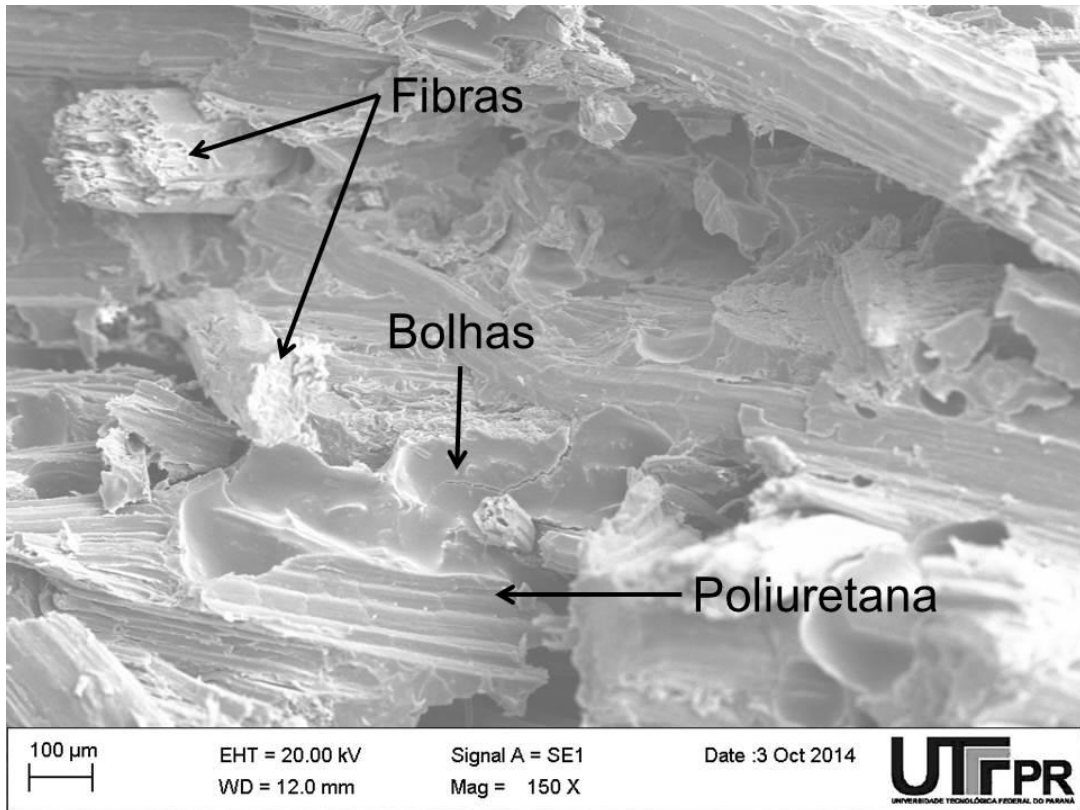


Figura 37 - Espectro de infravermelho por ATR para a amostra de compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, sobreposto ao espectro do tecido de sisal não irradiado e da PU irradiada com radiação gama, dose de 25 kGy.

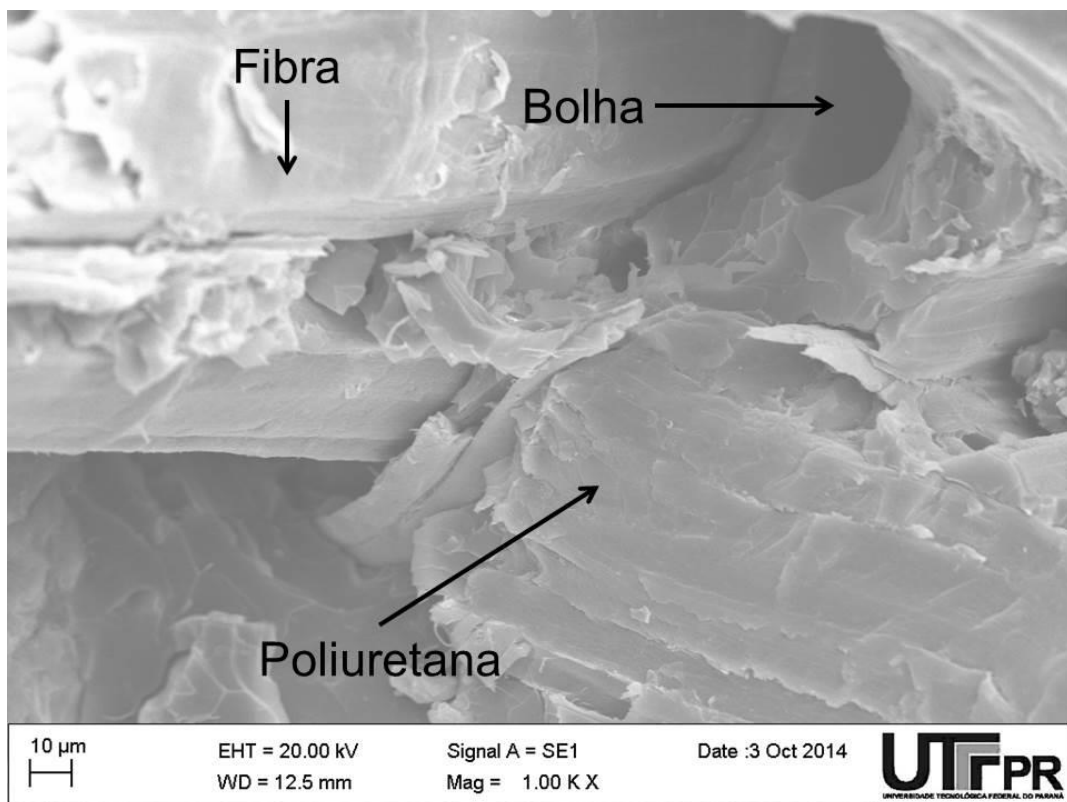
Observa-se que houve aumento de intensidade das bandas de estiramento das ligações C-H dos anéis aromáticos das fibras, nas regiões de 2900 – 3000 cm^{-1} , que pode ter ocorrido devido ao efeito da radiação sobre as fibras do tecido de sisal. Pode-se observar que a banda relacionada ao grupo isocianato, em 2230 cm^{-1} , no compósito manteve sua intensidade quando comparada à da poliuretana submetida à radiação gama, dose de 25 kGy. Houve aumento de intensidade das bandas relacionadas às ligações uretanas e amidas, nas regiões de 1736, 1570 e 1520 cm^{-1} no compósito irradiado em relação ao material sem incidência de radiação gama.

4.5 Fratura Criogênica

A Figura 39 mostra micrografias de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal sem irradiação.



(a)



(b)

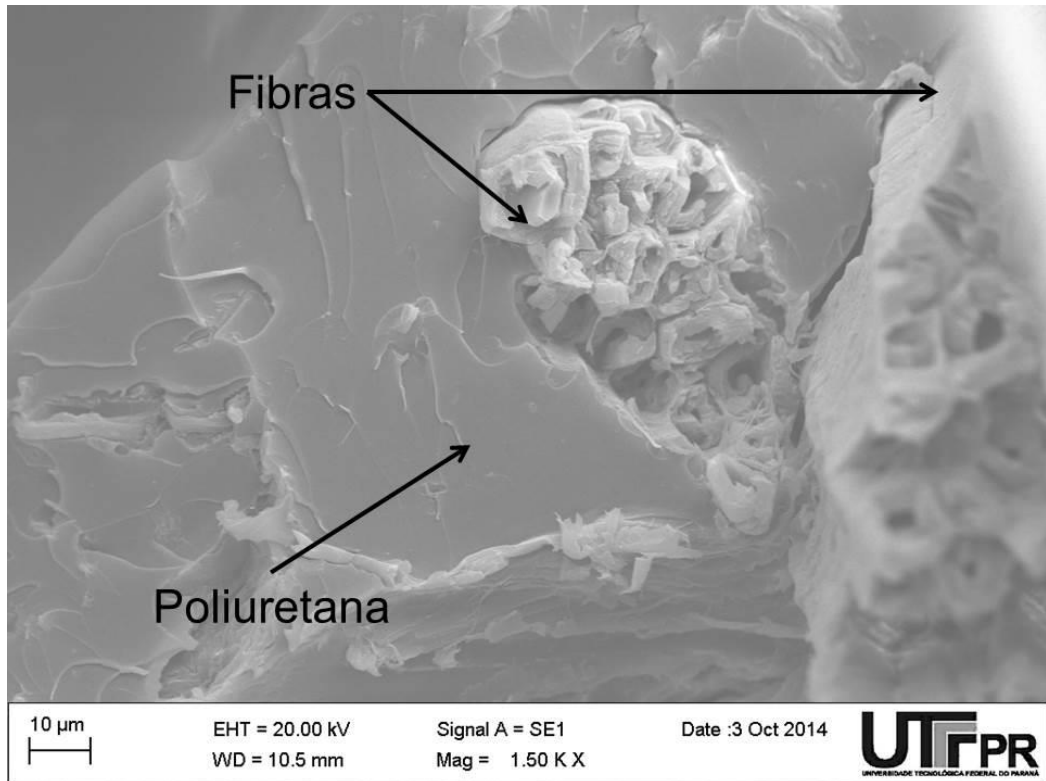
Figura 38 - Micrografias de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal sem irradiação (a) visão geral da fratura (b) maior aumento

Pode-se notar que o compósito não apresentou um único modo de falha, havendo arrancamento e quebra das fibras, além de fratura da poliuretana. A poliuretana apresenta características de fratura frágil, evidenciadas pelas regiões de espelho presentes na fratura, iniciadas em pontos de concentração de tensões como bolhas, impurezas da superfície e regiões de extremidade da fibra.

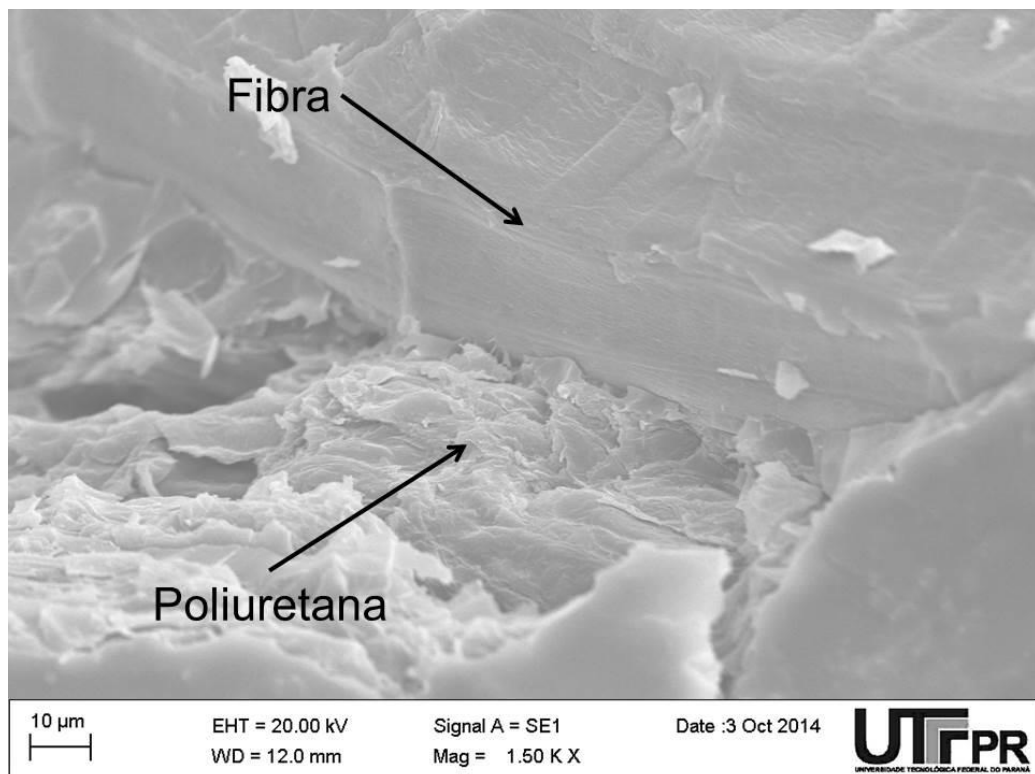
Pode-se observar que não há espaços vazios entre as fibras e a matriz, o que, juntamente com a análise de infravermelho, pode indicar afinidade química entre os materiais utilizados. A Figura 39b mostra que houve arrancamento da fibra, mas que pedaços da matriz ainda permaneceram aderidos à sua superfície. Também é possível notar a presença de bolhas na poliuretana, inerentes ao processamento da mesma e a não utilização de vácuo na fabricação do material, que não foram rompidas após a aplicação de pressão no compósito.

A Figura 40 mostra micrografias de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal sem irradiação, detalhes da Figura 39.

É possível observar com o aumento da aproximação das imagens que não há espaços vazios na interface entre as fibras e o polímero, o que pode sugerir que, além do ancoramento mecânico, as fibras possuem afinidade química com a poliuretana, aumentando a adesão interfacial e podendo promover melhores propriedades mecânicas, já que a transferência de carga entre as fibras e a matriz se torna mais eficiente.



(a)



(b)

Figura 39 - Micrografias de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal sem irradiação, detalhes da Figura 39. (a) fratura da poliuretana e da fibra de sisal (b) interface entre a fibra e a matriz.

A Figura 41 mostra micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

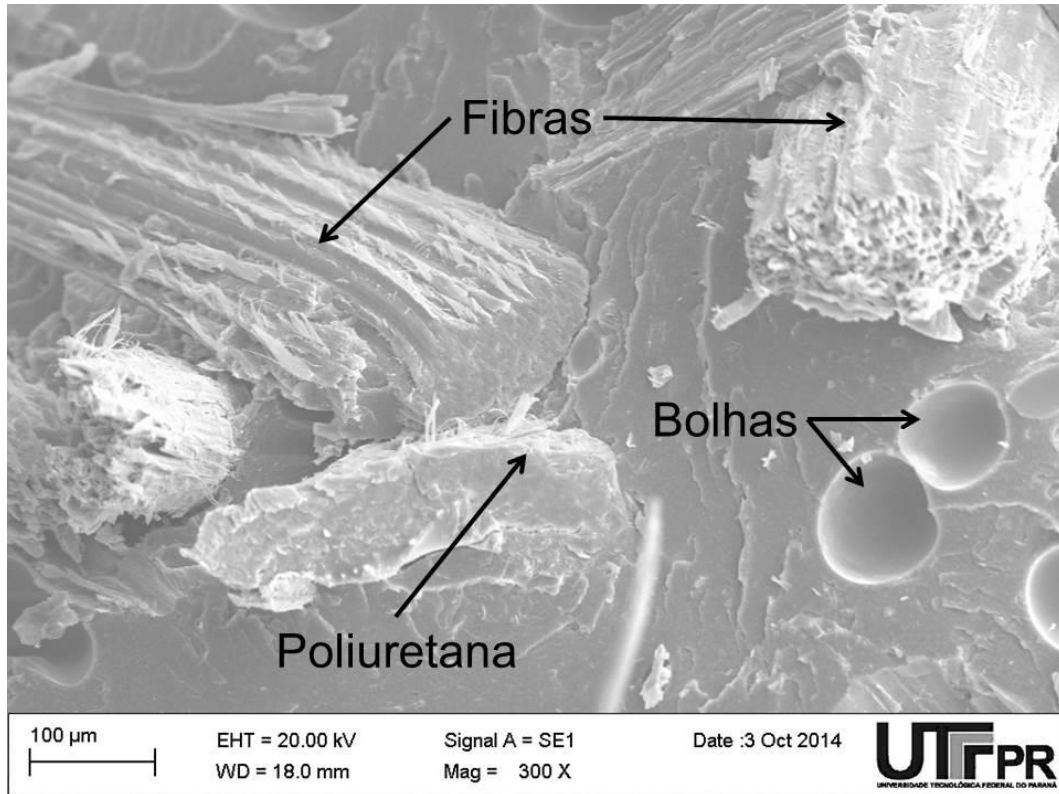


Figura 40 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Pode-se observar que, assim como no compósito de fibras dispersas sem irradiação, não ocorreu um único modo de falha, apresentando arrancamento e quebra das fibras e falha da poliuretana, que apresenta fratura frágil. É possível notar que houve fragilização das fibras, evidenciada pela modificação da sua superfície nas regiões onde houve arrancamento. No compósito sem irradiação a superfície da fibra após o arrancamento se mostrou homogênea, semelhante à observada nas micrografias de MEV das fibras após secagem. Já no compósito irradiado observa-se a falta de homogeneidade da superfície do reforço, com destacamento das microfibrilas. Além da fragilização, a modificação da superfície das fibras que sofreram arrancamento pode indicar que houve aumento da adesão entre a matriz e o reforço, pois não se observam indícios de resíduos de poliuretana na superfície das fibras.

A Figura 42 mostra micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, com maior aumento.

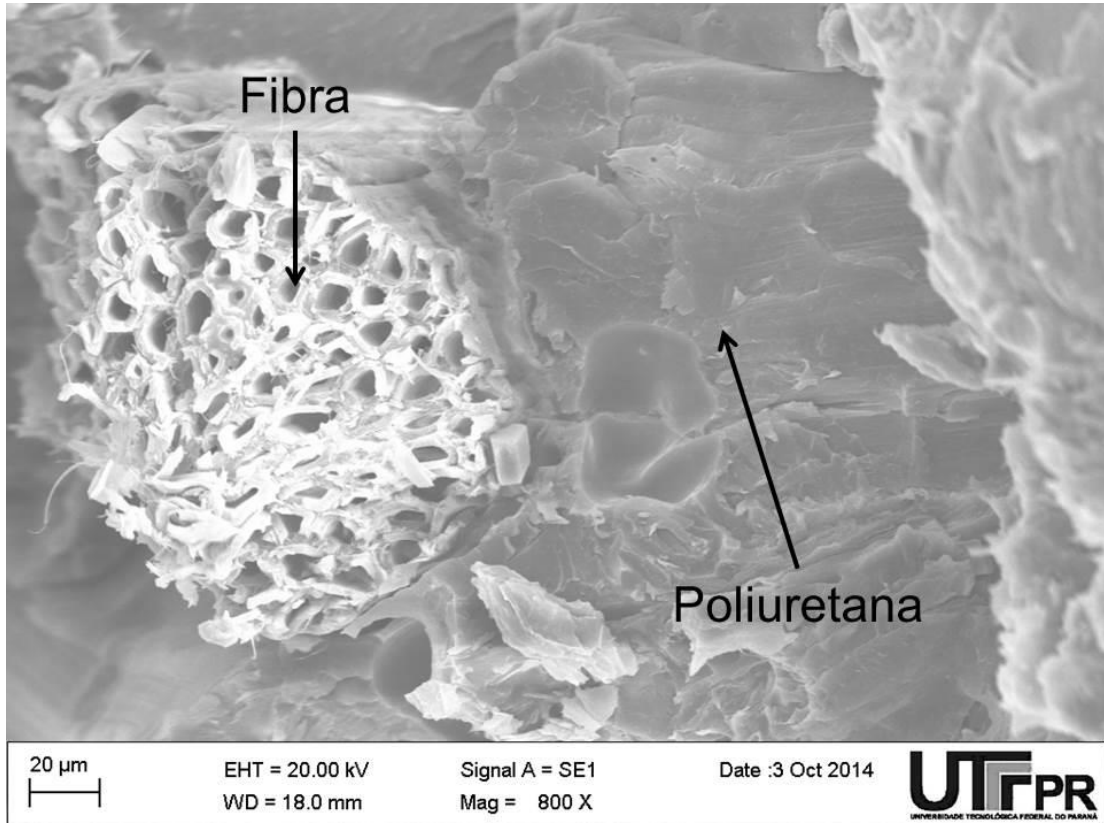


Figura 41 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de fibra dispersa de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, com maior aumento.

É possível observar com o aumento da aproximação da imagem que não há espaços vazios na interface entre a fibra e o polímero, o que pode sugerir que, mesmo após a incidência da dose aplicada de radiação gama, as fibras podem manter sua afinidade química com a poliuretano. Também é possível notar que houve aumento das regiões de vazios no interior das fibrilas, o que pode indicar fragilização devido à radiação.

A Figura 43 mostra micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal sem irradiação.

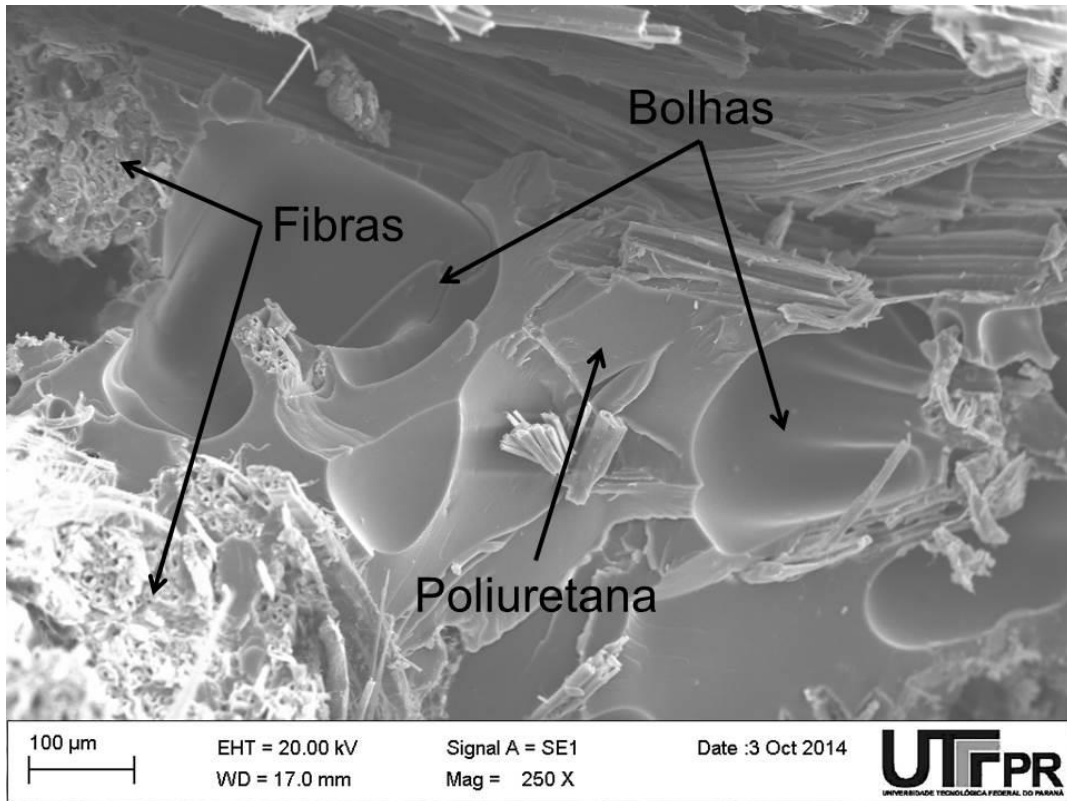


Figura 42 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal sem irradiação.

Pode-se notar que o compósito de tecido de sisal, assim como o compósito de fibras dispersas, não apresentou um único modo de falha, havendo arrancamento e quebra das fibras, além de fratura da poliuretano. A poliuretano apresenta características de fratura frágil, iniciadas em pontos de concentração de tensões como bolhas e impurezas da superfície da fibra.

Pode-se observar que não há espaços vazios entre as fibras e a matriz, o que, juntamente com a análise de infravermelho, pode indicar afinidade química entre os materiais utilizados. Também é possível notar a presença de bolhas na poliuretano, inerentes ao processamento da mesma e consequência da não utilização de vácuo na fabricação da PU, que não foram rompidas após a aplicação de pressão no compósito.

A Figura 44 mostra micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal sem irradiação, com maior aproximação.

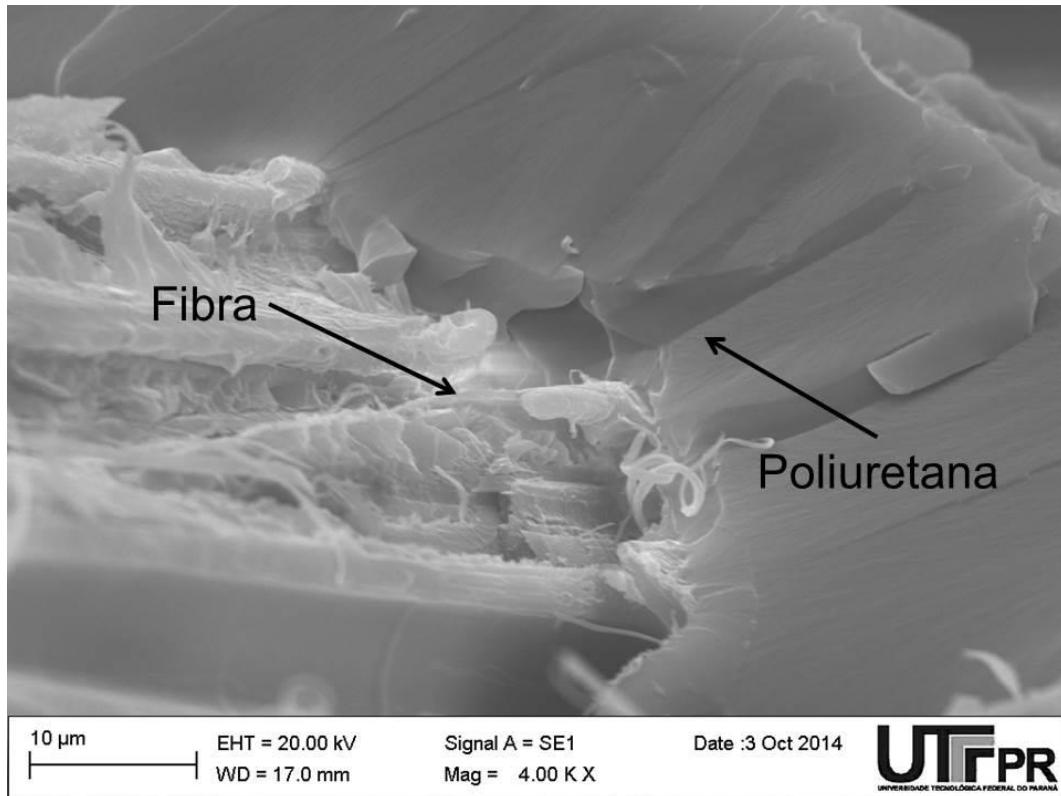


Figura 43 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal sem irradiação, com maior aproximação

É possível observar com o aumento da aproximação da imagem que, assim como nos compósitos de fibras dispersas, não há espaços vazios na interface entre a fibra e o polímero, o que pode sugerir que, além do ancoramento mecânico, as fibras possuem afinidade química com a poliuretano, aumentando a adesão interfacial e podendo promover melhores propriedades mecânicas, já que a transferência de carga entre as fibras e a matriz se torna mais eficiente. A superfície da fibra apresenta indícios de arrancamento das microfibrilas que a compõe, o que indica que a adesão na interface foi mais efetiva que a adesão entre as microfibrilas.

A Figura 45 mostra micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

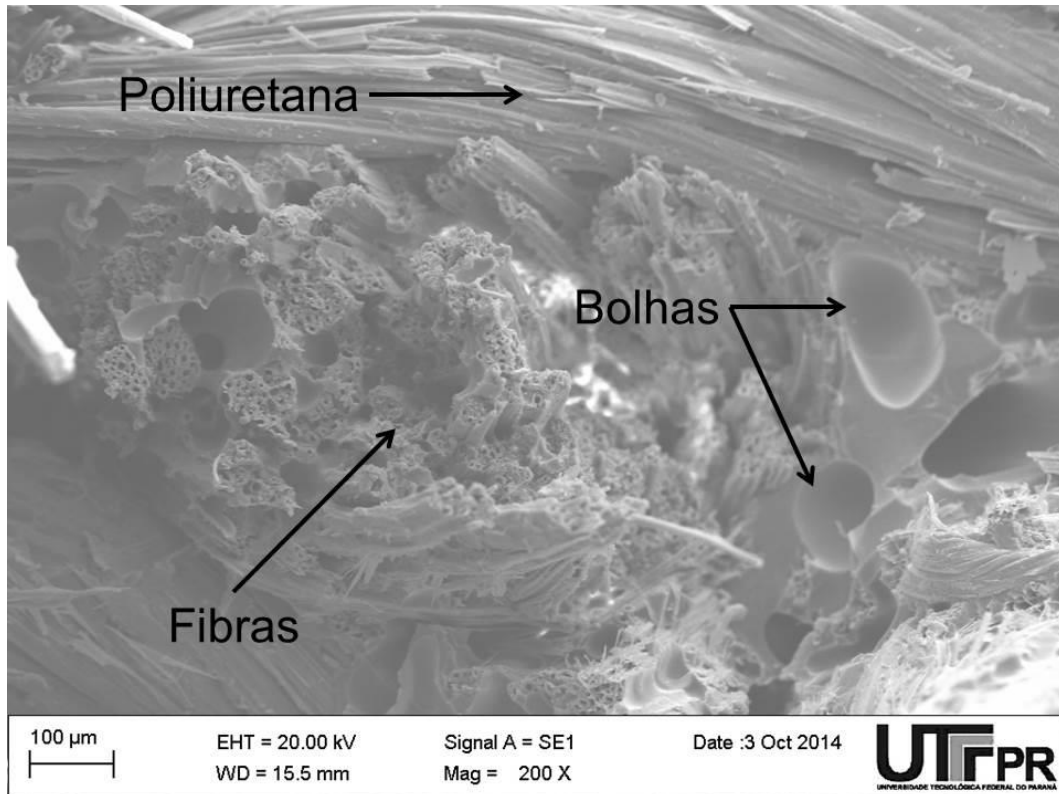


Figura 44 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy

Pode-se observar que, assim como no compósito de tecido sem irradiação, não ocorreu um único modo de falha, apresentando arrancamento e quebra das fibras e falha da poliuretana, que apresenta fratura frágil. É possível notar que houve fragilização das fibras, evidenciada pelo aumento das regiões de vazios no interior das fibrilas.

A Figura 46 mostra micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, com aproximação.

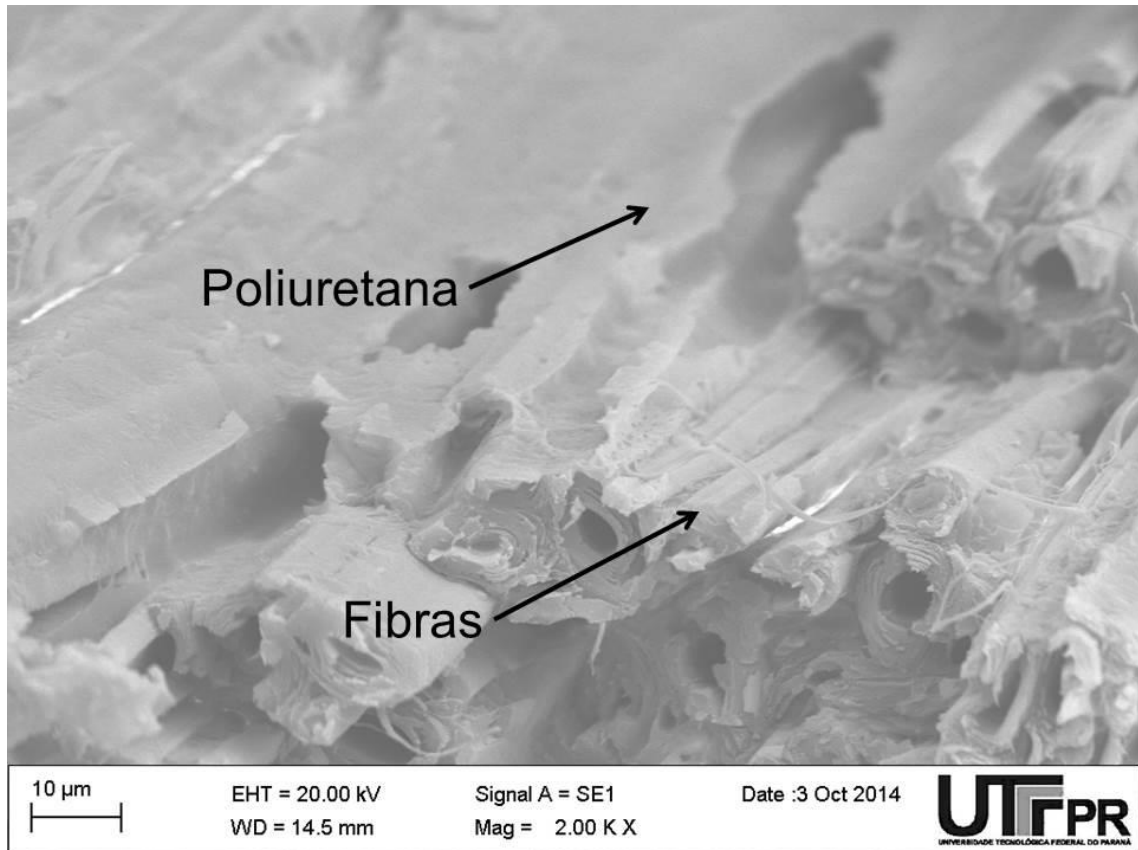


Figura 45 - Micrografia de MEV da fratura criogênica do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, com aproximação

É possível observar com o aumento da aproximação da imagem que, assim como no compósito de tecido sem irradiação, não há espaços vazios na interface entre a fibra e o polímero. A superfície da fibra apresenta indícios de arrancamento das microfibrilas que a compõe, o que indica que a adesão na interface foi mais efetiva que a adesão entre as microfibrilas.

Borsoi et al. [63] estudaram a adição de até 20% em massa de fibras de algodão em matriz de poliestireno, com e sem adição de agente compatibilizante, o copolímero comercial de poli(estireno-co-anidrido maleico). Foi observado através de micrografias de MEV a diminuição dos espaços vazios e o melhoramento da adesão entre as fibras e a matriz polimérica após o tratamento das fibras com agente compatibilizante.

Iozi et al. [122] observaram que a mercerização das fibras de sisal faz com que sejam diminuídas as falhas na interface fibra/matriz de compósitos de sisal/borracha nitrílica.

Zhao et al. [134] estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade, PEAD, considerando os efeitos do volume adicionado de fibras de sisal, compatibilização interfacial e processos de manufatura dos compósitos. Foi observado que as fibras de sisal não possuem boa afinidade com o PEAD sem a realização de processos de compatibilização da interface.

4.6 Ensaios mecânicos

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de caracterização nanomecânica, flexão e resistência ao impacto Izod.

4.6.1 Caracterização Nanomecânica

A Figura 47 mostra as curvas de nanodureza *versus* profundidade de penetração dos compósitos de fibra dispersa de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, medidos através do ensaio de indentação instrumentada.

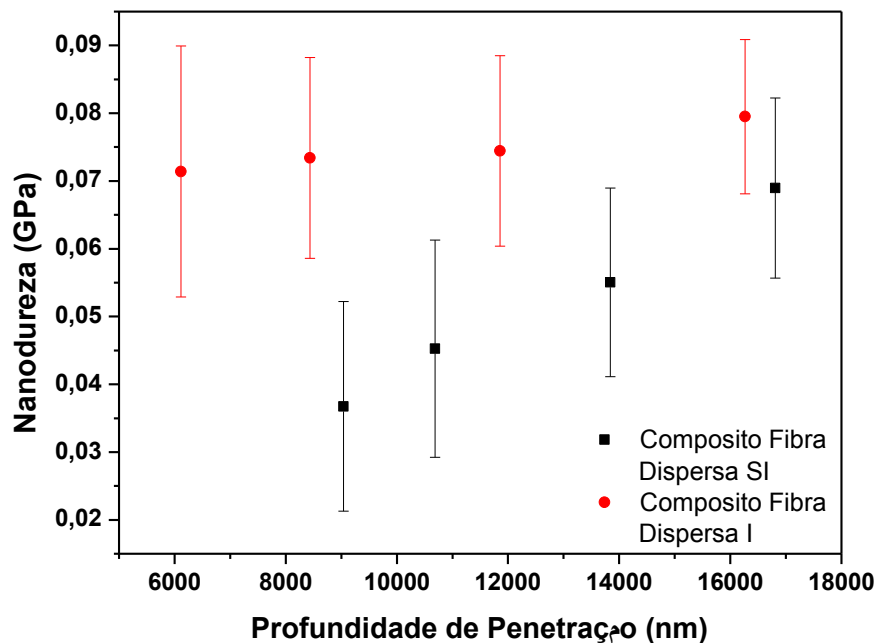


Figura 46 - Curva de nanodureza versus profundidade de penetração dos compósitos de fibra dispersa de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

O compósito de fibras dispersas sem irradiação apresentou aumento dos valores de nanodureza com o aumento a profundidade de penetração, o que pode ser explicado pela influência da acomodação das fibras em profundidades maiores do material. Esse efeito pode ser comparado à influência do substrato quando aplicado recobrimento de menor dureza em sua superfície [135]. A dureza do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação em profundidade de 10000 nm foi de 40 MPa.

A incidência de radiação gama acarretou o aumento dos valores de nanodureza do compósito de fibras dispersas, o que pode ser explicado pelo aumento do entrecruzamento de cadeias da poliuretana, observado por Azevedo [43, 100]. Pode-se notar que houve homogeneidade entre os valores de nanodureza com o aumento a profundidade de penetração no material que sofreu irradiação, o que pode ser explicado pela maior espessura de poliuretana na superfície desse compósito, diminuindo a influência da acomodação das fibras. A nanodureza do compósito de fibras dispersas de sisal após a aplicação de radiação gama, dose de 25 kGy, em profundidade de 10000 nm foi de 75 MPa.

Os valores de nanodureza encontrados para o compósito de fibras dispersas, antes e após irradiação, são menores que os valores observados por Azevedo [43] para a poliuretana derivada do óleo de mamona sem adição de reforços. Essa diminuição pode ser efeito da presença de bolhas no material, inerentes ao processamento da poliuretana e à não utilização de vácuo na fabricação dos compósitos. A falta de uniformidade da disposição das fibras no compósito faz com que os valores de desvio padrão da nanodureza sejam altos, levando as medições a apresentarem variações de até 18 MPa para mais ou para menos.

A Figura 48 mostra as curvas de nanodureza versus profundidade de penetração dos compósitos de tecido de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, medidos através do ensaio de indentação instrumentada.

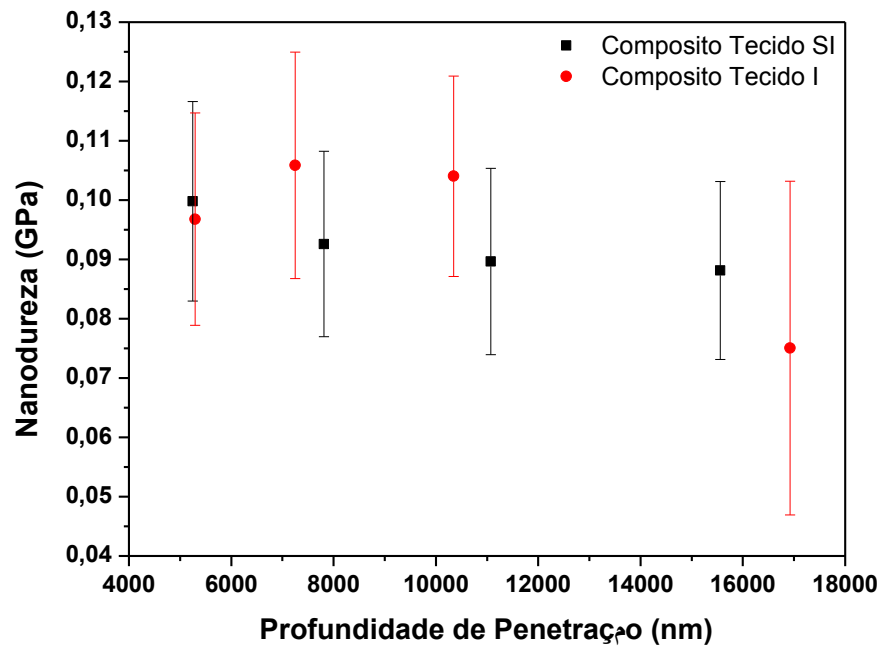


Figura 47 - Curva de nanodureza x profundidade de penetração dos compósitos de tecido de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

O compósito de tecido de sisal sem irradiação apresentou diminuição dos valores de nanodureza com o aumento da profundidade de penetração do ensaio, que pode ter sido realizado em uma região de vão de trama do tecido, considerado a nanodureza média obtida, 95 MPa em 10000 nm, é compatível com o valor de nanodureza da poliuretana sem adição de reforços encontrado por Azevedo [43].

Pode-se notar que o valor de nanodureza do compósito após incidência de 25 kGy de radiação gama sofreu aumento. O mesmo aumento foi observado por Azevedo [43] quando estudada a poliuretana sem adição de fibras. A diminuição do valor com o aumento a profundidade de penetração pode ter ocorrido devido à acomodação das fibras do tecido, o que pode justificar também o fato de o desvio padrão das amostras irradiadas exibir valores de até 28 MPa para mais ou para menos. A nanodureza em profundidade de 10000 nm foi de 105 MPa.

A Figura 49 mostra as curvas de módulo elástico *versus* profundidade de penetração dos compósitos de fibra dispersa de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, medidos através do ensaio de indentação instrumentada.

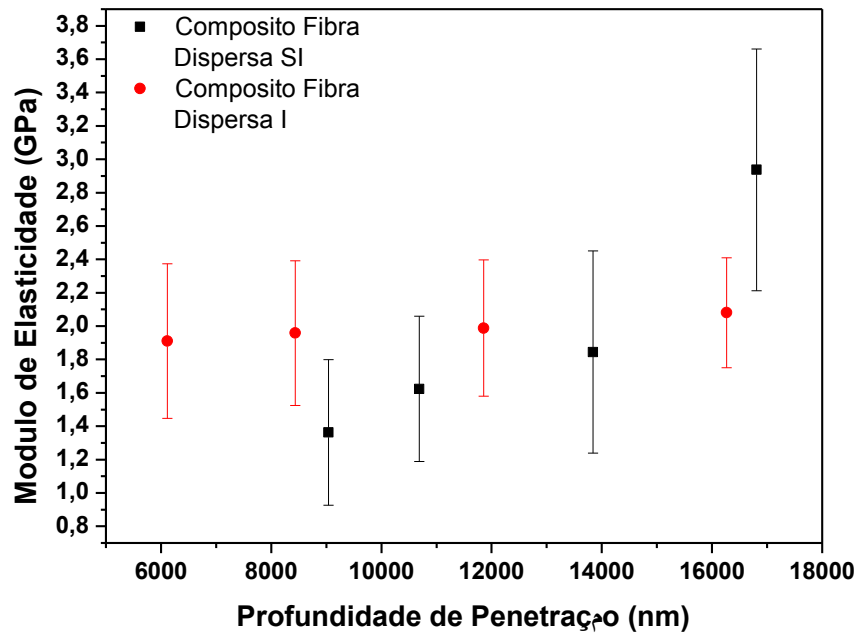


Figura 48 - Curva de módulo elástico x profundidade de penetração dos compósitos de fibra dispersa de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

O compósito de fibras dispersas sem irradiação apresentou aumento dos valores de módulo elástico com o aumento a profundidade de penetração, o que pode ser explicado pela influência da acomodação das fibras em profundidades maiores do material. Esse efeito pode ser comparado à influência do substrato quando aplicado recobrimento de menor módulo elástico em sua superfície [135]. O módulo elástico do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação em profundidade de 10000 nm foi de 1,5 GPa.

A incidência de radiação gama acarretou o aumento dos valores de módulo elástico do compósito de fibras dispersas, o que pode ser explicado pelo aumento do entrecruzamento de cadeias da poliuretana, observado por Azevedo [43]. Pode-se notar que houve homogeneidade entre os valores de módulo elástico com o aumento a profundidade de penetração no material que sofreu irradiação, o que pode ser explicado pela maior espessura de poliuretana na superfície desse compósito, diminuindo a influência da acomodação das fibras. O módulo elástico do compósito de fibras dispersas de sisal após a aplicação de radiação gama, dose de 25 kGy, em profundidade de 10000 nm foi de 2,0 GPa.

Os valores de módulo elástico encontrados para o compósito de fibras dispersas, antes e após irradiação, são menores que os valores observados por Azevedo [43] para a poliuretana derivada do óleo de mamona sem adição de reforços. Essa diminuição pode ser efeito da presença de bolhas no material, inerentes ao processamento da poliuretana e a não utilização de vácuo na fabricação dos compósitos. A falta de uniformidade da disposição das fibras no compósito faz com que os valores de desvio padrão do módulo de elasticidade sejam altos, levando as medições a apresentarem variações de até 0,7 GPa para mais ou para menos.

A Figura 50 mostra as curvas de módulo elástico versus profundidade de penetração dos compósitos de tecido de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, medidos através do ensaio de indentação instrumentada.

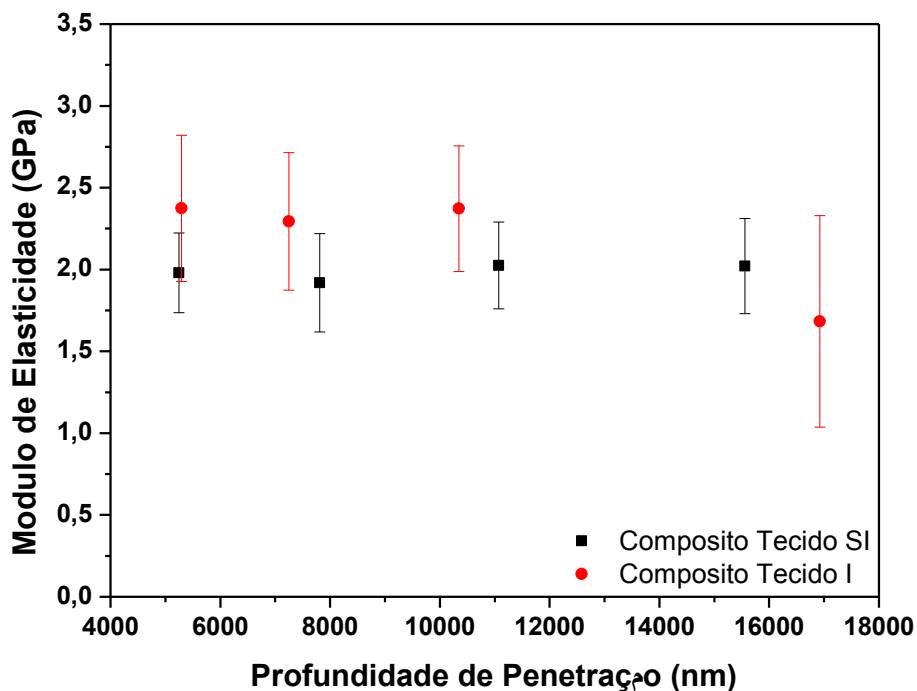


Figura 49 - Curva de módulo elástico x profundidade de penetração dos compósitos de tecido de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

O compósito de tecido de sisal sem irradiação não apresentou variação dos valores de módulo elástico com o aumento da profundidade de penetração, o que pode ser explicado pela maior espessura de poliuretana na superfície do material,

diminuindo a influência da fibra no módulo elástico. O módulo elástico do compósito de tecido de sisal em profundidade de 10000 nm é de 2,0 GPa.

Observa-se que houve aumento dos valores de módulo elástico do compósito após irradiação, o que pode ser explicado pelo entrecruzamento de cadeias da poliuretana. O módulo elástico do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy, em profundidade de 10000 nm é de 2,4 GPa.

A Figura 51 mostra o perfil de riscamento do ensaio de *nanoscratch* do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação.

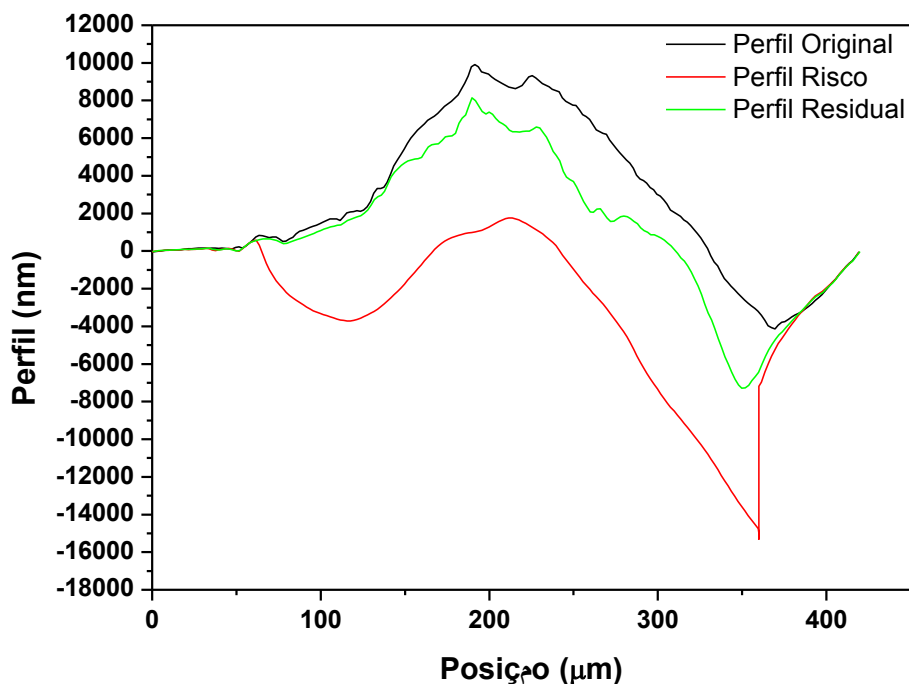


Figura 50 - Perfil de riscamento do ensaio de *nanoscratch* do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação.

A Figura 52 mostra micrografia de MEV do ensaio de *nanoscratch* da amostra de compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação.

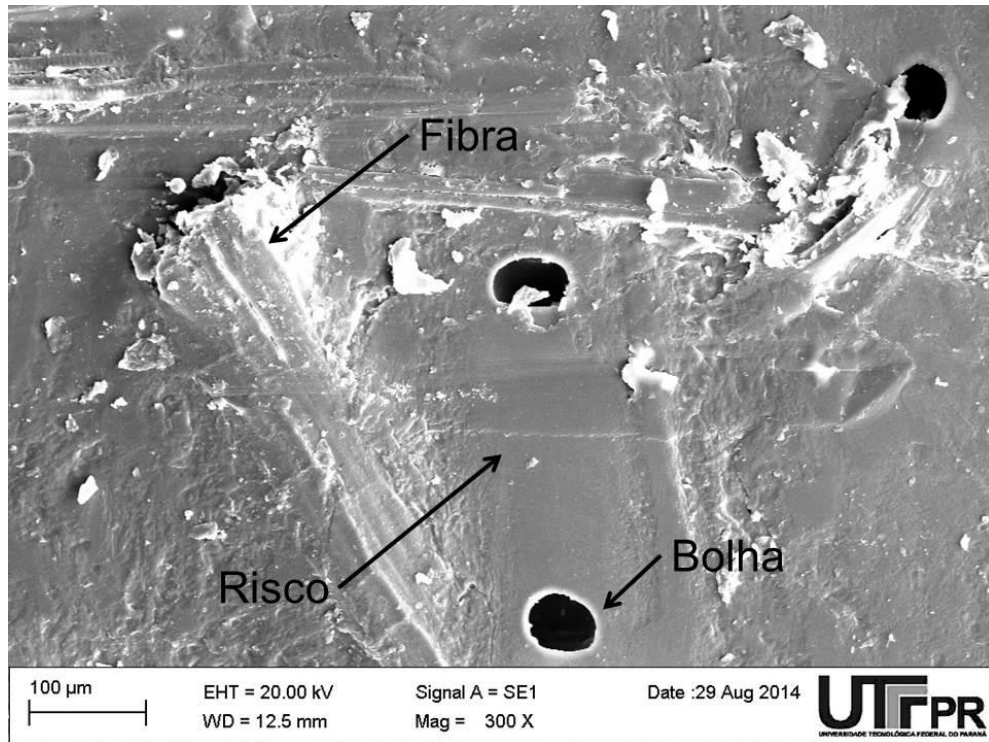


Figura 51 - Micrografia de MEV do ensaio de *nanoscratch* do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação.

Pode-se observar que a realização do ensaio de *nanoscratch* na região de interface entre a fibra e a matriz do compósito de fibras dispersas sem irradiação faz com que o perfil original de risco apresente irregularidades, já que, conforme analisado no item 4.3.1, a rugosidade desse material se mostrou elevada. Não há evidências no perfil de riscamento ou na micrografia de MEV de delaminação da poliuretana ou de falha adesiva entre a matriz e a fibra, o que indica que a carga aplicada não é suficiente para que ocorra falha na superfície do material. A análise do perfil de riscamento mostra que o perfil de risco atingiu profundidade máxima de 16000 nm, e que o perfil residual acompanha o perfil original até a posição de aproximadamente 320 µm, onde teve início a deformação plástica do material da matriz. Esse acompanhamento ocorre devido ao comportamento viscoelástico do polímero.

A Figura 53 mostra o perfil de riscamento do ensaio de *nanoscratch* do compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

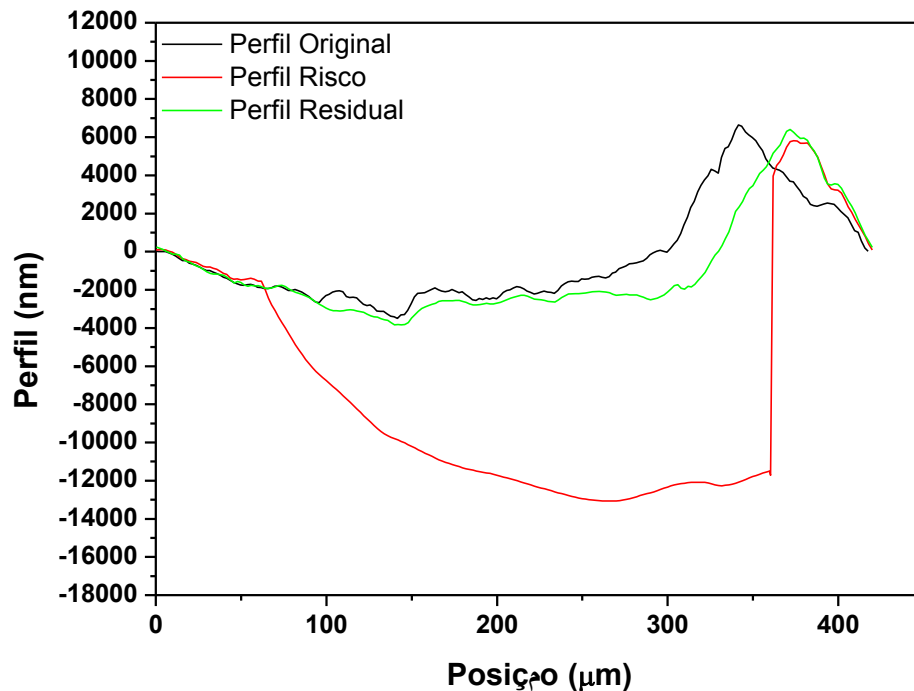


Figura 52 - Perfil de riscamento do ensaio de *nanoscratch* do compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Pode-se observar que neste ensaio o perfil original do risco permanece quase constante pelos primeiros 250 μm , o que pode indicar que a espessura da poliuretana nessa região é suficiente para que a influência das fibras situadas abaixo da superfície não seja percebida pelo indentador. Após 250 μm o indentador atinge a fibra de sisal, ocorrendo variação no perfil original do risco. Não há indicação no perfil de riscamento ou na micrografia de MEV de delaminação da poliuretana ou de falha adesiva entre a matriz e a fibra, o que indica que a carga aplicada não é suficiente para que ocorra falha na superfície do material. A análise do perfil de riscamento mostra que o perfil de risco atingiu profundidade máxima de 13000 nm, apresentando diminuição em relação ao compósito não irradiado, o que indica que a incidência de radiação gama faz com que o polímero apresente maior resistência ao riscamento. O perfil residual acompanha o perfil original do risco até a posição de aproximadamente 250 μm devido ao comportamento viscoelástico da matriz. A partir desse ponto o penetrador atinge a fibra e promove deformação plástica do material da matriz.

A Figura 54 mostra micrografia de MEV do ensaio de *nanoscratch* do compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

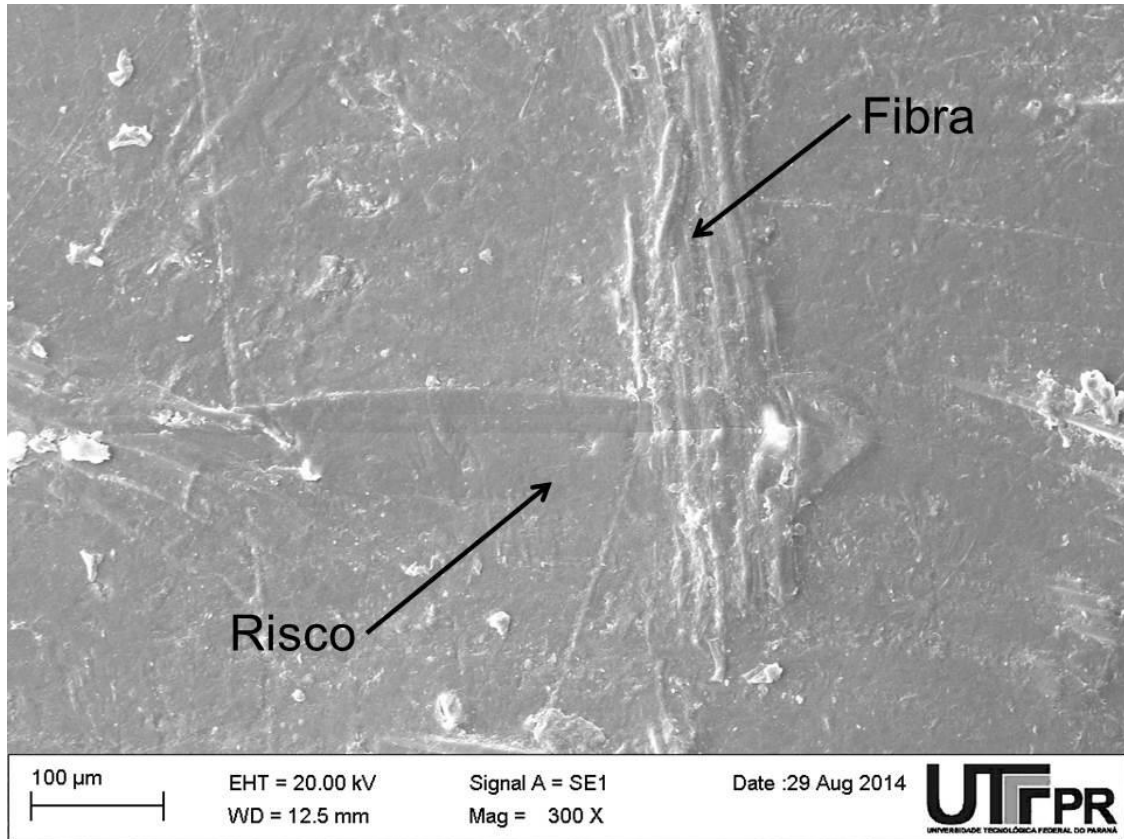


Figura 53 - Micrografia de MEV do ensaio de *nanoscratch* do compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação, dose de 25 kGy.

A Figura 55 mostra o perfil de riscamento do ensaio de *nanoscratch* do compósito de tecido de sisal sem irradiação.

Pode-se observar que o perfil de risco original apresenta irregularidades devido à rugosidade do compósito desde o início do riscamento. A análise do perfil de risco também permite afirmar que a espessura da poliuretana nessa região foi pequena, suficiente apenas para encobrir a trama do tecido. Não há evidências no perfil de riscamento ou na micrografia de MEV de delaminação da poliuretana ou de falha adesiva entre a matriz e a fibra, o que indica que a carga aplicada não é suficiente para que ocorra falha na superfície do material. Não é possível avaliar a profundidade máxima atingida pelo penetrador devido à irregularidade da superfície, porém pode-se observar que o perfil residual acompanha o perfil original durante toda a extensão do ensaio.

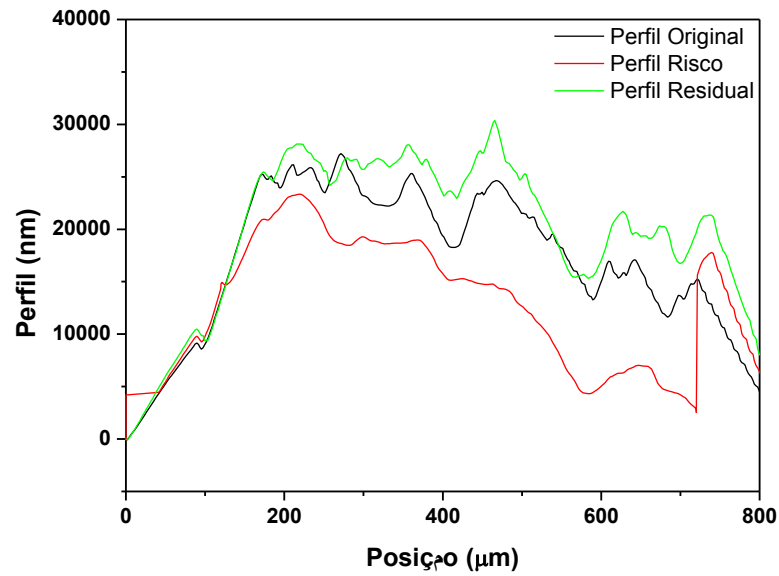


Figura 54 - Perfil de riscamento do ensaio de *nanoscratch* do compósito de tecido de sisal sem irradiação.

A Figura 56 mostra micrografia de MEV do ensaio de *nanoscratch* do compósito de tecido de sisal sem irradiação.

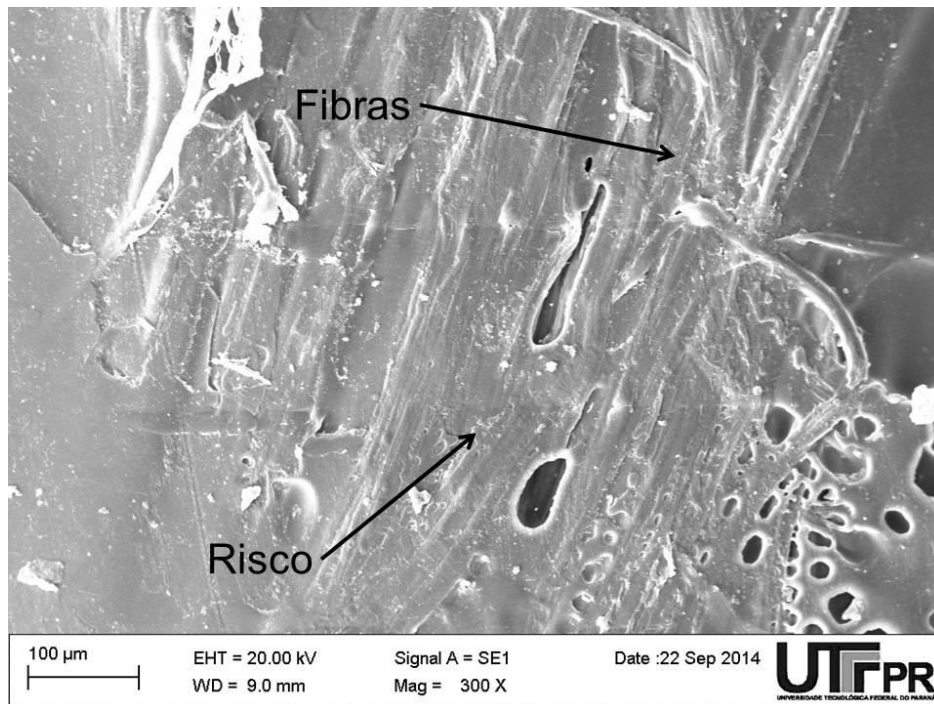


Figura 55 - Micrografia de MEV do ensaio de *nanoscratch* do compósito de tecido de sisal sem irradiação.

A Figura 57 mostra o perfil de riscamento do ensaio de *nanoscratch* do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

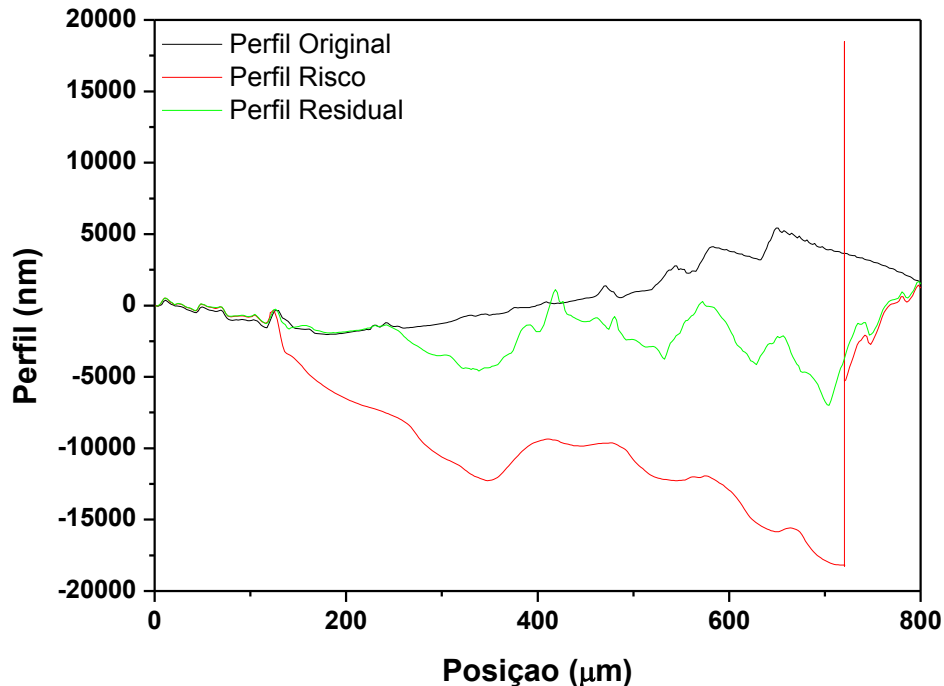


Figura 56 - Perfil de riscamento do ensaio de *nanoscratch* do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Pode-se observar que o perfil de risco original desse material tem maior regularidade em relação ao compósito de tecido sem irradiação, provavelmente devido ao fato de a espessura da poliuretana nessa região ser mais elevada que a avaliada no material sem irradiação, variação que se deve ao processo manual de fabricação dos compósitos. A análise do perfil de riscamento mostra que o perfil de risco atingiu profundidade máxima de 18000 nm, o maior valor de profundidade atingida pelo indentador nos ensaios comparados, o que pode indicar a presença de vazios subsuperficiais na região de máxima aplicação de carga do ensaio. O perfil residual do risco não acompanhou o perfil original, porém não há evidências no perfil de riscamento ou na micrografia de MEV de delaminação da poliuretana ou de falha adesiva entre a matriz e a fibra, o que indica que a carga aplicada não é suficiente para que ocorra falha na superfície do material. A diferença entre os perfis original e residual pode ser atribuída à deformação plástica da poliuretana e à presença de bolhas no material.

A Figura 58 mostra micrografia de MEV do ensaio de *nanoscratch* do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

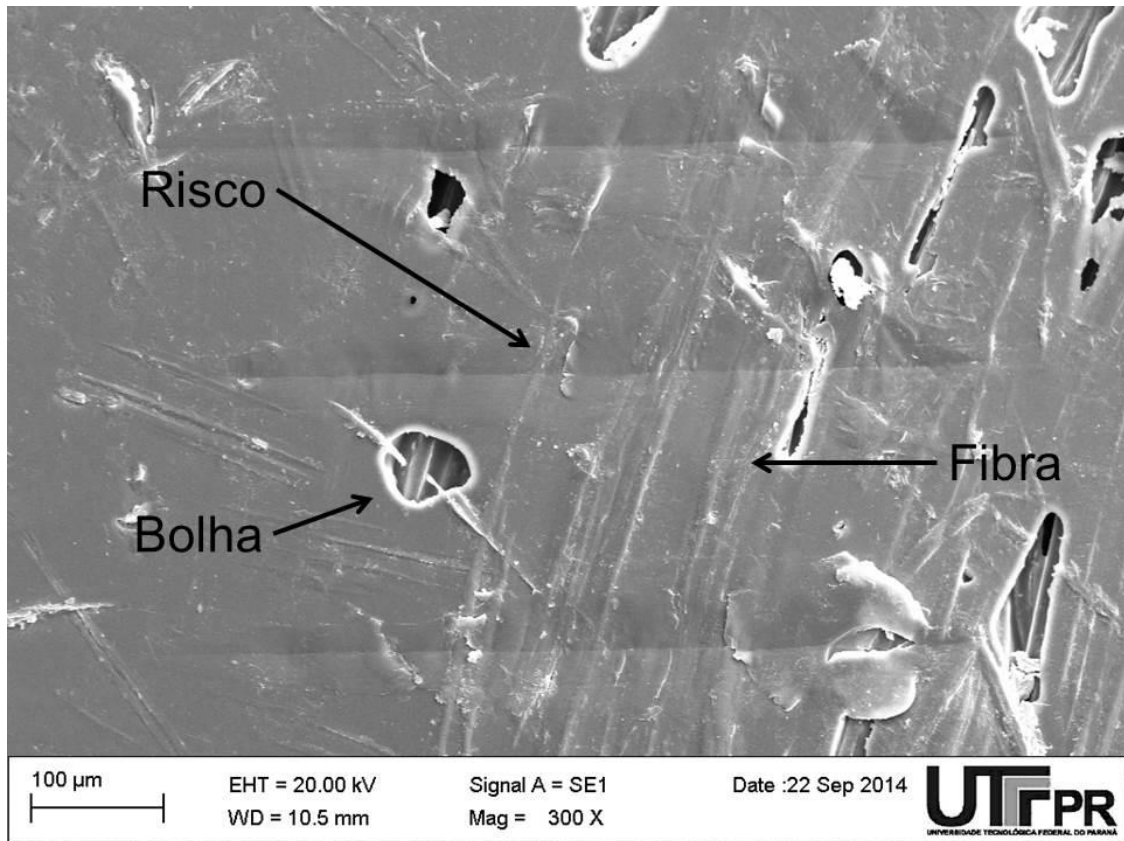


Figura 57 - Micrografia de MEV do ensaio de *nanoscratch* do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

A utilização das técnicas de nanoindentação e *nanoscratch* não foi observada em outros trabalhos, não sendo possível realizar análise comparativa dos resultados obtidos.

4.6.2 Ensaio de Flexão

As curvas de tensão de flexão *versus* deformação dos compósitos de fibras dispersas / poliuretana sem irradiação são mostradas na Figura 59.

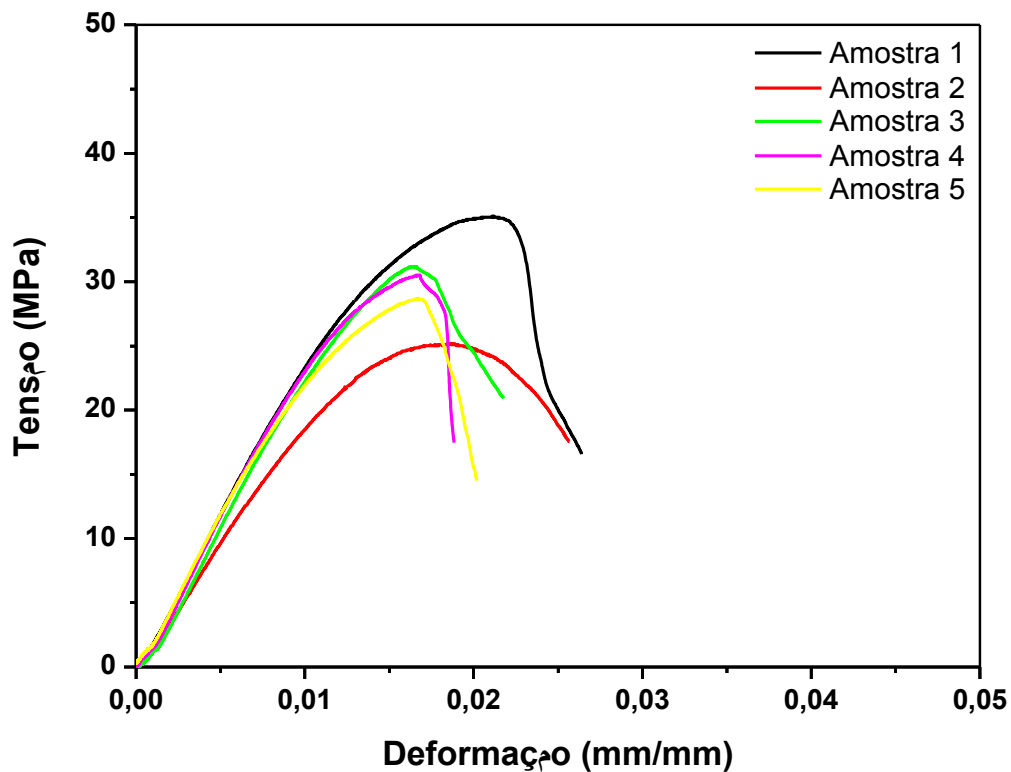


Figura 58 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos de fibra dispersa sem irradiação

Pode-se observar que as curvas de tensão versus deformação para os compósitos de fibras dispersas sem irradiação apresentam grande dispersão nos valores de tensão máxima de flexão, assim como de deformação máxima do compósito. Isto pode indicar que a dispersão das fibras na matriz durante o processo manual de fabricação não foi realizada de maneira homogênea, implicando em regiões da placa de compósito com maior ou menor razão entre a quantidade de fibras e de poliuretano. Também pode ter ocorrido variação devido ao aprisionamento de bolhas durante o processamento do compósito, que não foram quebrados pela aplicação da pressão. O valor médio de resistência à flexão obtido foi de 30 ± 3 MPa e de módulo elástico em flexão de $2,2 \pm 0,2$ GPa.

As curvas de tensão de flexão *versus* deformação dos compósitos de fibras dispersas / poliuretano irradiados com radiação gama, dose de 25 kGy, são mostradas na Figura 60

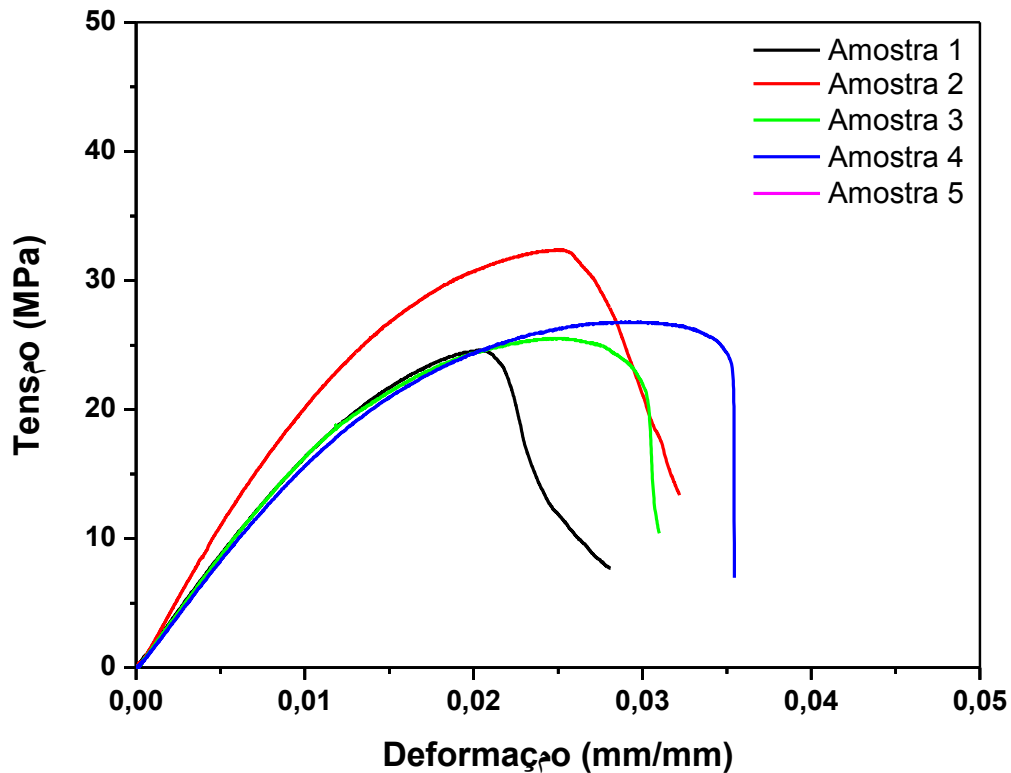


Figura 59 - Curvas de tensão de flexão *versus* deformação para os compósitos de fibra dispersa irradiados, com radiação gama dose de 25 kGy

Observa-se que os compósitos de fibras dispersas expostos à radiação gama apresentaram diminuição na tensão de ruptura e aumento na deformação em relação às amostras não irradiadas, indicando que a radiação afeta o comportamento mecânico das fibras. Varghese observou que a radiação gama causa degradação nas fibras de sisal, o que pode justificar a diminuição da tensão de ruptura [96]. O valor médio de resistência à flexão obtido foi de 26 MPa e de módulo em flexão de 1,5 GPa.

A incidência de radiação na matriz poliuretana acarreta entrecruzamento de cadeias, aumentando sua resistência mecânica. Ao incidir nas fibras vegetais ocorre degradação da lignina, fragilizando-as. A combinação desses efeitos em compósitos com maiores teores de fibras tem como consequência a predominância do comportamento do reforço, diminuindo a resistência mecânica do material. Nota-se também o aumento de ductilidade dos compósitos após irradiação.

As curvas de tensão de flexão *versus* deformação dos compósitos de tecido / poliuretana sem irradiação são mostradas na Figura 61.

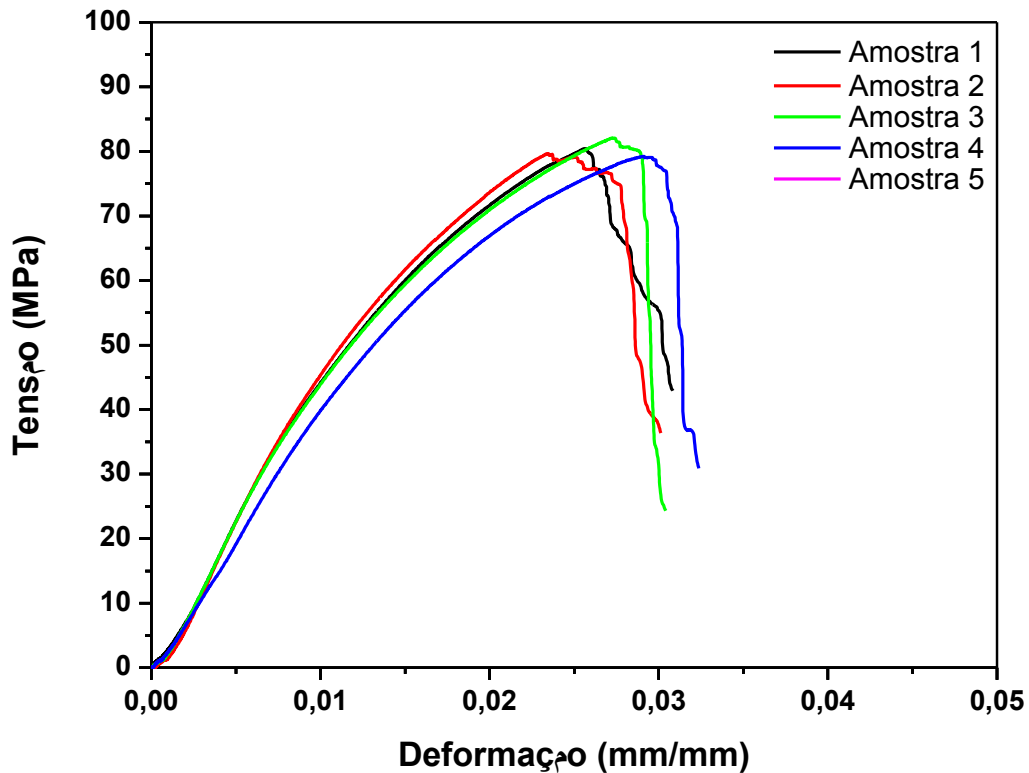


Figura 60 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos de tecido sem irradiação

Pode se observar que as curvas de flexão do compósito reforçado com tecido de sisal sem irradiação apresenta comportamento dúctil, com menor dispersão entre os valores de tensão e deformação em relação ao compósito de fibras dispersas sem irradiar. A produção desse tipo de compósito pode ser mais facilmente padronizada, já que não envolve mistura manual dos componentes, evitando a variação de proporção entre o reforço e a matriz nos diferentes corpos de prova. O valor médio de resistência à flexão obtido foi de 80,3 MPa e de módulo em flexão de 4,3 GPa.

As curvas de tensão de flexão versus deformação dos compósitos de tecido / poliuretana irradiados com radiação gama, dose de 25 kGy, são mostradas na Figura 62.

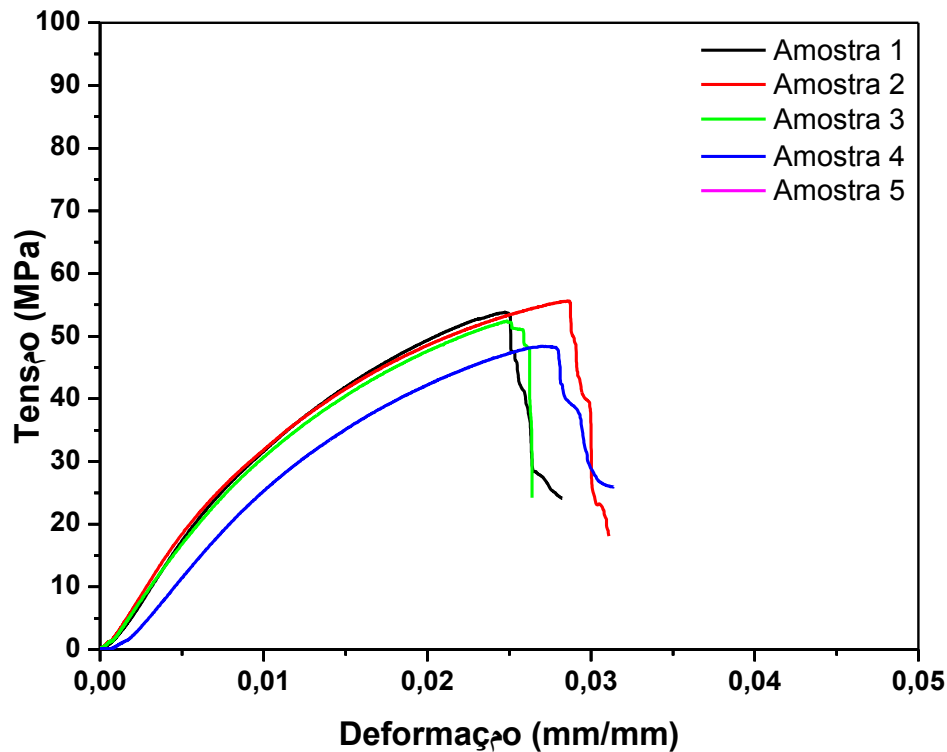


Figura 61 - Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos de tecido irradiados

A análise da Figura 62 indica que a incidência de radiação gama mantém o comportamento dúctil do material, porém ocorre redução da sua tensão de ruptura em flexão. Os valores de tensão de flexão e módulo elástico médios encontrados foram de 51 MPa e 2,7 GPa, respectivamente.

Sabe-se que as propriedades mecânicas dos compósitos são influenciadas pela fração volumétrica de fibras e matriz que se encontram no material [32], de modo que o compósito apresente propriedades mais semelhantes ao componente de maior fração volumétrica presente. Ou seja, quanto maior a quantidade de fibras, mais próximas às características do compósito serão das características das fibras.

As fibras de sisal apresentam comportamento frágil [64], o que explica a queda de ductilidade do compósito em relação à poliuretana sem adição de reforços. A fração volumétrica de fibras adicionada em outros trabalhos de outros autores [31, 68, 70] foi de até 35%, sendo que neste trabalho foi adicionado 80% de fibras na matriz poliuretana, com resultados semelhantes.

Silva [31] obteve em seu trabalho tensões de flexão de aproximadamente 25 MPa em compósitos de poliuretana derivada do óleo de mamona reforçada com

35% em volume de fibras dispersas de sisal sem adição de agentes de acoplamento, e módulo elástico em flexão de aproximadamente 3,2 GPa.

Milanese et al. [68] obtiveram em seu trabalho tensões de flexão de 1,6 MPa em compósitos de poliuretana derivada do óleo de mamona reforçada com de 44% em peso de fibras dispersas de sisal sem adição de agentes de acoplamento.

Spinacé et al. [70] utilizaram polipropileno, PP, e polietileno de alta densidade, PEAD, como matrizes de seus compósitos reforçados com 20% em volume de fibras dispersas de sisal. A tensão de flexão obtida nos compósitos de sisal/PP foi de 49,74 MPa e módulo elástico em flexão de 2,17 GPa. Já para os compósitos de sisal/PEAD foi obtida tensão de flexão de 35,27 MPa e módulo elástico em flexão de 1,79 GPa.

A Figura 63 mostra os valores médios e desvios padrão de tensão de ruptura e módulo elástico em flexão apresentados pelos materiais antes e após a incidência de radiação gama, dose de 25 kGy. Na Figura as abreviações FD, T e SI significam, respectivamente, Fibra Dispersa, Tecido e Sem Irradiar.

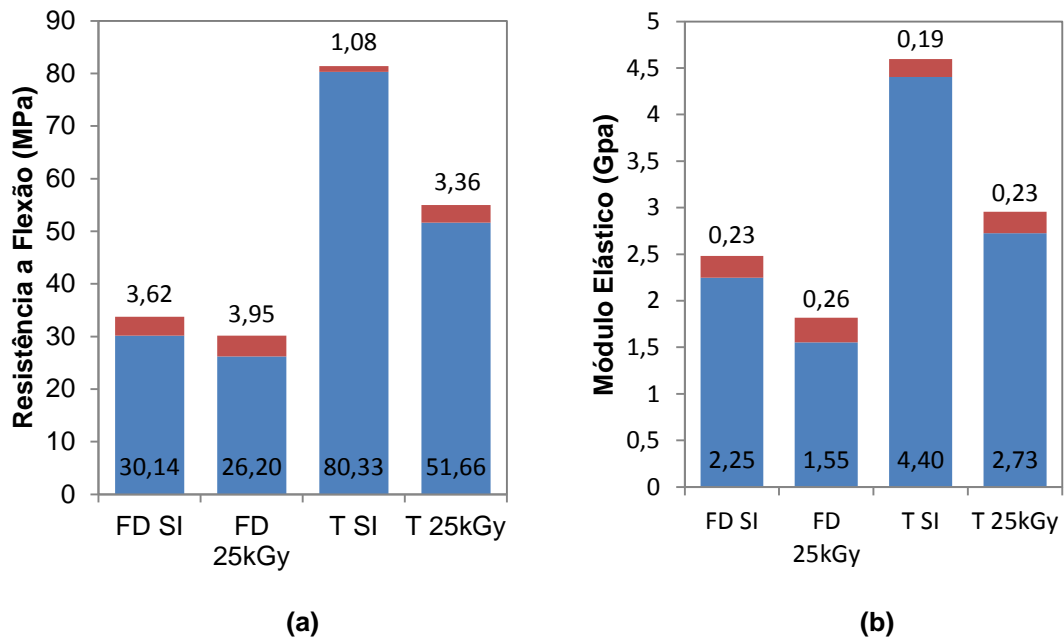


Figura 62 - Valores de (a) tensão de flexão e (b) módulo elástico médios e respectivos desvios-padrão para cada tipo de compósito, antes e após incidência de radiação, dose de 25 kGy.

Os valores de tensão de flexão e módulo elástico dos compósitos de fibras dispersas se mostraram menores que os de poliuretana sem adição de reforços e de compósitos de tecido. Isso pode ser explicado através da atuação das extremidades

das fibras como concentradores de tensão e regiões de iniciação de trincas, diminuindo a resistência à flexão do material [32]. Essa diminuição está relacionada ao aumento da quantidade volumétrica de fibras em relação à matriz, aumentando o número de extremidades e, conseqüentemente, de pontos de concentração de tensão [39]. Também se pode observar que a incidência de radiação nos compósitos implicou na queda de resistência mecânica e resiliência dos materiais, já que a radiação atua nas fibras vegetais de maneira a degradá-las [96].

O melhor desempenho em relação à tensão de flexão foi obtido pelo compósito de tecido de sisal, sem incidência de radiação gama, que mostrou aumento de 190% da resistência à flexão e 268% do módulo de elasticidade em relação à poliuretana sem irradiar.

A Figura 64 mostra micrografia de MEV da fratura do compósito de fibras dispersas de sisal sem irradiação.

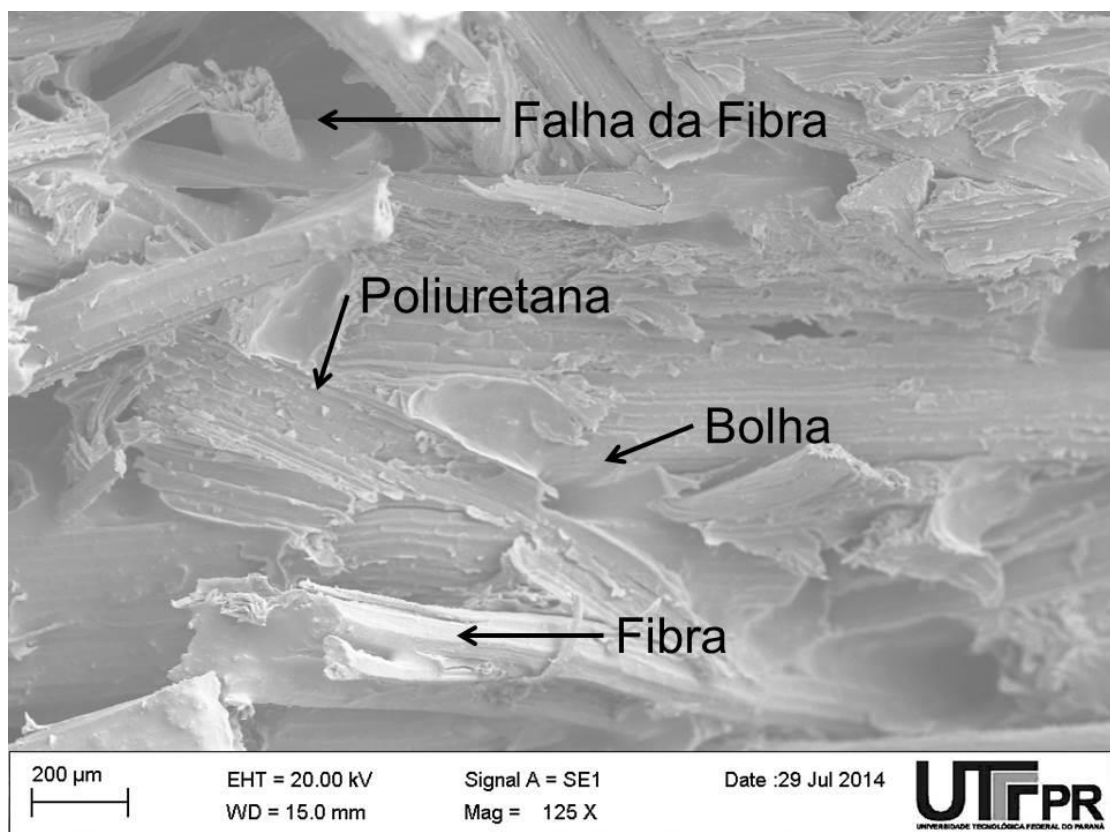


Figura 63 - Microscopia eletrônica de varredura da fratura em flexão dos compósitos de fibras dispersas de sisal sem irradiação.

Pode-se notar que o compósito de fibras/PU apresenta diferentes modos de falha, combinando falhas de adesão, de coesão e rompimento das fibras. De

maneira geral não se pode prever o modo de falha de um compósito, sendo que é comum a ocorrência de falha combinada [22]. Apesar disso é possível observar a predominância do arrancamento das fibras, evidenciada pela impressão da superfície das mesmas na resina poliuretana. Essa mesma impressão leva a concluir que houve afinidade e proximidade entre o reforço e a matriz, apesar de não ser suficiente para impedir o arrancamento das fibras de uma maneira global. Pontualmente, porém, há falhas nas fibras de sisal, mantendo a adesividade entre os componentes do compósito.

A Figura 65 mostra a fratura na extremidade da fibra na micrografia de MEV, detalhe da Figura 64.

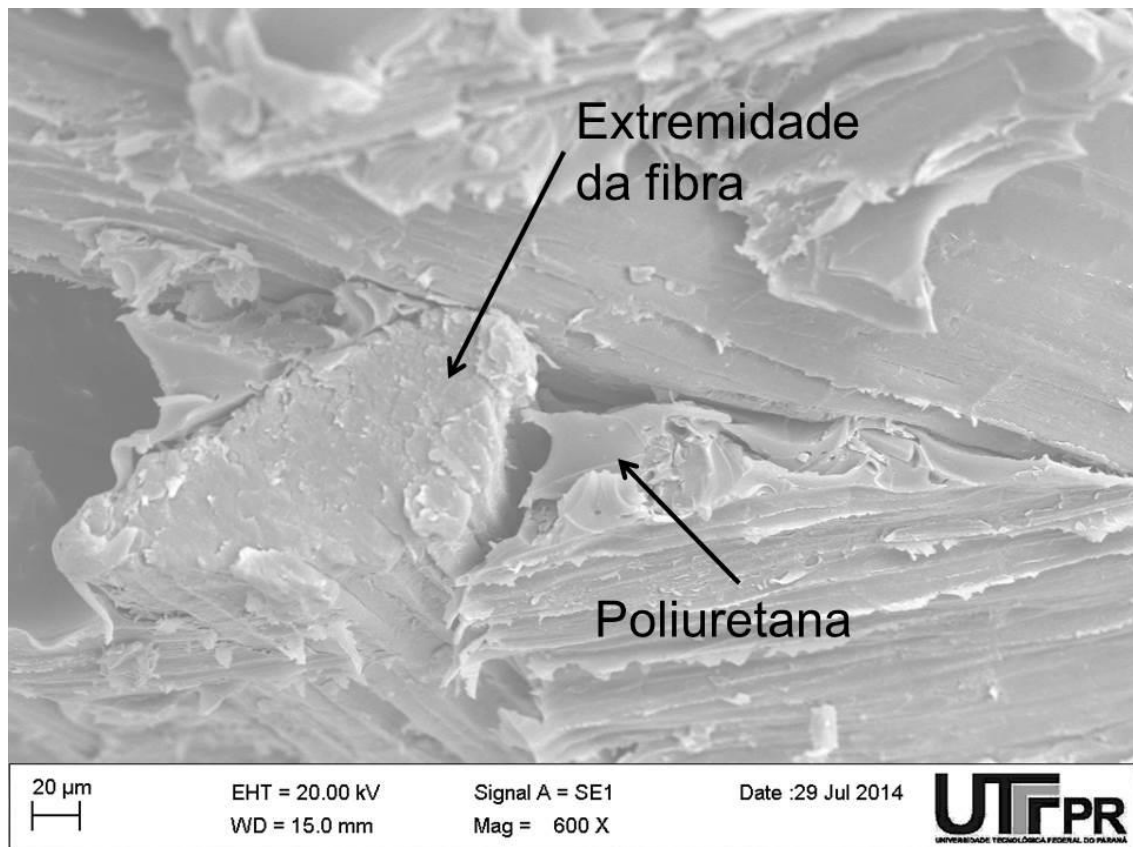


Figura 64 - Micrografia de MEV mostrando a fratura da poliuretana na extremidade da fibra, detalhe da Figura 64

Observa-se que a extremidade da fibra atua como concentrador de tensões, já que a região da matriz nesse entorno apresenta característica de fratura frágil, com iniciação de trinca nos pontos ao redor da extremidade da fibra e propagação brusca. Também se nota que houve molhamento efetivo das fibras pela resina

poliuretana, apesar da grande quantidade de vazios no material. Estes atuam também como concentradores de tensões, diminuindo a resistência mecânica dos compósitos, porém as imagens não os evidenciam como pontos de iniciação de trincas.

A Figura 66 mostra um detalhe da micrografia de MEV da Figura 64 com falha de coesão da poliuretana.

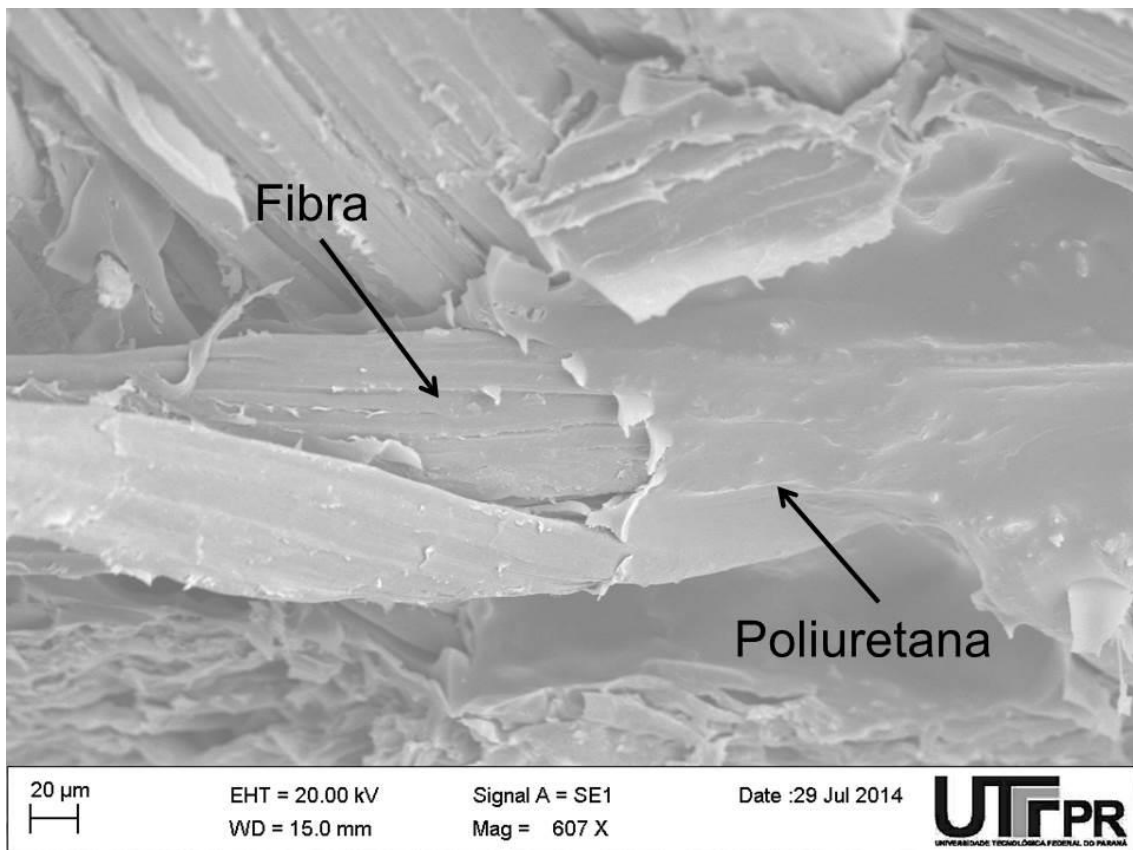


Figura 65 - Micrografia de MEV mostrando a fratura coesiva da poliuretana, detalhe da Figura 64

A Figura 66 mostra uma região de falha de coesão na matriz poliuretana, mantendo a adesividade da mesma na fibra de sisal.

A predominância de falha adesiva é fator determinante na diminuição da ductilidade do material em relação à poliuretana sem adição de reforços. Ela ocorre já que o comprimento da fibra utilizado, segundo a literatura [34], é próximo ao comprimento crítico da maioria das fibras naturais em matrizes poliméricas. Assim, a transferência de carga não atinge sua máxima efetividade, mantendo o esforço concentrado na matriz e nos defeitos presentes na interface.

A Figura 67 mostra micrografia de MEV da fratura dos compósitos de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

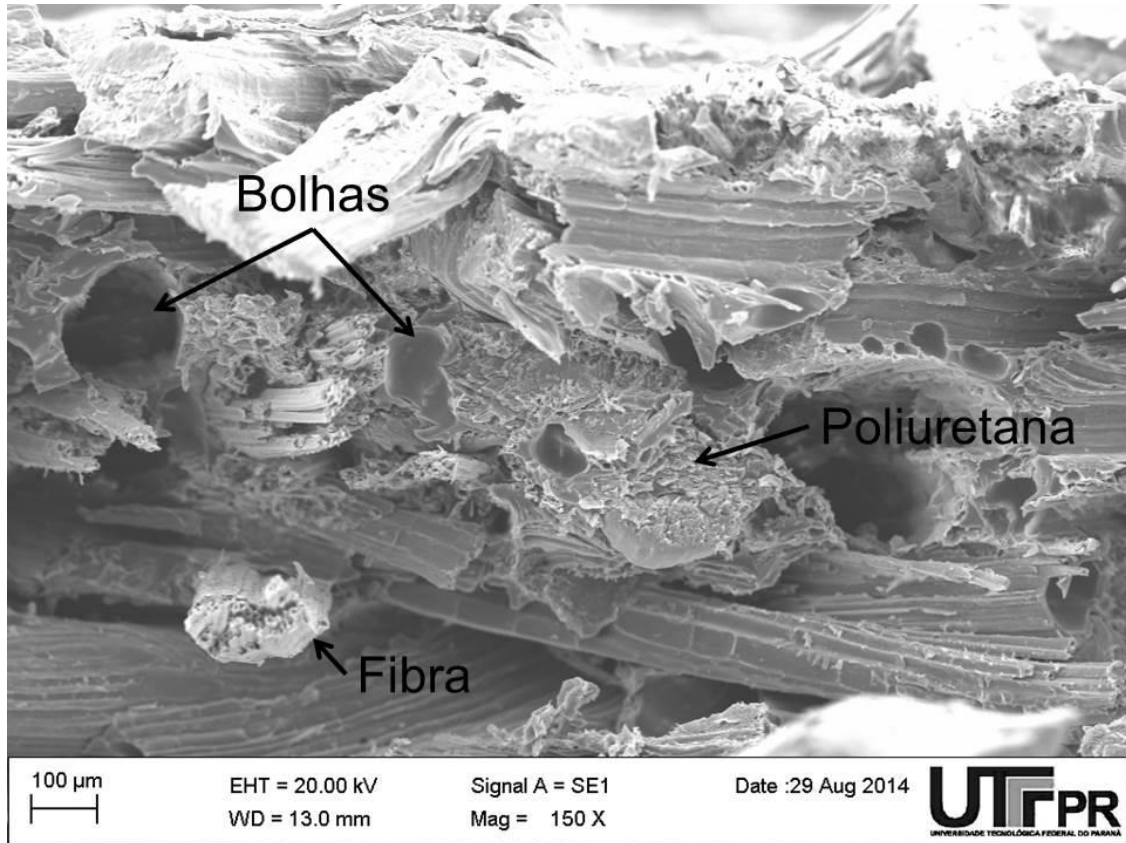


Figura 66 - Micrografia de MEV da fratura do compósito de fibras dispersas de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

É possível observar que o compósito após irradiação apresenta também diferentes modos de falha, combinando falhas de adesão, de coesão e rompimento das fibras. Nota-se a predominância do arrancamento das fibras, da mesma forma que no compósito sem irradiação, porém é possível observar também maior influência da falha das fibras. Isso pode indicar que a adesividade entre matriz e reforço efetivamente aumenta após incidência de radiação e que há fragilização da fibra.

A Figura 68 mostra a fratura na extremidade da fibra na micrografia de MEV após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

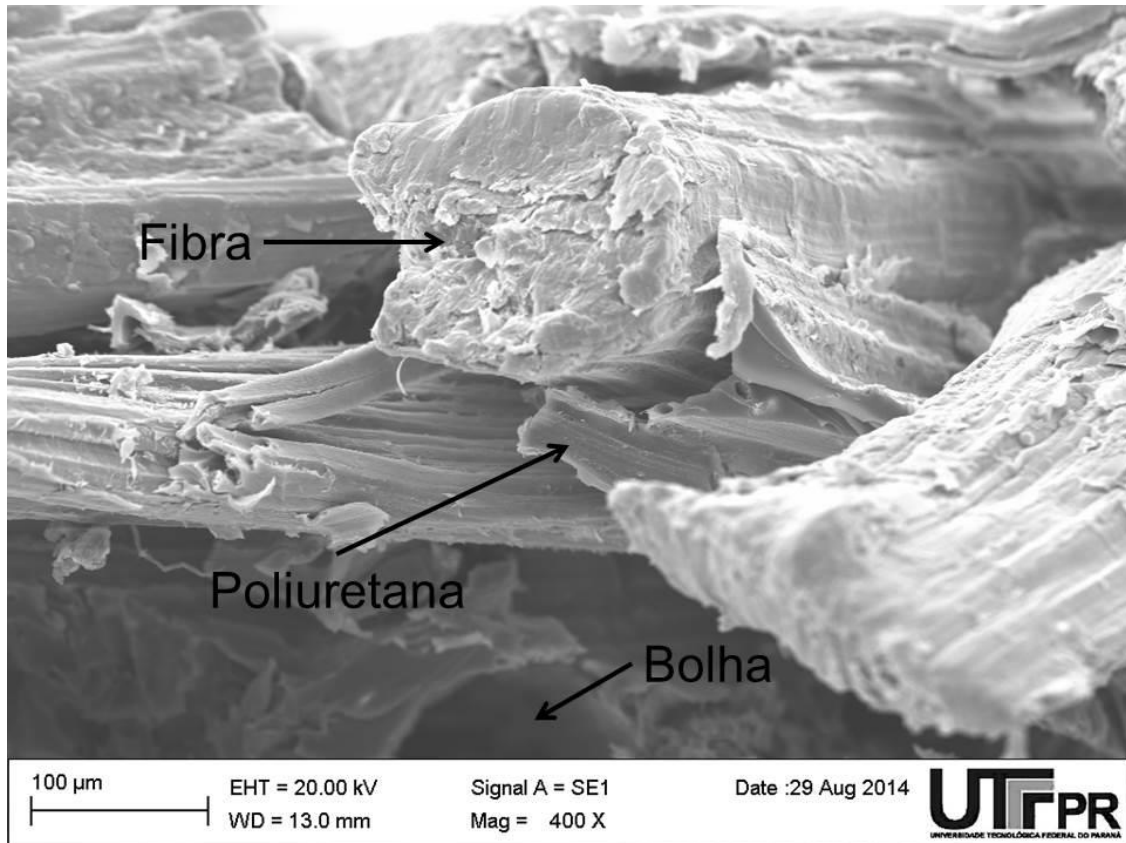
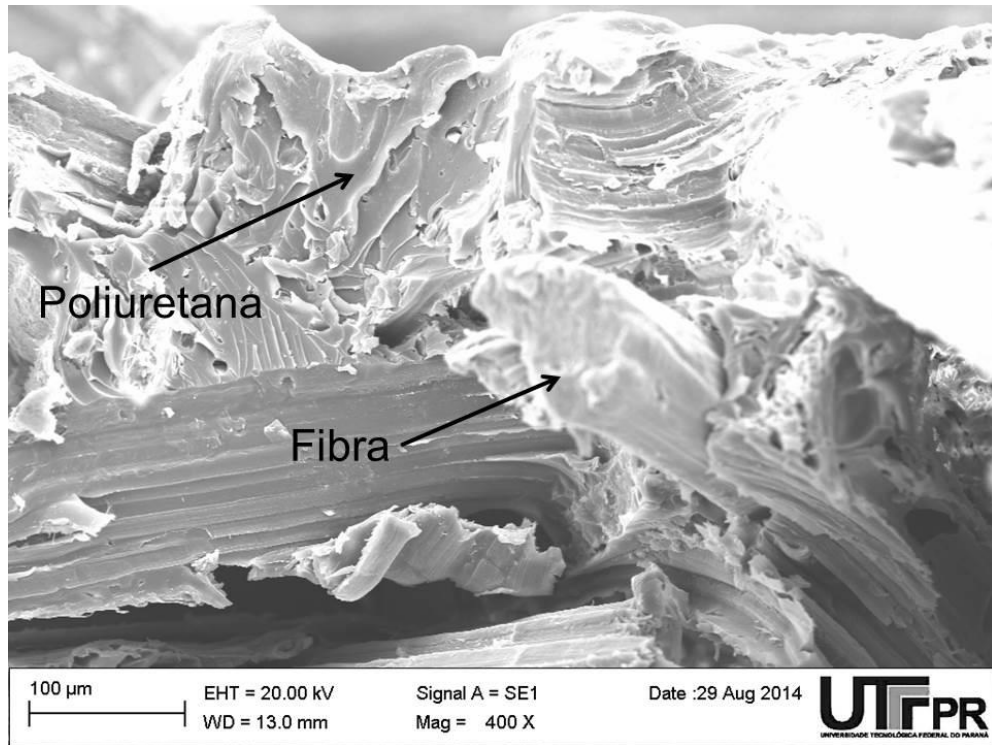


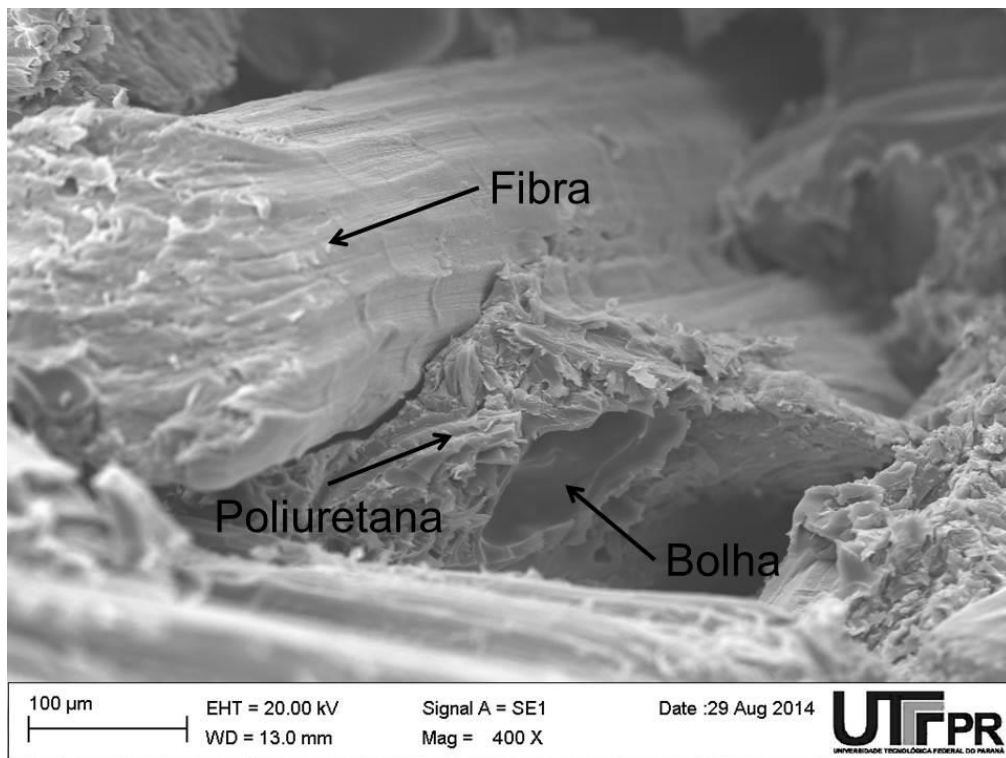
Figura 67 - Micrografia de MEV mostrando a fratura da poliuretana na extremidade da fibra no compósito após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Pode-se observar na micrografia o comportamento da extremidade da fibra como região de concentração de tensões, com iniciação de trinca nos pontos ao seu redor e propagação brusca da mesma. Também se nota o efeito da flexão como agente de arrancamento da fibra, já que há distanciamento entre os componentes do material nessa imagem. O molhamento das fibras pela resina poliuretana foi efetivo, apesar da grande quantidade de vazios presentes no material. Estes atuam também como concentradores de tensões, diminuindo a resistência mecânica dos compósitos, porém as imagens não os evidenciam como pontos de iniciação de trincas.

A Figura 69 mostra micrografias de MEV com detalhes da fratura na matriz em regiões próximas à extremidade da fibra após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.



(a)



(b)

Figura 68 – Micrografia de MEV da fratura em flexão dos compósitos de fibras dispersas de sisal após radiação gama com dose de 25 kGy (a) fratura da poliuretana (b) extremidade da fibra com bolha e fratura da matriz

O efeito predominante da radiação nesse polímero é o entrecruzamento de cadeias, o que deveria fragilizar a matriz, porém nota-se um aumento de ductilidade, que pode ser explicado pela degradação da fibra devido à radiação [96]. A degradação das ligações químicas do reforço pode liberar radicais que se difundem na matriz, fazendo com que haja aumento da deformação plástica desse material. É possível notar o distanciamento da fibra em relação à poliuretana e a presença de bolhas no material, causado pelo esforço mecânico aplicado ao compósito.

A Figura 70 mostra micrografia de MEV da fratura do compósito de tecido de sisal sem incidência de radiação gama.

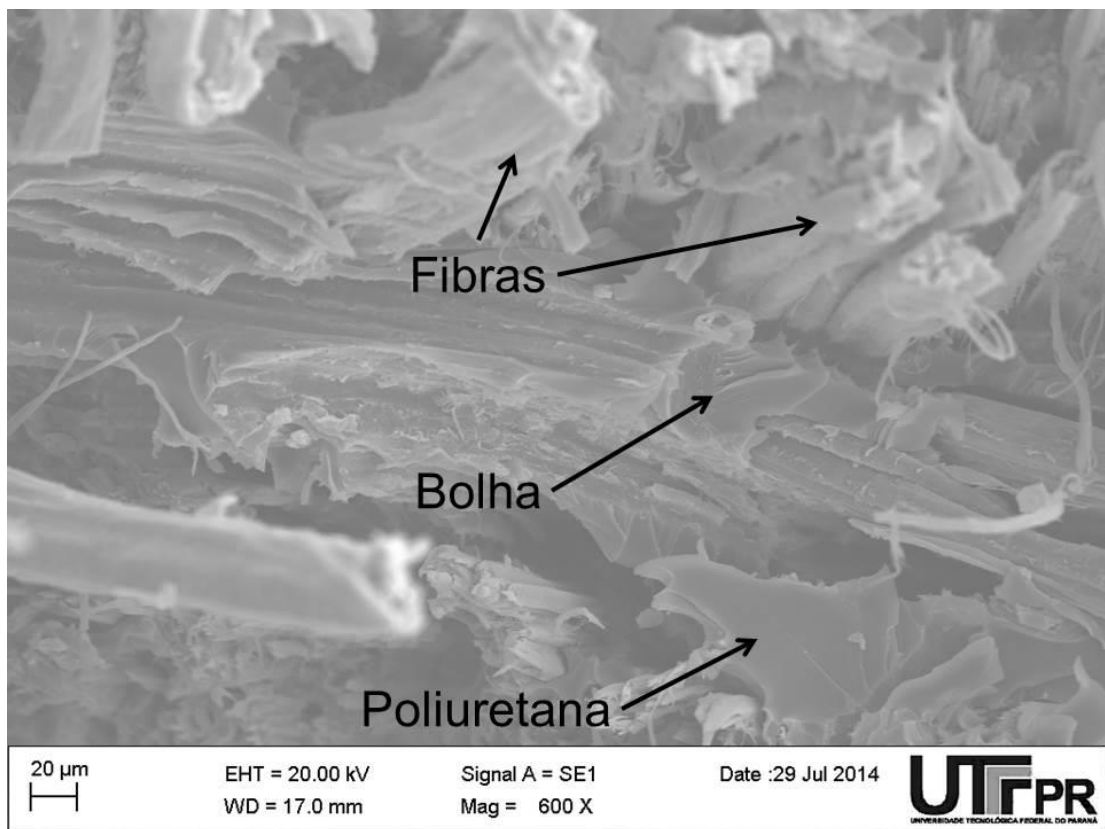


Figura 69 – Micrografia de MEV da fratura em flexão do compósito de tecido de sisal sem incidência de radiação gama.

Nota-se que, assim como nos compósitos de fibras dispersas, não ocorreu um único modo de falha, ou seja, há uma combinação entre arrancamento das fibras, falha de coesão da poliuretana e fratura das fibras que compõe o tecido. O arrancamento ocorre essencialmente entre as fibras na direção paralela ao plano da figura, já que a força de adesão na interface entre a fibra e a matriz é a responsável pela resistência à aplicação de carga. Já as falhas nas fibras ocorrem na direção

perpendicular ao plano da figura, pois a região resistente à aplicação de carga é a seção transversal do reforço. As falhas de coesão iniciam em pontos de concentração de tensões da resina, como imperfeições da superfície da fibra e vazios. Não é possível identificar um modo de falha preponderante, já que o maior comprimento das fibras promove melhor distribuição de carga no material, aumentando sua resistência mecânica [32]. No entanto pode-se notar que o molhamento das fibras não é tão eficiente quanto nos casos anteriores.

A Figura 71 mostra micrografia de MEV do detalhe extremidade da fibra na fratura do compósito de tecido de sisal sem incidência de radiação gama.

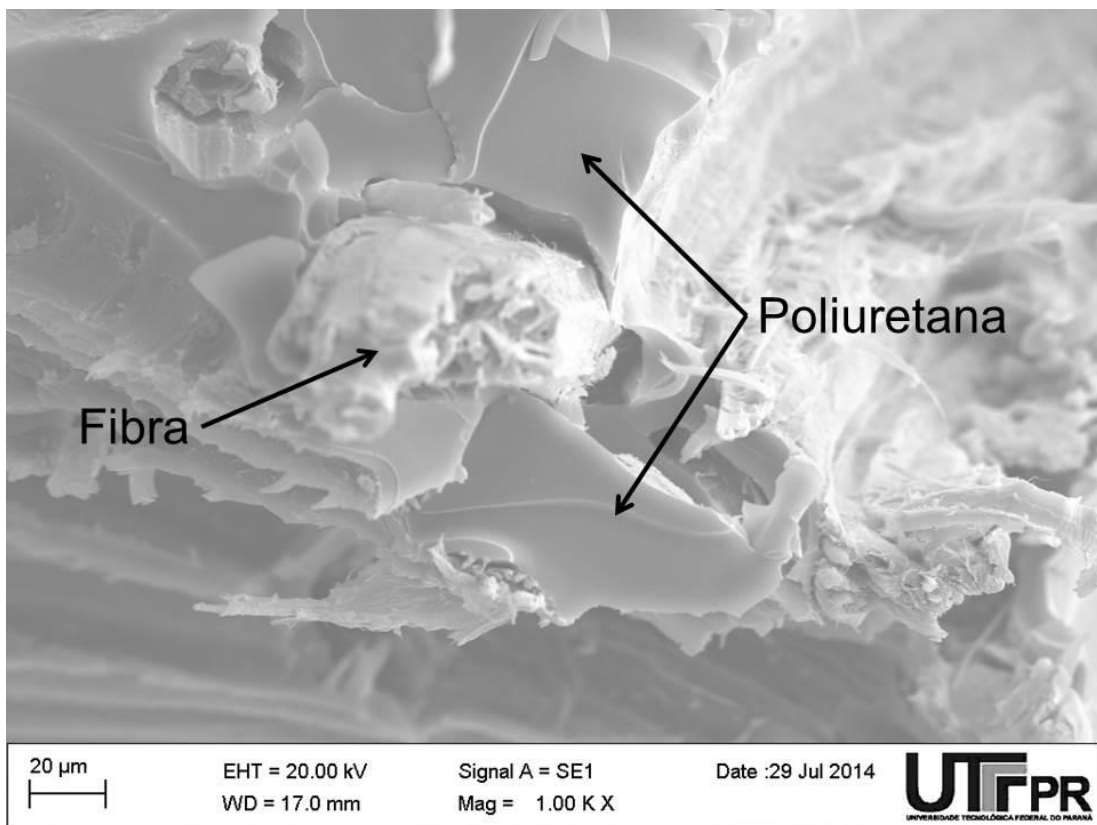


Figura 70 – Micrografia de MEV mostrando a fratura da poliuretana na extremidade da fibra de tecido no compósito sem incidência de radiação gama.

É possível notar regiões de superfície das fibras que não apresentam indícios de aderência na poliuretana, confirmando a menor eficiência de molhamento da matriz ao redor das fibras. Assim como nos compósitos de fibra dispersa sem incidência de radiação gama, nota-se que a falha da matriz se dá de modo frágil, com iniciação de trincas em pontos onde há impurezas na superfície da fibra.

A Figura 72 mostra micrografia de MEV da fratura do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

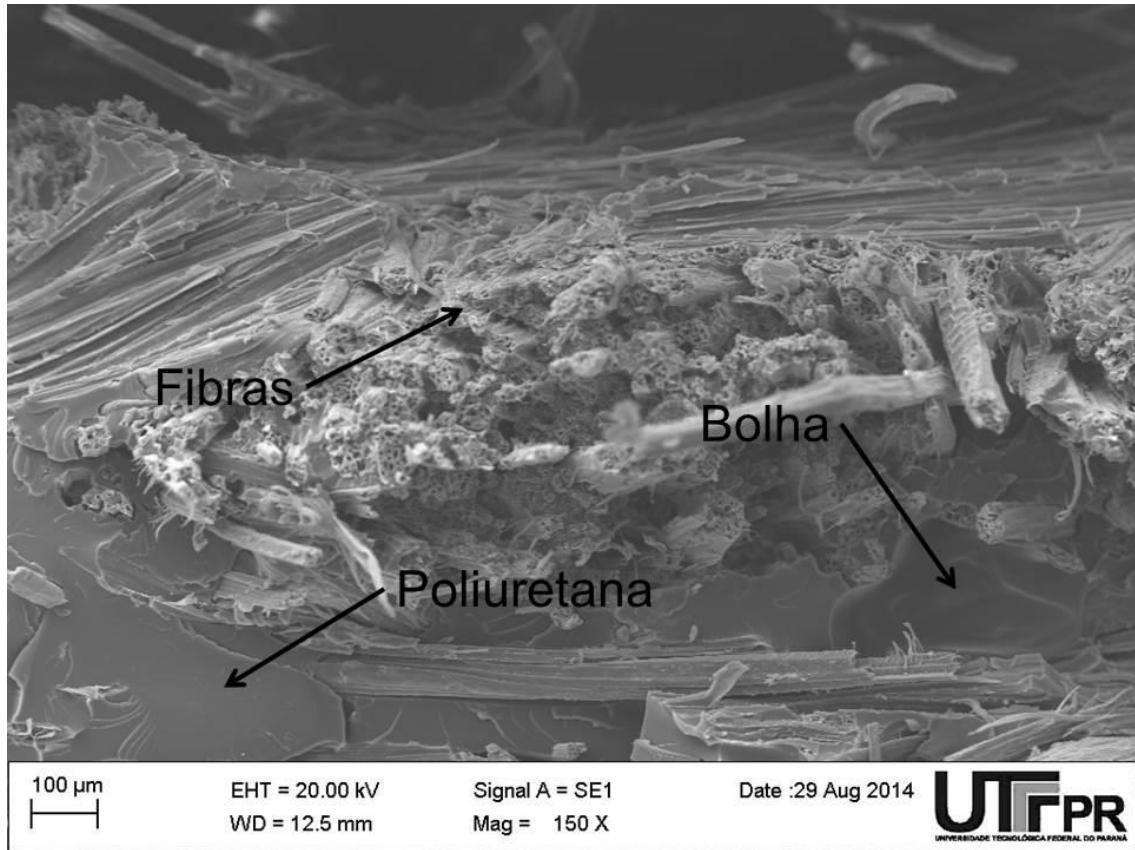


Figura 71 - Microscopia eletrônica de varredura da fratura em flexão dos compósitos de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Nota-se na Figura 72 que também há uma combinação entre falhas de adesão entre a matriz e o reforço, falha de coesão da poliuretano e fratura das fibras que compõe o tecido. Não é possível identificar um modo de falha predominante, assim como no compósito sem incidência de radiação gama, no entanto pode-se notar que a fratura das fibras ocorre de maneira mais abrupta, evidência do efeito de fragilização do reforço pela radiação aplicada. Isso pode explicar a queda de tensão e módulo elástico observados na Figura 63.

A Figura 73 mostra detalhe da micrografia de MEV de falha das fibras e fratura da matriz do compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

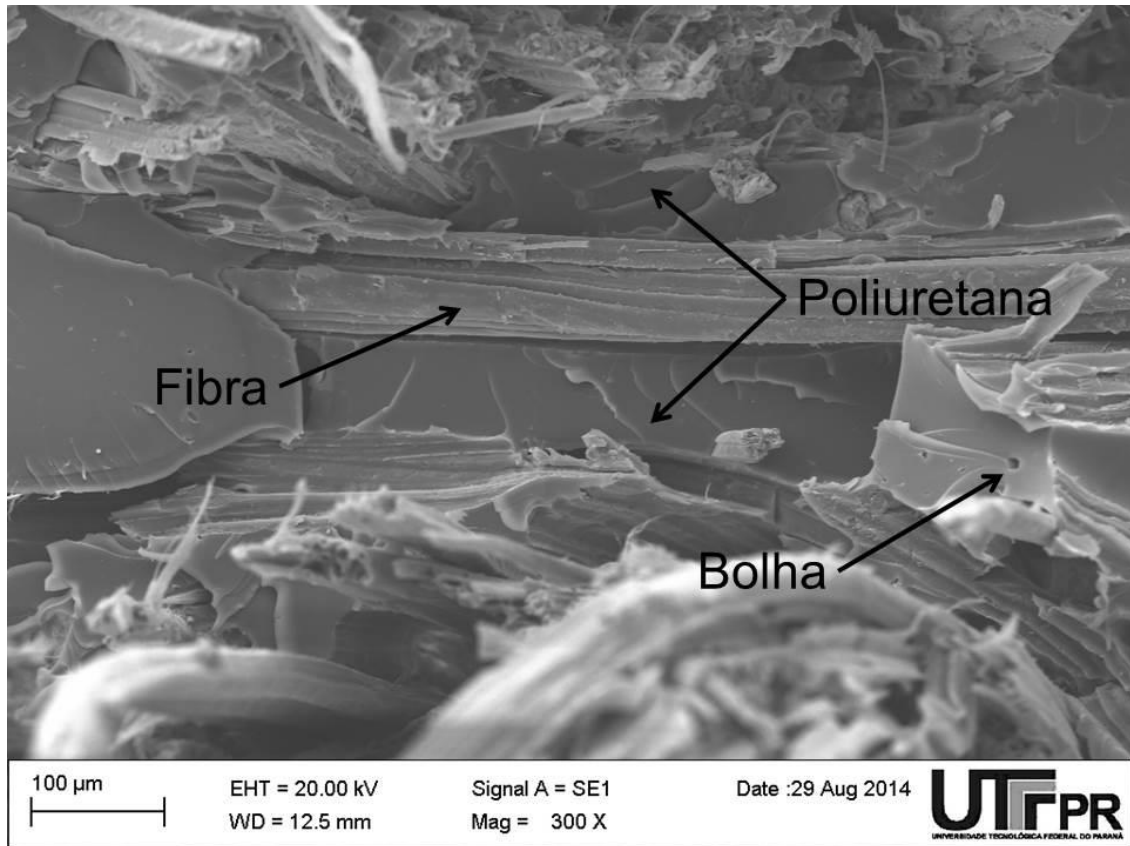


Figura 72 - Micrografia de MEV mostrando a fratura da poliuretana entre as fibras do tecido de sisal, detalhe da Figura 72

Observa-se em detalhe a fratura da poliuretana entre as fibras do tecido de sisal e a matriz poliuretana. Tanto as fibras quanto a matriz apresentam evidências de comportamento semelhante ao apresentado pelo mesmo material antes da incidência de radiação. É possível notar que houve melhor aderência entre a resina e as fibras, porém não suficiente para superar a fragilização do reforço devido à radiação.

4.6.3 Ensaio de Impacto

O carregamento por impacto é importante na caracterização mecânica dos materiais, pois, sob elevadas taxas de deformação, a fratura pode ocorrer de modo preferencialmente frágil [136]. É importante salientar que os resultados dependem da geometria e dimensões dos corpos de prova, configuração e fração volumétrica do reforço e condições de ensaio [31].

A Tabela 4 mostra os valores de resistência ao impacto dos compósitos de fibras dispersas e tecido de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Tabela 5 - Resistência ao impacto dos compósitos de fibras dispersas e tecido de sisal, antes e após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy.

Compósito	Resistência ao Impacto (kJ/m²)
Fibra dispersa sem irradiar	10,4 ± 3,4
Fibra dispersa 25 kGy	13,1 ± 3,2
Tecido sem irradiar	8,7 ± 1,3
Tecido 25 kGy	9,1 ± 1,3

Os compósitos de fibra dispersa apresentaram valores de resistência ao impacto superiores aos valores encontrados para os compósitos de tecido de sisal. Isso pode ter ocorrido devido à concentração de tensões internas promovida pelas extremidades das fibras, que agem de maneira a barrar a propagação da trinca gerada pelo ensaio. Observa-se também que os valores de desvio padrão dos compósitos de fibras dispersas se mostram maiores que os de tecido, o que pode ser explicado pela falta de uniformidade entre os corpos de prova de fibras dispersas. O processamento dos corpos de prova foi realizado de maneira manual, o que pode ter gerado regiões das placas de compósitos com maior ou menor concentração de fibras dispersas na poliuretana.

Pode-se observar que, para ambos os compósitos, a incidência de radiação gama elevou os valores de resistência ao impacto. Isso pode ser explicado pelo aumento do entrecruzamento de cadeias ocorrido na poliuretana, que gera aumento de tensões internas, dificultando a propagação de trincas no material.

Silva [31] obteve valores de resistência ao impacto de 23 kJ/m² para os compósitos de fibras curtas de sisal não tratado com fração volumétrica de fibras de 20% e 25 kJ/m² para os compósitos com fração volumétrica de fibras de 27%. O tratamento alcalino realizado nas fibras nesse trabalho teve como efeito a diminuição dos valores de resistência ao impacto dos compósitos, para 11 kJ/m² com 20% de fibras e 10 kJ/m² com 27% de fibras.

Assim, com base nessa comparação de resultados, é possível que tenham sido realizados tratamentos semelhantes aos realizados por Silva [31] nas fibras de sisal utilizadas no presente trabalho.

Na Tabela 6 são mostrados resultados de ensaios mecânicos encontrados e de artigos que estudam compósitos feitos a partir do reforço, matriz, ou ambos os materiais aqui utilizados.

Tabela 6 - Comparativo entre resultados obtidos e encontrados na literatura

Fibra Dispersa/PU - Sem Irradiação	80 / 20	30,14 ± 3,62	2,25 ± 0,23	10,46 ± 3,4
Fibra Dispersa/PU - Irradiado	80 / 20	26,20 ± 3,95	1,55 ± 0,26	13,14 ± 3,2
Tecido de Sisal/PU - Sem Irradiação	80 / 20	80,33 ± 1,08	4,40 ± 0,19	8,73 ± 1,3
Tecido de Sisal/PU - Irradiado	80 / 20	51,66 ± 3,36	2,73 ± 0,23	9,11 ± 1,3
Tecido de Sisal/PU [68]	44 / 66	1,6 ± 0,16	-	-
Tecido de Sisal/Resina Fenólica [68]	33 / 67	10,7 ± 1,1	-	-
Híbrido Sisal-Vidro / Poliéster [74]	-	176,2	-	18 J
Híbrido Sisal-Juta-Vidro / Poliéster [74]	-	200	-	12 J
Fibra Dispersa / PU [31]	20 / 80	45	2,6	23
Tecido de sisal/ PU [31]	40 / 60	45	2	30
Fibra de Coco / PU [31]	20 / 80	45	1,6	11

5 CONCLUSÃO

Através da análise termogravimétrica pode-se concluir que os compósitos apresentam estabilidade térmica até 200 °C, mesmo após incidência de radiação gama, e que não apresenta solventes em sua composição.

A análise da superfície dos compósitos através de rugosidade tridimensional mostra que os materiais apresentam alta rugosidade, tornando-os inadequados para a utilização em ambientes hospitalares pois podem apresentar acúmulo de sujidades. Para habilitar sua utilização há necessidade de diminuir a rugosidade dos compósitos.

A avaliação de ângulo de contato mostrou que a incidência de radiação gama não altera o comportamento dos compósitos em relação à hidrofobicidade, e que de acordo com alguns autores, os mesmos podem ser considerados hidrofílicos.

A análise da espectrometria de infravermelho indicou a possibilidade de interação entre os radicais NCO livres da poliuretana derivada do óleo de mamona com radicais hidroxilas da superfície das fibras, o que pode aumentar a interação da interface fibra/matriz. Também se puderam notar indícios de degradação das fibras após a incidência da dose aplicada de radiação gama

A observação das micrografias de MEV das fraturas criogênicas indicam que não houve distanciamento da interface entre as fibras de sisal e a matriz poliuretana em nenhum dos materiais, mesmo após a incidência de radiação gama.

A nanoindentação mostrou que houve aumento de nanodureza dos materiais após a incidência de radiação gama. O módulo elástico permaneceu quase constante nas amostras avaliadas. Os ensaios de nanoscratch mostraram que não houve delaminação da poliuretana ou falha da superfície dos compósitos, indicando boa adesão entre os materiais.

Os ensaios de flexão mostraram que os compósitos de fibra dispersa sem irradiação possuem valores de resistência à flexão de 30,14 MPa, enquanto os compósitos de tecido de sisal apresentaram valores de 80,33 MPa sem irradiação. Após a incidência de radiação houve diminuição da resistência à flexão em ambos os compósitos, possivelmente devido à degradação das

fibras naturais. As micrografias de MEV mostraram a presença de bolhas nos materiais, inerentes ao processamento da poliuretana, e decorrentes da não utilização de vácuo durante o processo de produção dos compósitos. A fratura ocorreu de múltiplas maneiras, incluindo o destacamento e fraturas das fibras e a fratura da matriz.

Os compósitos de fibras dispersas de sisal apresentaram maior resistência ao impacto que os compósitos de tecido, o que pode ser explicado pela concentração de tensões internas no material gerada pelas extremidades das fibras. A incidência de radiação gama aumentou os valores de resistência ao impacto nos dois materiais.

Assim, a partir dos ensaios realizados, pode-se concluir que os materiais podem ser utilizados em salas de radioterapia e radiodiagnóstico por não possuírem solventes e apresentarem propriedades mecânicas estáveis após a incidência de radiação. Os materiais apresentam restrições quanto a essa utilização apenas relacionadas à alta rugosidade, que pode gerar acúmulo de sujidades na superfície e dificultar a higienização dos materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] Brasil. Ministério da Saúde. Instituto Nacional de Câncer-INCA. "Blindagem em radioterapia: técnica e normas." Rio de Janeiro: INCA, 2000. 75 p.il.
- [2] Santana, S. S. M. "Efeito da radiação gama sobre as propriedades mecânicas do adesivo de PU derivada do óleo de mamona". Trabalho de Conclusão de Curso de Tecnologia em Radiologia – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [3] Catálogo Hospitalar "Exaustor a prova de luz". Disponível em <http://catalogohospitalar.com.br/exaustor-a-prova-de-luz.html>. Acesso em 14/08/2014.
- [4] Catálogo Hospitalar "Mesa auxiliar em epóxi com varanda e rodízios". Disponível em <http://catalogohospitalar.com.br/mesa-auxiliar-em-epoxi-com-varanda-e-rodizios.html> . Acesso em 14/08/2014.
- [5] Miranda, E. A.. "Acessórios para Radiologia Pediátrica do Hospital de Clínicas de Curitiba". 2006. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em radiologia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- [6] Ruffini, V. "Avaliação por FTIR dos danos causado por radiação gama em E.V.A". Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Tecnolgia em Radiologia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.
- [7] Vilar, W. "Química e Tecnologia dos Poliuretanos". Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.
- [8] Toraason, M., et al. "DNA damage in leukocytes of workers occupationally exposed to 1-bromopropane." Elsevier, B.V. - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 31 de Agosto de 2005. p: 14.
- [9] Iwakiri, S. "Painéis de madeira reconstituída". Editora FUPEF. Curitiba, 2005.
- [10] ANVISA. "Resolução nº 480." 23 de Setembro de 1999.
- [11] Brasil. Decreto n. 5.452, de 1º de maio de 1943. Aprova a consolidação das Leis do Trabalho.
- [12] Gioda, A., Aquino Neto, F. R. "Poluição Química Relacionada ao Ar de Interiores no Brasil." Química Nova na Escola, 2003. p: 359-365.
- [13] Fuente, A., McPherson, B. "Organic solvents and hearing loss: The challenge for audiology." International Journal of Audiology, 2006. p: 367-381.

- [14] Rodrigues, D. G., Tresmondi, A. C. C. L., Albuquerque, E. L., e Tomaz, E. "Avaliação das Concentrações de Compostos Orgânicos Voláteis no município de Espírito Santo do Pinhal - SP através de Amostragem Passiva - Parte 1." Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, 2007. p: 38-51.
- [15] Nakai, N., et al. "Oxidative DNA Damage Induced by Toluene is Involved in its Male Reproductive Toxicity." Free Radical Research, 2003. p: 69-76.
- [16] Brauch, H., Weirich, G., Klein, B., Rabstein, S., Bolt, H. M., e Brüning, T. "VHL mutations in renal cell cancer: does occupational exposure to trichloroethylene make a difference?" Elsevier - Toxicology Letters, 2004. p: 301-310.
- [17] Pizzi, A. "Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues." J. Adhesion Science and Technology, 20, 2006. No. 8, p: 829–846.
- [18] Petrovic, Z. S., et al. "Thermosettings resins from vegetable oils." Annual Technical Conference, 57. New York, 1999. CD-ROM.
- [19] Cangemi, J. M., Santos, A. M., e Claro Neto, S. "A Revolução Verde da Mamona." Química Nova na Escola, 2010. p: 3-7.
- [20] Sree Kumar, P.A., Thomas, S.P., Saiter, J.M., Joseph, K.; Unnikrishnan, G., Thomas, S. "Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding". Composite - Part A., 2009. 40, p: 1777.
- [21] John, M.J., Francis, B., Varughese, K.T., Thomas, S. "Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites". Composites: Part A 9, 2008. p:352–363.
- [22] La Mantia, F.P., Morreale, M. "Green composites: A brief review" Composites: Part A 42, 2011. p: 579–588
- [23] Amico, S.C.; Sydenstricker, T.H.D.; Silva, P.S.C.P. – Metals, Materials and Processes 17, 2005. p: 233.
- [24] Li, X.; Tabil, L.G.; Panigrahi, S. "Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review". Journal of Polymers and the Environment, 15, 2007. p: 25.
- [25] Moad, C. L.; Winzor, D. J. "Quantitative characterization of radiation degradation in polymers by evaluation of scission and cross linking yields". Progress in Polymer Science, 23, 1998. p: 759-813.

- [26] Bik, J.; Gluszewski, W.; Rzymiski, W. M.; Zagórski, Z. P., "EB radiation cross linking of elastomers". *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 2003. p:421-423.
- [27] Charlesby, A., "Atomic radiation and polymer". Pergamom Press, London, 1960.
- [28] Motta, L. A. C. Sikunas, N.; Rodolfo Junior, A., "Durabilidade de polímeros". Trabalho apresentado à disciplina Princípios da ciência dos materiais aplicados aos materiais de construção civil, do departamento de construção civil da Escola Politécnica, USP, 2002.
- [29] ASTM D3878: standard terminology of high modulus reinforcing fibers and their composites. Philadelphia 1996.
- [30] Mano, E., "Polímeros como Materiais de Engenharia". São Paulo: Edgar Blucher, 1991.
- [31] Silva, R. V. "Compósito de resina poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras vegetais". Tese de Doutorado, São Carlos: Interunidades USP, 2003.
- [32] Callister, W. D. "Materials Science and Engineering: An Introduction" – 7th Ed, John Wiley and Sons Ltd, 2007.
- [33] Monteiro, S.N., D'Almeida, J.R.M. "Ensaio de Pullout em Fibras Lignocelulósicas – Uma Metodologia de Análise". *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, 2006. p: 189 – 196.
- [34] Monteiro, S.N., et al. "Ensaio de pullout para avaliar o tamanho crítico de fibras naturais". Congresso da ABM 60, Belo Horizonte: ABM, 2005.
- [35] Monteiro, S.N., Terrones, L.A.H, Carvalho., E. A., D'Almeida, J.R.M., "Efeito da Interface Fibra/Matriz Sobre a Resistência de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Coco" *Revista Matéria*, v. 11, n. 4, 2006. p: 395 – 402.
- [36] Santafé Jr. et al. "Ensaio de pullout para avaliar o tamanho crítico de fibras de coco embutidas em matriz poliéster". Congresso ABM 67, São Paulo: ABM. ISSN 1516-392X, 2012
- [37] Lopes, L. "Evolução dos Materiais Poliméricos." Rio de Janeiro: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ, 2007.
- [38] Lima, José Eduardo Salgueiro. "Estudo e Desenvolvimento de Argamassa Elastomérica com Base Uretânica". Dissertação de Mestrado, São José dos Campos, SP: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2001.

- [39] Plepis, A. M. G. "Caracterização térmica e viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas do óleo de mamona". Tese de doutorado, São Carlos: Instituto de Química de São Carlos – USP, 1992.
- [40] Luo, N. et al., "Natural Oil Polyol of High Reactivity for Rigid Polyurethanes". BioBased Technologies®, LLC 1315 N 13th Street Rogers, AR 72756, 2008.
- [41] Azevedo, E. C. "Síntese e Caracterização de Compósito Piezoelétrico Polímero Cerâmica 0-3". Dissertação de Mestrado, São Carlos, SP: 1999.
- [42] Claro Neto, S. "Caracterização físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos". Tese de Doutorado, São Carlos: Instituto de Química de São Carlos – USP, 1997.
- [43] Azevedo, E. C. "Efeito da Radiação nas Propriedades Mecânicas do Adesivo de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona." Curitiba: Tese de Doutorado, 2009.
- [44] Marques, B. R., Martins, L. J. R. "Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona: de Meio Ambiente a Biocompatibilidade." Lins, SP, 2009.
- [45] Cangemi, J. M., S. Claro Neto, e A. M. Santos. "Biodegradation: An alternative for minimizing the impacts from plastic residues." Química Nova na Escola, 2006: v. 22, p: 17-21.
- [46] Ferreira, P., e Pereira, R. "Modification of the Biopolymer Castor Oil with free isocyanate groups to be applied as bioadhesive". International Journal of Biological Macromolecules, 40 (2), 30 de Janeiro de 2007. p:144-52.
- [47] Rodrigues, J., Pagliuso, M. R., Ferreira, O. P., e Claro Neto, S. "Aproveitamento da borracha de pneus inservíveis na produção de componentes para construção." Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, 2004.
- [48] Dias, F. M., e Lahr, F. A. R. "A Utilização da Resina Poliuretano a Base de Mamona como Alternativa na Manufatura de Painéis de Partículas de Madeira." CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004.
- [49] Imai, E. M., Nii, P. M., "Fibras Naturais e sua Aplicação na Arquitetura". Trabalho de Conclusão de Curso, FAU – USP, 2009.
- [50] Beckwith, S.W. "Natural fiber reinforcement materials: lower cost technology for composites applications". Compos. Fab., Nov/Dec, 2003. p:12–16.

- [51] Rong, M. Z. et al., "Effect of fibre pre-treatment on the impact fracture toughness of sisal fiber reinforced polymer composites". Asian-Australian Conference on Composite Materials, Osaka, 1998.
- [52] Fengel, D., Wegener, G., "Wood: chemistry ultrastructure reactions". Berlin: Walter de Gruyter, 1989.
- [53] Dicker, M. P. M., Duckworth, P. F., Baker, A. B., Francois, G., Hazzard, M. K., Weaver, P. M. "Green composites: A review of material attributes and complementary applications". Composites: Part A 56, 2014, 280–289.
- [54] Faruk, O., Bledzki A. K., Fink, HP, Sain, M. "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010". Progress in Polymer Science 37, 2012. p:1552-1596.
- [55] Mohanty A. K., Misra M, Hinrichsen G. "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview". Macromolecular Materials and Engineering, 2000; 276/277(1). p:1–24.
- [56] Dittenber , D.B., GangaRao, H.V.S. "Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure". Composites: Part A 43, 2012. p: 1419–1429
- [57] Silva et al. "Aplicação de Fibra de Coco em Matrizes Cimentícias". Rev. Elet em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental (e-ISSN: 2236-1170) v(8), nº 8, p. 1555-1561, SET-DEZ, 2012.
- [58] Ferreira, M. R. S. "Estudo de painéis sanduíches de poliéster reforçado com fibras vegetais para aplicação como forro". 119 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- [59] Lemos, A. L.; Martins, R. M. "Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos à base de poli(ácido láctico) e fibras naturais". Polímeros, 2014, vol. 24, n. 2. p: 190-197.
- [60] Moura, A. S. "Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas e Térmicas entre os Compósitos de PHB (polihidroxibutirato) Reforçados com Casca de Arroz ou Fibra de Coco". Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais, Publicação 011A/2014, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, DF, nº.p 90, 2014
- [61] Grott, S. C. et al. "Produção e caracterização de compósitos de biomassa lignocelulósica em matriz polimérica". Universidade de Blumenau, Blumenau, 2013.

- [62] Albiero, D., Daher, S., Monteiro, L. A. e Canafistula, F. J. F. "Turbina eólica para agricultura familiar do semiárido com inovações tecnológicas para baixas velocidades de vento". *Revista Ciência Agronômica* [online]. 2014, vol.45, n.1, pp. 186-196.
- [63] Borsoi, C. et al. "Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço". *Polímeros*, 2011, vol. 21, nº 4, p: 271-279.
- [64] Martin, A. R. et al. "Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2009, vol. 19, nº 1, p: 40-46.
- [65] Levy Neto, F.; Pardini, L. C. *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.
- [66] Mattoso, L.H. C., Ferreira, F. C., Curvelo, A. A. S., "Sisal Fiber: morphology and applications in polymer composites". In: *International Symposium on Lignocellulosics-Plastics Composites*, 1997, São Paulo: USP, UNESP. p. 241-266.
- [67] Li Y., Mai Y. W., Ye L. "Sisal fibre and its composites: a review of recent developments". *Composites Science and Technology*, 2000; 60(11) p:2037–55.
- [68] Milanese, A. et al. "Flexural Behavior of Sisal/Castor Oil-based Polyurethane and Sisal/Phenolic Composites". *Materials Research*. 2012; 15(2) p: 191-197.
- [69] Soto, I. I.; Ramalho, M. A. e Izquierdo, O. S.. "Post-cracking behavior of blocks, prisms, and small concrete walls reinforced with plant fiber". *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais* [online]. 2013, vol.6, n.4, pp. 598-612.
- [70] Spinacé, M. A. S. et al. "Polioléfinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal x curauá". *Polímeros* [online]. 2011, vol.21, n.3, pp. 168-174. ISSN 0104-1428.
- [71] Rosário, F. et al. "Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado". *Polímeros* [online]. 2011, vol.21, n.2, pp. 90-97.
- [72] Santos et al. "Processing and Thermal Properties of Composites Based on Recycled PET, Sisal Fibers, and Renewable Plasticizers". *Journal of Applied Polymer Science* 2014,

- [73] Ramesh, M. et al "Comparative Evaluation on Properties of Hybrid Glass Fiber- Sisal/Jute Reinforced Epoxy Composites " *Procedia Engineering*, 2013, 51. p: 745 – 750.
- [74] Ramesh, M. et al. "Mechanical property evaluation of sisal–jute–glass fiber reinforced polyester composites" *Composites: Part B* 48, 2013. p: 1–9.
- [75] Zini, E., Scandola, M., "Green composites: An overview" *Polymer Composites*, 2011, 32. p:1905–1915.
- [76] Bledzki A. K., Reihmane, S., e Gassan, J. "Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites" *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 1329, 1996.
- [77] Bledzki, A. K. e Gassan, J. "Composites reinforced with cellulose based fibres" *Progress in Polymer Science*, 24, 221, 1999.
- [78] Arbelaiz, A., Fernandez, B., Ramos, J. A., e Mondragon, I., "Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of treatments" *Thermochimica Acta* 440, 111, 2006.
- [79] Belgacem, M. N. e Gandini, A., "The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials" *Composite Interfaces*, 12, 41, 2005.
- [80] George, J., Sreekala, M. S., and Thomas, S., "A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites" *Polymer Engineering & Science*, 41, 1471, 2001.
- [81] Kalia, S., Kaith, B. S., e Kaur, I., "Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review" *Polymer Engineering & Science*, 49, 1253, 2009.
- [82] Maldas, D., Kokta, B. V., Raj, R. G., e Daneault, C. "Improvement of the mechanical properties of sawdust wood fibre—polystyrene composites by chemical treatment" *Polymer*, 29, 1255, 1988.
- [83] Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., e Licciardello, A. "Surface chemical modification of natural cellulose fibers" *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 38, 2002.
- [84] Baiardo, M., Zini, E., e Scandola, M. "Flax fibre–polyester composites" *Composite Part A: Applied Science and Manufacture*, 35, 703, 2004.

- [85] Frisoni, G., Baiardo, M., Scandola, M., Lednicka, D., Cnockaert, M. C., Mergaert, J., e Swings, J. "Natural Cellulose Fibers: Heterogeneous Acetylation Kinetics and Biodegradation Behavior" *Biomacromolecules*, 2, 476, 2001.
- [86] Zini, E., Scandola, M., e Gatenholm, P. "Heterogeneous Acylation of Flax Fibers. Reaction Kinetics and Surface Properties" *Biomacromolecules*, 4, 821, 2003.
- [87] Zini, E., Baiardo, M., e Scandola, M. "Biodegradable Polyesters Reinforced with Surface-Modified Vegetable Fibers" *Macromolecular Bioscience*, 4, 286, 2004.
- [88] Zini, E., Focarete, M. L., Noda, I., e Scandola, M. "Bio-composite of bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) reinforced with vegetable fibers" *Composite Science and Technology*, 67, 2085, 2007.
- [89] Joseph, K., Thomas, S., e Pavithran, C. "Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites" *Polymer*, 37, 5139, 1996.
- [90] Belgacem, N. M., Bataille, P., e Sapiuha, S. "Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites" *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 379, 1994.
- [91] Li, Z. F. e Netravali, A. N. "Surface modification of UHSPE fibers through allylamine plasma deposition. II. Effect on fiber and fiber/epoxy interface" *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 333, 1992.
- [92] Gassan, J. e Gutowski, V. S. "Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites" *Composites Science and Technology*, 60, 2857, 2000.
- [93] Wu, C. S. "Renewable resource-based composites of recycled natural fibers and maleated polylactide bioplastic: Characterization and biodegradability" *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1076, 2009.
- [94] Karnani, R., Krishnan, M., e Narayan, R. "Biofiber-reinforced polypropylene composites" *Polymer Engineering & Science*, 37, 476, 1997.
- [95] Saliba, E. O. S., Rodriguez, N. M., Morais, S. A. L. de and Pilo-Veloso, D. "Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química". *Cienc. Rural* [online]. 2001, vol.31, n.5, pp. 917-928.

- [96] Varghese, S., Kuriakose, B., Thomas, S., "Short sisal fibre reinforced natural rubber composites: high-energy radiation, thermal and ozone degradation ". *Polymer Degradation and Stability* 44, 1994, p: 55-61.
- [97] Schnabel, W. "Polymer Degradation – Principles and Practical Applications". Munich: Hanser International, 1981.
- [98] Bazani, D. L. M. "Caracterização de polímeros semicondutores para uso em sensores de radiação gama". Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.
- [99] Blaga, A., "Deterioration mechanisms in weathering of plastics materials". Separata de Sereda, P. J.; Litvan, G. G., ASTM STP 691, 1980.
- [100] Azevedo, E. C; Nascimento, E. M.; Chierice, G. O.; Claro Neto, S., Lepienski, C. M. "UV and Gamma Irradiation Effects on Surface Properties of Polyurethane Derivate from Castor Oil". *Revista Polímeros*, São Carlos, 2013.
- [101] Antunes, J. A. "Estudo da espuma de PU derivada do óleo de mamona para uso em acessórios de posicionamento na radiologia pediátrica". Trabalho de Conclusão de Curso de Tecnologia em Radiologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [102] Ferrazza et al. "Caracterização mecânica em flexão de compósito de poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado com sisal após a radiação gama e ultravioleta". Relatório de Iniciação Científica, SICITE, UTFPR, 2012.
- [103] Ferrante et al. "Construção de equipamento para medição do ângulo de contato de superfícies". 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), Florianópolis, 2013.
- [104] Fontanella, C. A., Oliveira, A. P. N. de e Hotza, D. "Recobrimentos poliméricos hidrofóbicos sobre isoladores elétricos de porcelana". *Matéria* (Rio J.) [online]. 2008, vol.13, n.4, pp. 624-635.
- [105] Amaral-Labat, G. A., Pizzi, A., Gonçalves, A. R., Celzard, A., Rigolet, S., e Rocha, G. J. M. "Environment-Friendly Soy Flour-Based Resins Without Formaldehyde." *Journal of Applied Polymer Science*, 2008: Vol. 108, 624–632.
- [106] Marchetto, O., e G. V. Rodrigues. "Apostila da Disciplina de Caracterização de Materiais III - Análises Térmicas." Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- [107] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. "Princípios de análise instrumental." 6ªed, Porto Alegre: Bookmam, 2009.

- [108] Zimmermann, M. V. G. et al. "Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem agente de expansão." *Polímeros*, 2014, vol. 24, n. 1, p. 58-64.
- [109] Lopes, F. F. M. et al. "Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal". *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2010, v.14, n.7, p.783–788.
- [110] Mochnacz, S., "Preparação e caracterização de fibras de sisal (Agave sisalana) para utilização em compósitos poliméricos". Dissertação de Mestrado, UFPR Curitiba, 2003
- [111] Lepiński, C. M., A. Mikowski, E. A. Azevedo, P. Soares, C. E. Foerster, e N. K. Kuromoto. "Caracterização mecânica de filmes finos e superfícies modificadas em nanoescala usando indentação instrumentada - Fatores limites para aplicação da técnica." Congresso SAM/CONAMET 2007. San Nicolás, 2007.
- [112] Oliver, W. C., e Pharr, G. M. "Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement sensing Indentation Experiments" *Journal Material Research*, 7(6), 1992: 1564-1580.
- [113] Tambani, V., Vasco, M. "Avaliação da adesividade de poliuretana derivada de óleo de mamona em superfície metálica por indentação instrumentada". 2012. 78 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Graduação em Engenharia Industrial Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.
- [114] Tavares, C. J. M. "Produção e Caracterização de Revestimentos Nanoestruturados em Multicamadas de TiAlN/Mo". Tese de Doutorado, Braga, Portugal: Universidade do Minho, 2002.
- [115] ASTM D790-03: standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. Philadelphia. Online.
- [116] ASTM D256-96a: standard test method for determining the pendulum impact resistance of notched specimens of plastics. Philadelphia. Online.
- [117] CIMM "Teste Izod". Disponível em http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6583-teste-izod. Acesso em 08/09/2014.

- [118] Campos, A. et al. "Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal". *Polímeros*, 2011, vol. 21, nº 3, p. 217-222.
- [119] Araujo, L. C. R., "Caracterização Química, Térmica e Mecânica de Poliuretanas Elastoméricas baseadas em materiais Oleoquímicos". Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos – USP, 1993.
- [120] Di Franco, C. R., Cyras, V. P., Busalmen, J. P., Ruseckaite, R. A. e Vásquez, A. "Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre" *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86, p.95.
- [121] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H. e Zheng, C. "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis" *Fuel*, 86, p.1781, 2007.
- [122] Iozzi, M. A. et al. "Estudo da influência de tratamentos químicos da fibra de sisal nas propriedades de compósitos com borracha nitrílica". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2010, vol. 20, nº 1, p. 25-32.
- [123] Rosário, F. et al. "Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado". *Polímeros*, 2011, vol. 21, nº 2, p. 90-97.
- [124] Martinez, J.M.M., "Adhesión y Unións Adhesivas", Universidad de Alicante, Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Alicante, España, 1998.
- [125] Rabocai, T., "Interface Líquido-Sólido", *Físico-Química de Superfícies – PRDCT – Washington, D.C.*, p.47-52, 1979.
- [126] Van Oss, C.J., Giese, R.F. "Hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals". *Clays and Clay Minerals*, v. 43, n. 4, pp. 474-477, 1995.
- [127] Santos, S.F., "Análise de filmes poliméricos densos de ACC/PHANMCL por técnicas de DSC, DMA, XPS, ângulo de contato e AFM", Dissertação de M.Sc. em Física, PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [128] Valcarce, M.B., Busalmen, J.P., Sanchez, S.R., "The influence of the surface condition on the adhesion of *Pseudomonas fluorescens* (ATCC 17552) to copper and aluminium brass", *International Journal of Biodeterioration & Biodegradation*, 2002, v. 50, n. 1, pp. 61-66.
- [129] D'Almeida, A. L. F. S., Calado, V., Barreto, D. W., e D'Almeida, J. R. M. "Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*)". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2005, v.15, n.001, p.59-62.

- [130] Lu, X., Zhang, M. Q., Rong, M. Z., Shi, G., e Yang, G. C. "Self-reinforced melt processable composites of sisal". *Composites Science and Technology*, 2003, v.63, p.177-186.
- [131] Khalil H. P. S. A., Ismail H., Rozman H. D. e Ahmad M. N. "The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices". *European Polymer Journal*, 2001, v.37, p.1037-1045.
- [132] Favaro, J. H. B., "Caracterização química e mecânica de um adesivo poliuretano para utilização em metais", PPG Química, dissertação de mestrado, USP-SC, 2004.
- [133] Skiens, W. E. "Sterilizing radiation effects on selected polymers". *Radiation Physics and Chemistry*, 1980, 15, 47-54.
- [134] Zhao, X. et al. "Mechanical properties of sisal fiber reinforced high density polyethylene composites: Effect of fiber content, interfacial compatibilization, and manufacturing process" *Composites: Part A*, 2014, 65, 169–174.
- [135] Fischer-Cripps, A. C., "A simple phenomenological approach to nanoindentation". *Materials Science Engineering A*, 2004, 385, 74-82.
- [136] Naglis, M. M. M., Almeida, J. R. M. "Avaliação dos modos de falha sob impacto de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jan/mar 1998, vol. 8, p.54-98.

**APENDICE A – CURVAS TG / DTG DAS FIBRAS E TECIDO DE SISAL,
POLIURETANA E COMPÓSITOS ANTES E APÓS IRRADIAÇÃO.**

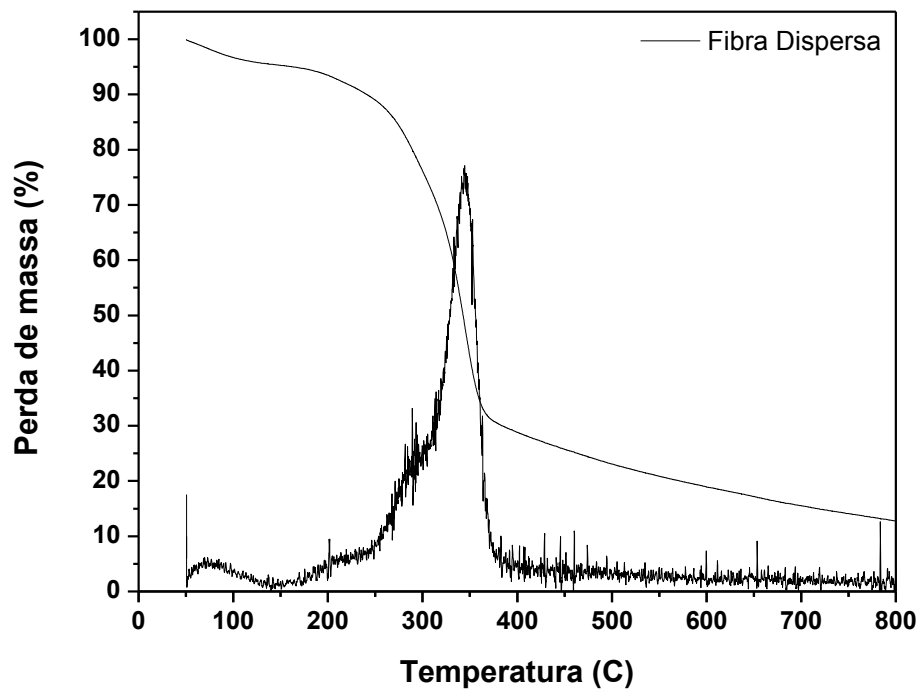


Figura 1 - Curva TG/DTG da amostra das fibras dispersas sem irradiação

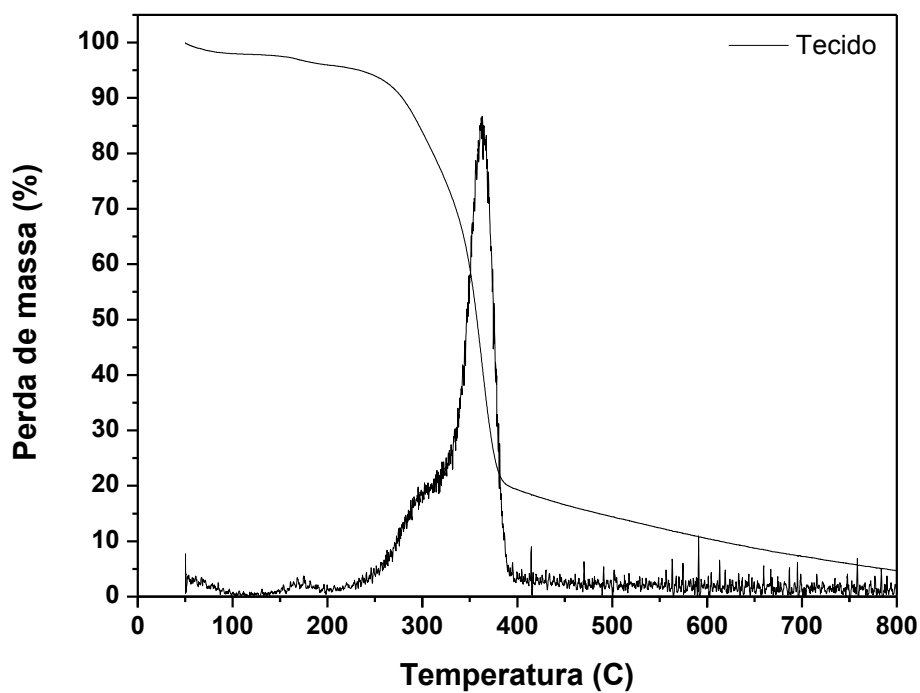


Figura 2 - Curva TG/DTG da amostra de tecido de sisal sem irradiação

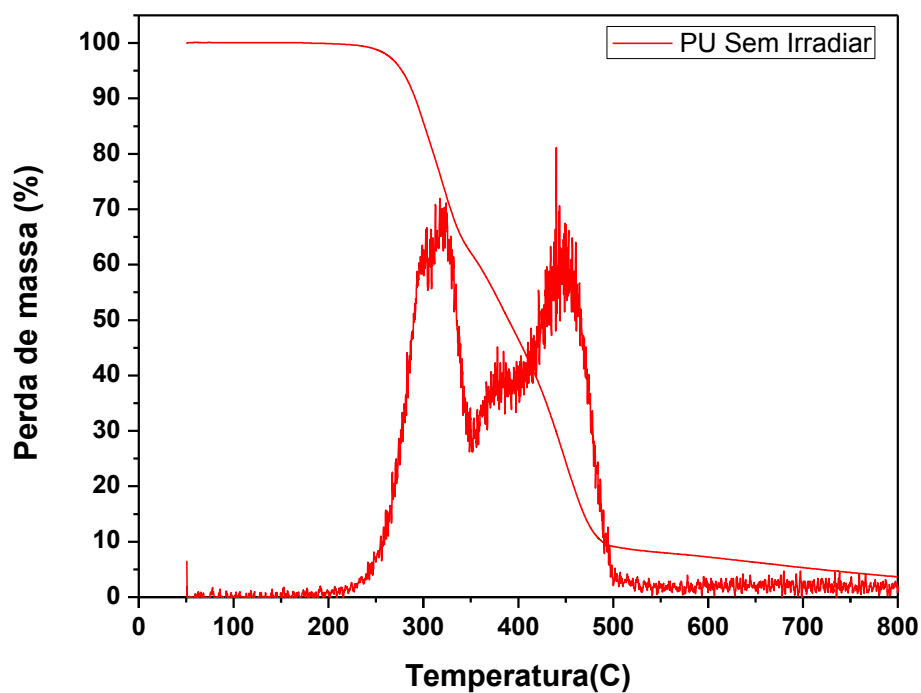


Figura 3 - Curva TG/DTG da amostra de poliuretana derivada do óleo de mamona sem irradiação

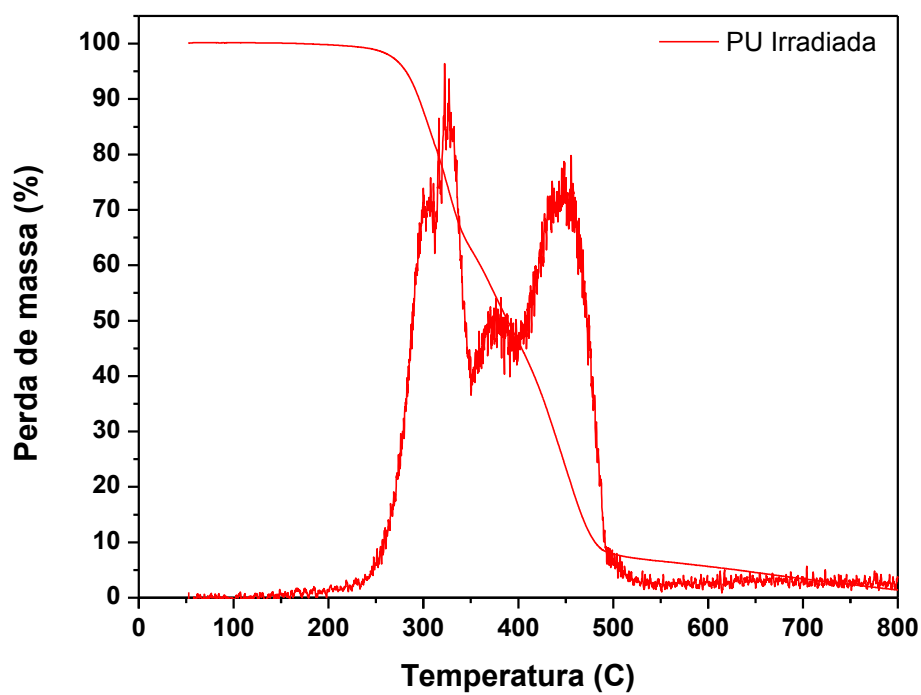


Figura 4 - Curva TG/DTG da amostra de poliuretana derivada do óleo de mamona após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy

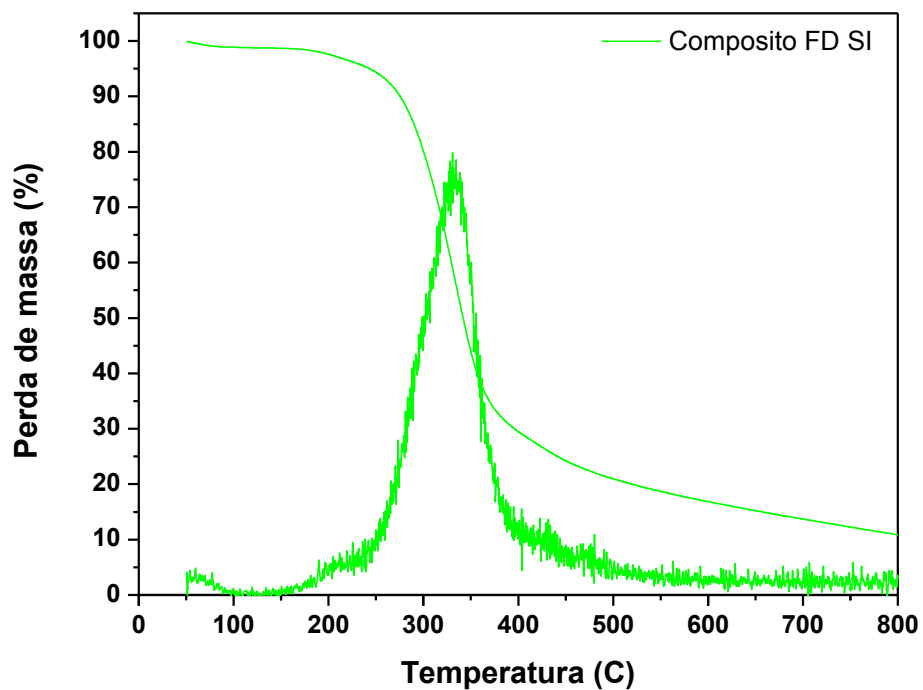


Figura 5 - Curva TG/DTG da amostra de compósito de fibra dispersa sem irradiação

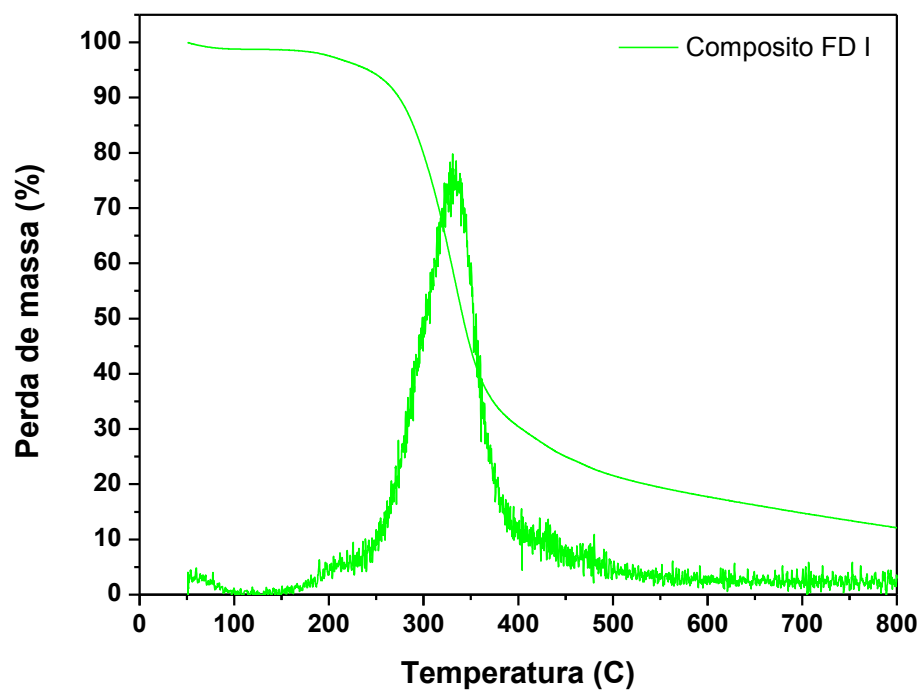


Figura 6 - Curva TG/DTG da amostra de compósito de fibra dispersa após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy

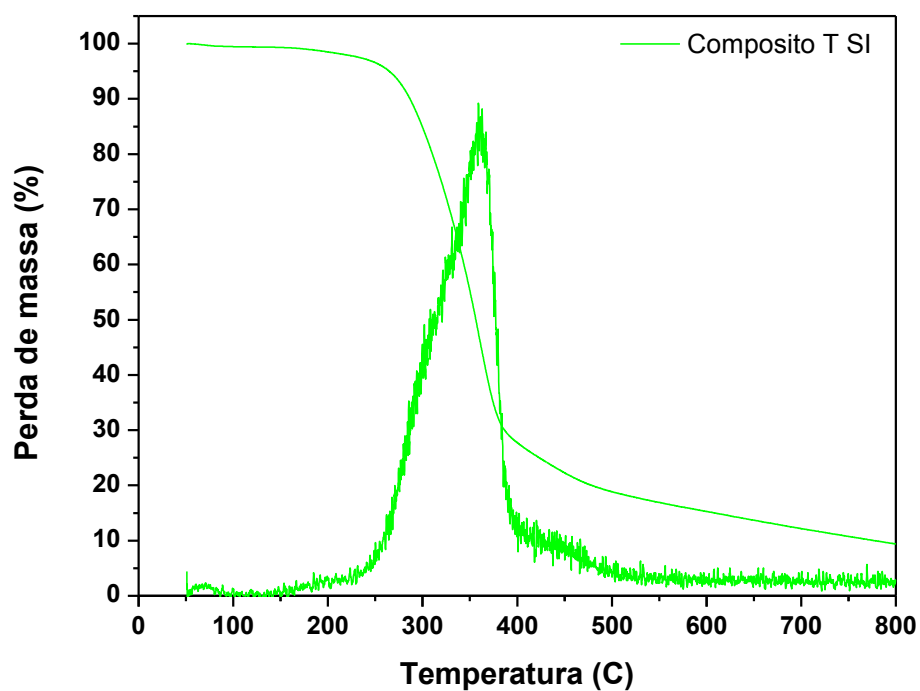


Figura 7 - Curva TG/DTG da amostra de compósito de tecido sem irradiação

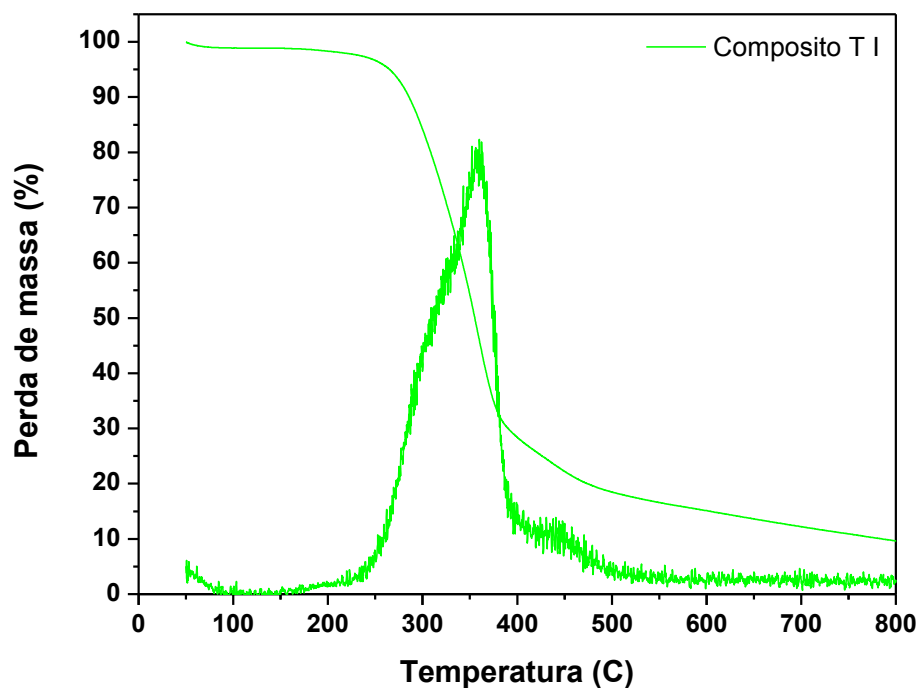


Figura 8 - Curva TG/DTG da amostra de compósito de tecido de sisal após incidência de radiação gama, dose de 25 kGy