

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

CAROLINE RODRIGUES PEREIRA DE PAULA

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO DE ÓLEO
VEGETAL COM MADEIRA DE *Pinus taeda* E FIBRAS DE
*Agave sisalana***

DISSERTAÇÃO

**CURITIBA
2017**

CAROLINE RODRIGUES PEREIRA DE PAULA

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO DE ÓLEO
VEGETAL COM MADEIRA DE *Pinus taeda* E FIBRAS DE
*Agave sisalana***

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elaine Azevedo
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Rosilani Trianoski

CURITIBA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

- P324c
2017
- Paula, Caroline Rodrigues Pereira de
Caracterização de compósitos de poliuretano de óleo vegetal com madeira de Pinus taeda e fibras de Agave sisalana / Caroline Rodrigues Pereira de Paula. -- 2017.
91 f.: il. color.; 30 cm.
- Texto em Português com resumo em Inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2017.
Bibliografia: f. 78-88.
1. Resíduos vegetais -- Reaproveitamento. 2. Sisal (Fibra). 3. Indústria madeireira -- Eliminação de resíduos. 4. Pinus taeda. 5. Recursos naturais renováveis. 6. Engenharia mecânica -- Dissertações. I. Azevedo, Elaine Cristina de, orient. II. Trianoski, Rosilani, co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná -- Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: 23. ed. -- 620.1

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº308

A Dissertação de Mestrado intitulada: **Caracterização de compósitos de poliuretano de óleo vegetal com madeira de *Pinus taeda* e fibras de *Agave sisalana***, defendida em sessão pública pela Candidata **Caroline Rodrigues Pereira de Paula**, no dia 27 de outubro de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof.Dr. Eduardo Mauro do Nascimento- UTFPR

Prof.Dr.Mario Tommasiello Filho–ESALQ/USP

Prof. Dr. Ugo Leandro Belini - UTFPR

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

Curitiba, ____ de _____ de 20__.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

DEDICATÓRIA

Aos meus grandes amores: Meus pais, Rose e Sidnei; minha irmã, Eduarda, e meu marido, Caio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e sabedoria para conduzir o mestrado.

À minha orientadora, Profa. Dra. Elaine Azevedo, e coorientadora, Profa. Dra. Rosilani Trianoski, por toda atenção, 'puxões de orelha' e apoio ao trabalho.

À minha família, pelo apoio e incentivo a seguir sempre em frente.

Ao meu esposo, pelo incentivo, paciência e companheirismo de sempre.

A todos os alunos do Laboratório de Polímeros e Compósitos da UTFPR, em especial à Giuliana Protzek, por sempre estar disposta a me auxiliar, por todas as conversas jogadas fora, trocas de ideias e sugestões.

Aos professores da DAMEC envolvidos no trabalho.

Ao Prof. Dr. Ugo Belini, pelas dicas, e ao Técnico Alessandro, do DADIN, pela produção da fôrma que foi essencial para esse trabalho.

A todos os alunos do PPGEM que, de alguma forma, contribuíram para o andamento do mestrado.

A todos do PPGEM, em especial à secretária Roberta Caroline Raucher do Canto, por sempre estar presente e motivada para resolver os problemas ocorridos e atender às solicitações que lhe eram feitas.

A todos do Laboratório de Dendrocronologia – ESALQ/USP/Piracicaba e a todos do Constrambi USP/Pirassununga por me receberem e contribuírem com meu trabalho.

À Indústria Kehl, por prontamente atender às minhas necessidades.

A Braspine, por fornecer a madeira utilizada no trabalho.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – UTFPR, em especial ao técnico Alexandre José Gonçalves, pelas manhãs e tardes disponibilizadas para realização de análises.

A todos os técnicos, alunos e professores da Engenharia Florestal – UFPR, por estarem sempre disponíveis a me auxiliar e encontrar solução quando necessário, em especial aos alunos Renan Raia, Thiago Souza da Rosa e Vinícius Rosa Schweitzer, ao Sr. Ademir e ao Prof. Dr. Umberto Klock.

À Capes, CNPq e Fundação Araucária pelo auxílio financeiro necessário para o desenvolvimento do trabalho.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a efetivação desse trabalho.

“Ficar no possível é repousar no óbvio”

Mário Sérgio Cortella

RESUMO

PAULA, Caroline Rodrigues Pereira de. **Caracterização de compósitos de poliuretano de óleo vegetal com madeira de *Pinus taeda* e fibras de *Agave sisalana***, 2017. 91p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

Materiais poliméricos derivados de petróleo podem causar danos ao meio ambiente e à saúde, pois são derivados de fontes não renováveis e possuem solventes. A espuma de poliuretano derivado de óleo de mamona é biodegradável, proveniente de matéria-prima renovável e não possui solvente na sua composição. A serragem de *Pinus taeda* é um dos principais resíduos do setor madeireiro. A fibra de sisal, *Agave sisalana*, é cultivada no Nordeste Brasileiro, e ambos podem ser usados na produção de compósitos. O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar compósitos de espuma poliuretano derivado de óleos vegetais com reforço de serragem de *Pinus taeda* e fibra curta de sisal disperso. Os compósitos foram produzidos com cinco diferentes proporções de reforço, sem tratamento nas fibras de sisal e nas partículas de *Pinus taeda*. Foram realizadas análises químicas dos reforços, os compósitos foram analisados por perfil de densidade, flexão em três pontos, absorção de água, inchamento em espessura, tração perpendicular, imagens de raios-X e de MEV; os dados foram analisados estatisticamente. A composição que apresentou maior resistência foi reproduzida por meio da utilização de serragem tratada em NaOH. O aumento da proporção sisal:serragem de *Pinus taeda* afetou negativamente a resistência mecânica e física dos compósitos devido à redução de ligações químicas entre o NCO do diisocianato, presente no poliuretano, e o OH livre presente na lignina. Houve, também, dificuldade de empacotamento e homogeneização dos componentes. Compósitos com 50% de espuma, 37,5% de serragem e 12,5% de sisal sem tratamento químico apresentaram resistência à tensão de flexão de 11,31 MPa, valores superiores aos encontrados para a mesma composição com tratamento na serragem. Os compósitos foram considerados adequados para uso artesanal e decorações.

Palavras-chave: Espuma de poliuretano, Serragem, Sisal, Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

PAULA, Caroline Rodrigues Pereira de. **Characterization of polyurethane composites of vegetable oil with *Pinus taeda* wood and *Agave sisalana* fibers.** 2017. 91p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

Polymeric materials derived from petroleum because damages to the environment and to human health, are derived from non-renewable sources and have solvents in its composition. The polyurethane foam derived from castor oil is a renewable feedstock material, biodegradable and has no solvent in its composition. The sawdust of *Pinus taeda* is a timber sector's main residue, the sisal fiber, *Agave sisalana*, is cultivated on northeast of Brazil, and both can be used in sustainable constructions. The objective of this research is to prepare and characterize composites of polyurethane foam derived from vegetable oil with sawdust reinforcement of *Pinus taeda* and short fiber of dispersed sisal. The composites were produced in five different proportions of reinforcement, without treatment in the fibers. It was made the reinforcement chemical analyzes, the composites were analyzed by density profile, bending test, water absorption, swelling in thickness, perpendicular traction, X - ray and SEM images. The results were analyzed statistically. The composite with greater resistance was reproduced with sawdust treated in NaOH. Composites with 50% foam, 37.5% sawdust and 12.5% sisal without chemical treatment presented 11.31 MPa as bending test result. This value was superior than the composite with sawdust treated with NaOH. The increase in sisal: *Pinus taeda* sawdust adversely affected the mechanical and physical strength of the composites due to the reduction of chemical bonds between the NCO of the diisocyanate present in the polyurethane and the free OH present in the lignin, as well as the difficulty of packaging and homogenization components. Composites with 50% foam, 37.5% sawdust and 12.5% sisal without chemical treatment showed resistance to bending stress of 11.31 MPa, values higher than those found for the same composition with sawdust treatment. The composites were considered suitable for handcrafted use and decorations.

Keywords: Polyurethane foam, Sawdust, Sisal, Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de classificação de compósitos.....	16
Figura 2 - Animal ingerindo plástico.....	18
Figura 3 - Formação do polímero fenol-formaldeído.....	23
Figura 4 - Formação do polímero ureia-formaldeído.....	25
Figura 5 - Formação da ligação uretano.....	25
Figura 6 - Reação de obtenção do pré-polímero de uretano por meio de um polioli e um diisocianato.....	26
Figura 7 - Formação do poliuretano a partir de pré-polímero e polioli.....	26
Figura 8 - Estruturas químicas dos diisocianatos. (a) TDI; (b) MDI.....	27
Figura 9 - Molécula do triglicerídeo do ácido ricinoleico.....	28
Figura 10 - Plantio de <i>Pinus taeda</i>	30
Figura 11 - Sisal. (a) Folhas; (b) Fibras da folha.....	32
Figura 12 - Micrografias de MEV de fibras de sisal. (a) e (b) Sem tratamento alcalino; (c) e (d) Com tratamento alcalino.....	34
Figura 13 - Representação esquemática do ensaio de flexão em três pontos.....	36
Figura 14 - Representação esquemática do ensaio de tração perpendicular.....	37
Figura 15 - Esquema representativo de técnica de ensaio radiográfico.....	38
Figura 16 - Fluxograma de atividades.....	39
Figura 17 - Formação do colchão. (a) Mistura dos componentes com batedeira; (b) Acomodação da mistura na forma; (c) Colchão após pré-prensagem com tampa da forma; (d) Colchão formado pronto para prensagem.....	42
Figura 18 - Compósitos prontos para serem cortados.....	43
Figura 19 - (a) Corpos de prova dispostos no porta-amostras; (b) Corpos de prova prontos para análise já colocados no equipamento.....	45
Figura 20 - Ensaio de flexão em três pontos.....	45
Figura 21 - Ensaio de absorção de água e inchamento em espessura. (a) Corpo de prova sendo pesado; (b) Medição de espessura em micrômetro; (c) Corpos de prova prontos para imersão em água.....	46
Figura 22 - Realização de ensaio de tração. (a) Corpo de prova em rompimento durante tração; (b) Corpo de prova rompido após ensaio.....	47
Figura 23 - Detalhe do posicionamento do corpo de prova para análise de raios X.....	48

Figura 24 - Micrografias de MEV de fibras de sisal. (a) Sisal cortado e medido; (b) Ponta do sisal.....	51
Figura 25 - Micrografias de MEV de serragem de <i>Pinus taeda</i> . (a) Serragem em ampliação de 45x; (b) Estrutura anatômica da serragem.....	52
Figura 26 - Curvas de densidade em função da espessura e imagens de raios-X. (a) 1 – 50% de serragem e 0% de sisal; (b) 2 – 37,5% de serragem e 12,5% de sisal; (c) 3 – 25% de serragem e 25% de sisal; (d) 4 – 12,5% de serragem e 37,5% de sisal; (e) 5 – 0% de serragem e 50% de sisal.....	56
Figura 27 - Gráfico de absorção de água após 2 e 24h de imersão.....	58
Figura 28 - Gráfico de inchamento em espessura após 2 e 24h de imersão.....	60
Figura 29 - Micrografias da composição 1. (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24h de imersão.....	65
Figura 30 - Micrografias da composição 2 (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24h de imersão.....	66
Figura 31 - Micrografias da composição 3 (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24h de imersão.....	67
Figura 32 - Micrografias da composição 4 (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24h de imersão.....	68
Figura 33 - Micrografias da composição 5 (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24h de imersão.....	69
Figura 34 - Curvas de densidade em função da espessura e imagens de raios-X dos compósitos com 37,5% de serragem e 12,5% de sisal. (a) Sem tratamento químico; (b) Com tratamento químico em NaOH.....	72
Figura 35 - Gráficos comparativos das composições 2 e 6 - sem e com serragem tratada em NaOH (a) Absorção de água; (b) Inchamento em espessura.....	73
Figura 36 - Micrografias da composição 6. (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24h de imersão.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeitos do formaldeído após exposições de curta duração.....	20
Tabela 2 - Compostos Orgânicos Voláteis e seus efeitos à saúde.....	20
Tabela 3 - Classificação de emissão de formaldeído em painéis de madeira reconstituída no Brasil, Comunidade Europeia (CE) e Japão.....	22
Tabela 4 - Análises químicas e suas respectivas normas.....	40
Tabela 5 - Percentuais em peso dos materiais das diferentes composições.....	41
Tabela 6 - Quantidade de corpos de prova por amostra e por composição para cada ensaio realizado.....	44
Tabela 7 - Características da reação entre pré-polímero e polioliol para formação da espuma.....	50
Tabela 8 - Resultados médios das análises químicas dos reforços.....	53
Tabela 9 - Valores médios de massa específica das diferentes composições, sisal e serragem de <i>Pinus taeda</i>	55
Tabela 10 - Valores médios de tensão máxima, módulo de elasticidade, desvio-padrão e teste de Tukey das diferentes composições.....	61
Tabela 11 - Resultados médios obtidos no ensaio de tração perpendicular, desvio-padrão e teste de Tukey HDS.....	63
Tabela 12 - Valores médios de densidade, desvio-padrão e teste de Tukey das composições com 37,5% de serragem com e sem tratamento em NaOH.....	71
Tabela 13 - Valores médios de tensão máxima, módulo de elasticidade (E), desvio-padrão e teste de Tukey de compósito com 37,5% de serragem e 12,5% de sisal com e sem tratamento químico em NaOH.....	74
Tabela 14 - Resultados médios obtidos no ensaio de tração perpendicular, desvio-padrão e teste de Tukey HDS para compósitos de 37,5% de serragem com e sem tratamento em NaOH.....	75

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

C₂H₅OH - Etanol

C₂H₅OH - C₆H₆OH – Etanol-Toleno

CO₂ - Dióxido de Carbono

COV - Composto Orgânico Volátil

EGP - Edge Glued Panel

EN - European standard

H₂O - Água

H₂SO₄ - Ácido Sulfúrico

LVL - Laminated Veneer Lumber

MDF - Medium Density Fiberboard

MDI - Difenilmetano Diisocianato

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

NaOH - Hidróxido de Sódio

OSB - Oriented Strand Board

PE - Polietileno

PET - Polietileno Tereftalato

PP - Polipropileno

PU - Poliuretano

PPBV - Parte por Bilhão por Volume

QAI - Qualidade do Ar de Interiores

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry

TDI - Tolueno Diisocianato

UF - Ureia-formaldeído

UFPR - Universidade Federal do Paraná

UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1	Compósitos	16
2.2	Matriz polimérica	17
2.2.1	<i>Efeitos nocivos dos Compostos Orgânicos Voláteis</i>	19
2.2.2	<i>Polímeros utilizados na fabricação de compósitos</i>	23
2.2.2.1	Resinas fenólicas	23
2.2.2.2	Resinas ureicas	24
2.2.2.3	Poliuretanos	25
2.2.3	<i>Espuma rígida de poliuretano derivado de óleos vegetais</i>	27
2.3	Reforço vegetal	29
2.3.1	<i>Pinus taeda</i>	30
2.3.2	<i>Agave sisalana</i>	31
2.4	Efeito do tratamento alcalino em materiais lignocelulósicos	33
2.5	Técnicas de caracterização	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	Fluxograma de atividades	39
3.2	Materiais	40
3.3	Caracterização da serragem de <i>Pinus taeda</i> e da fibra de <i>Agave sisalana</i>	40
3.4	Confecção dos compósitos	41
3.5	Caracterização física e mecânica	44
3.5.1	<i>Massa específica e perfil de densidade</i>	44
3.5.2	<i>Flexão em três pontos</i>	45
3.5.3	<i>Absorção de água e inchamento em espessura</i>	46
3.5.4	<i>Tração Perpendicular</i>	47
3.5.5	<i>Raios-X</i>	48
3.5.6	<i>MEV</i>	48
3.5.7	<i>Análise estatística</i>	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Caracterização da espuma	50
4.2	Caracterização da serragem de <i>Pinus taeda</i> e da fibra de <i>Agave sisalana</i>	50
4.3	Caracterização dos compósitos	54
4.3.1	<i>Massa específica, perfil de densidade e imagens de raios-X</i>	54
4.3.2	<i>Absorção de água e inchamento em espessura</i>	58

4.3.3 <i>Flexão em três pontos</i>	61
4.3.4 <i>Tração perpendicular</i>	63
4.3.5 <i>MEV</i>	64
4.3.6 <i>Comparações entre as composições com e sem tratamento em NaOH</i>	70
4.3.6.1 <i>Massa específica, perfil de densidade e imagens raios-X</i>	71
4.3.6.2 <i>Absorção de água e inchamento em espessura</i>	72
4.3.6.3 <i>Flexão em três pontos</i>	74
4.3.6.4 <i>Tração perpendicular</i>	75
4.3.6.5 <i>MEV</i>	75
5 CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS	78
ANEXO	89

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais são alternativas para substituir com vantagens de custo e leveza peças feitas de compósitos poliméricos convencionais ou mesmo peças feitas inteiramente de polímeros (LIGOWSKI *et al.*, 2015). São utilizados em peças automobilísticas, esportivas, aeronáuticas, moveleiras e na indústria da construção civil (LIGOWSKI *et al.*, 2015; MATTOS *et al.*, 2008; VENTURA, 2009).

Compósitos com madeira podem ser produzidos com resinas termofixas (CORREA *et al.*, 2003; GURGEL, 2008; MELO *et al.*, 2010) que têm como matérias-primas derivados do petróleo e possuem solventes, que são substâncias tóxicas, abortivas, cancerígenas e mutagênicas (DAHLSTROM HEUSER *et al.*, 2007; NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM, 2010; SYMANSKI *et al.*, 2009; VERONEZ *et al.*, 2006). Os solventes podem ser absorvidos pela pele deixando-a suscetível a infecções (RAYMOND *et al.*, 1992) e provocando reações alérgicas em pessoas sensíveis (HAUPTMANN *et al.*, 2004). Quando inalados, podem causar dor de cabeça, fadiga, náusea, irritação nos olhos e no sistema respiratório, desordem mental e visual (RAYMOND *et al.*, 1992; IARC, 2004; HAUPTMANN *et al.*, 2004; IARC, 2015). Fuente e McPherson (2006) relataram danos auditivos causados a trabalhadores expostos a solventes orgânicos.

A espuma de poliuretano derivado de óleos vegetais é resistente às intempéries e apresenta boa resistência mecânica comparada a outras espumas derivadas de petróleo (BRICKUS & AQUINO NETO, 1999), não possui solventes tóxicos em sua composição e é biodegradável, sendo uma alternativa verde a polímeros utilizados como aglomerantes ou matrizes em compósitos (JESUS, 2000; CANGEMI *et al.*, 2008; VILAR, 2004).

A serragem de *Pinus taeda* é um dos principais resíduos gerados no setor madeireiro; necessita de um grande espaço de estocagem, possui baixa densidade e fácil combustão, podendo ser utilizada como reforço em compósitos (YAMAJI & BONDUELLE, 2004). A fibra de sisal, *Agave sisalana*, é uma fibra celulósica utilizada para reforçar matrizes poliméricas (SILVA, 2003), sendo cultivada no Nordeste do Brasil (BRASIL, 2015).

A combinação de espuma de poliuretano derivado de óleo de mamona com serragem de *Pinus taeda* e fibra de sisal é uma proposta com possíveis aplicações

na indústria moveleira e na construção civil, pois é associada à leveza, é biodegradável, sem solventes tóxicos e ecologicamente correta.

A incompatibilidade química da matriz com seu reforço é um fator limitante à resistência do compósito, pois ela provoca a pouca aderência da fibra à matriz, afetando negativamente a resistência mecânica do compósito (CALLISTER, 2002). A compatibilidade química existente entre a matriz poliuretana e materiais lignocelulósicos se deve à forte interação entre os grupos OH e NCO livres existentes nesses materiais que promovem a adesão química entre a matriz e o reforço (MERLINI *et al.*, 2011; VASCO *et al.*, 2017).

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar compósitos de espuma de poliuretano derivado de óleo de mamona com reforço de serragem de *Pinus taeda* e fibra curta de sisal disperso. A caracterização foi realizada através de análises químicas do reforço, ensaios de flexão, tração perpendicular, absorção, inchamento em espessura, perfil de densidade raios-X e micrografias de MEV.

Esse trabalho está estruturado em cinco capítulos. O capítulo II contém uma revisão de literatura sobre compósitos poliméricos, matrizes e reforços utilizados e técnicas de caracterização dos materiais estudados. No capítulo III são apresentados os materiais e a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho. O capítulo IV é constituído pelos resultados e discussões. O capítulo V é composto pelas conclusões.

2 REVISÃO DE LITERATURA

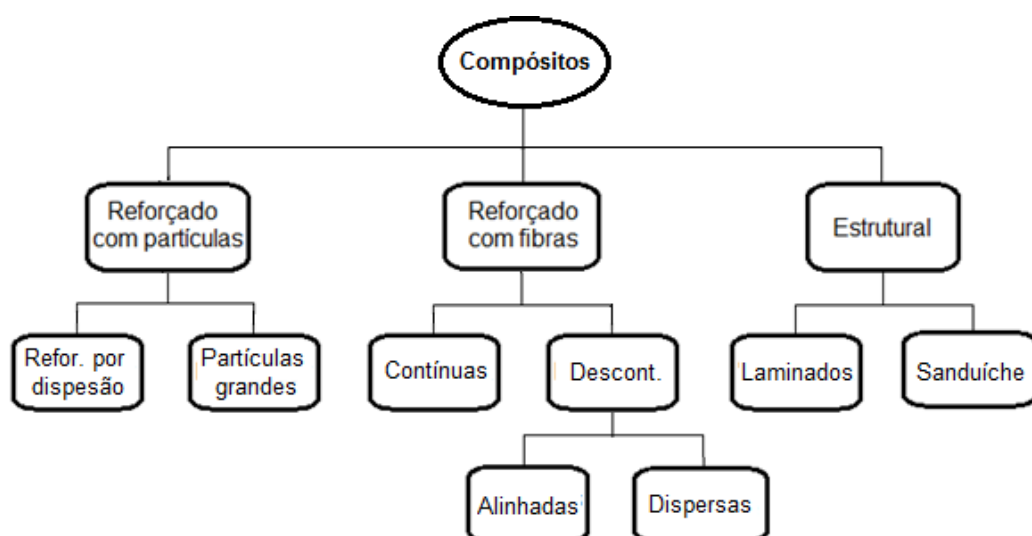
Neste capítulo são apresentados conceitos de compósitos poliméricos, polímeros utilizados na produção de compósitos, problemas causados por solventes, fibras de sisal, serragem de *Pinus taeda* e técnicas de caracterização dos materiais.

2.1 Compósitos

De acordo com a norma ASTM D3878-95, compósito é um produto obtido através da união de dois ou mais materiais insolúveis entre si, com o intuito de formar um novo material, com determinadas propriedades não encontradas em materiais isolados (AMERICAN STANDARDS FOR TESTING AND MATERIALS, 2015). A madeira é considerada um compósito natural, formada por fibras de celulose em uma matriz de lignina (KLOCK *et al.*, 2005; OLIVEIRA, 2010). Um compósito pode ser considerado um material multifásico que exhibe propriedades de ambas as fases que o constituem (VAN VLACK, 1984).

Segundo Callister (2002), os compósitos são classificados em reforçados com partículas, reforçados com fibras e estruturais (Figura 1).

Figura 1 - Esquema de classificação de compósitos



Fonte: Adaptado de Callister (2002)

Compósitos reforçados por partículas podem ser reforçados por dispersão ou por partículas grandes. Quando reforçados por dispersão, as partículas têm como objetivo evitar movimentos de discordância; se reforçados por partículas grandes, elas são responsáveis por uma fase mais rígida e dura que a matriz (CALLISTER, 2002).

Compósitos reforçados por fibras fornecem a melhor relação entre alta resistência e peso e são subdivididos em fibras contínuas e fibras descontínuas. Quando as fibras são contínuas, o material é considerado anisotrópico (CALLISTER, 2002). Compósitos com reforços de fibras descontínuas são separados em fibras alinhadas e fibras aleatórias. Quando as fibras são alinhadas, os compósitos podem chegar a valores de módulo de elasticidade e de limite de resistência à tração próximos aos de compósitos com fibras contínuas. Quando as fibras são aleatórias, há menor eficiência mecânica dos compósitos em relação aos de fibras contínuas, contudo, possuem menor custo de produção e maior facilidade de fabricação em relação aos compósitos de fibras contínuas (CALLISTER, 2002).

Compósitos estruturais podem ser laminados que possuem alta resistência em todas as direções, ou do tipo sanduíche, que resistem a deformações perpendiculares à face e resistem melhor ao cisalhamento (CALLISTER, 2002).

A resistência dos compósitos é afetada pelas propriedades físicas e químicas da fibra ou partícula utilizada na fase dispersa, uma vez que essas são normalmente mais rígidas e resistentes que a matriz (CALLISTER, 2002; SHACKELFORD, 2008; VAN VLACK, 1984). A homogeneidade na distribuição dos componentes pode ser prejudicada pela técnica de processamento, manual ou mecanizada (KIENEN *et al.*, 2017).

2.2 Matriz polimérica

Segundo Mano & Mendes (2004), a palavra polímeros vem do grego *poly* – muitas e *meros* – partes, e foi criada por Berzelius, em 1832, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos.

Diferentes classificações são utilizadas para diferenciá-los de acordo com suas características, sendo o comportamento térmico uma delas. A escolha do processamento adequado dos materiais é feita com base nas características de

fusibilidade dos polímeros, que são agrupados em termoplásticos e termorrígidos (MANO & MENDES, 2004).

Termoplásticos são polímeros que, quando submetidos ao calor e pressão, retornam ao estado líquido viscoso, podendo ser remoldados, por isso são considerados recicláveis (CANEVAROLO JÚNIOR, 2003; MANO & MENDES, 2004). Termorrígidos são polímeros que possuem estrutura reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se infusíveis (MANO & MENDES, 2004).

Os solventes utilizados na produção dos polímeros podem provocar inúmeros danos à saúde, como dores de cabeça, náuseas e câncer (HAUPTMANN *et al.*, 2004; IARC, 2004; IARC, 2015; RAYMOND *et al.*, 1992).

Embalagens PET e sacolas de mercado (PE) demoram mais de 100 anos para se degradar; esponjas e pneus têm esse tempo indeterminado (FOGAÇA, 2013). Enquanto o tempo de degradação desses materiais é longo, a vida útil deles é curta, promovendo um grande volume descartado em lixões ou em lugares inadequados como rios e lagos, o que leva à ingestão desses produtos por animais marinhos que os confundem com alimentos (FOGAÇA, 2013) (Figura 2).

Figura 2 - Animal ingerindo plástico



Fonte: Fogaça (2013)

De acordo com Hamann *et al.* (2010), as principais ameaças às populações de animais marinhos, especialmente as tartarugas, têm origem antrópica relacionada à poluição de mares. A ingestão de resíduos como plásticos pode obstruir o trato digestório e causar a morte dos animais, mesmo quando ingeridos em pouca quantidade (BJORNDAL *et al.*, 1994). Araujo & Costa (2003) realizaram trabalho de coleta de lixo e quantificação na praia de Tamandaré-PE em uma área de 1,9 mil m²

e constataram que mais de 85% do lixo coletado é referente a plásticos descartados inadequadamente na orla.

Materiais termoplásticos como Polipropileno (PP), Polietileno tereftalato (PET), Polietileno (PE) e termorrígidos como Epóxi são utilizados na produção de compósitos (MANO & MENDES, 2004).

O Polipropileno é utilizado em para-choques de automóveis, carcaças de eletrodomésticos, brinquedos e carpetes. O Polietileno tereftalato possui resistência mecânica, química e térmica. É utilizado na indústria têxtil, em componentes automobilísticos, embalagens, fitas magnéticas, entre outros (MANO & MENDES, 2004).

O Polietileno de alta e baixa densidade é utilizado na produção de fita crepe, material hospitalar, brinquedos, embalagens, entre outros. O Epóxi possui excelente resistência mecânica e adesividade. É utilizado como adesivo para metais, em compósitos de fibra de vidro, como componente de equipamentos elétricos, entre outros (MANO & MENDES, 2004).

2.2.1 *Efeitos nocivos dos Compostos Orgânicos Voláteis*

Os Compostos Orgânicos Voláteis, COVs, são facilmente volatizados em condições de temperatura e pressão ambiente (ALVIM *et al.*, 2011). Gioda & Aquino Neto (2003) levantaram dados de estudos de Qualidade do Ar de Interiores, QAI, em estabelecimentos no Brasil, e concluíram que a poluição química do ar em ambientes fechados ocorre em inúmeros estabelecimentos do país.

O Ministério do Trabalho (1977), através do Decreto-Lei 5.452, de 1943, estabelecido na NR-15, determina que as concentrações máximas de contaminantes em ambientes internos sejam: formaldeído 2,3 mg/m³, tolueno 290 mg/m³ e xilenos 340 mg/m³, entre outros.

Aquino Neto e Brickus (1999) sugeriram concentrações máximas para contaminantes presentes em ambientes internos, como: formaldeído 100 µg/m³, tolueno 250 µg/m³ e xilenos 250 µg/m³, com base em recomendações de organizações internacionais e nacionais, adaptando-os à realidade brasileira.

Entre os COVs encontrados nos ambientes inclui-se o formaldeído, que pode causar malefícios à saúde a curto ou longo prazo. A sua concentração no ar em

interior de residências pode ser cerca de dez vezes superior à existente no ar exterior (NORBACK *et al.*, 1995). Por ser solúvel em água, o formaldeído é absorvido e rapidamente metabolizado pelos sistemas respiratório e gastrointestinal. Apesar de ser menos invasiva, a absorção dérmica também pode ocorrer e causar dermatites de contato. Sendo assim, o formaldeído é tóxico se ingerido, inalado ou tiver contato com a pele (INCA, 2006?).

Na tabela 1 estão apresentados os efeitos do formaldeído em humanos após exposições de curta duração.

Tabela 1 - Efeitos do formaldeído após exposições de curta duração

Média de concentração	Tempo médio	Efeitos à saúde da população geral
0,8 - 1 ppm até 2 ppm	Exposições repetidas Única ou repetida exposição	Percepção olfativa Irritante aos olhos, nariz e garganta
3 – 5 ppm	30 minutos	Lacrimação e intolerância por algumas pessoas
10 – 20 ppm	Tempo não especificado	Dificuldade na respiração e forte lacrimação
25 – 50 ppm	Tempo não especificado	Edema pulmonar, pneumonia, perigo de vida
50 – 100 ppm	Tempo não especificado	Pode causar a morte

Fonte: Adaptado de INCA (2006?)

Em 2004, a International Agency for Research on Cancer, IARC, classificou o formaldeído como carcinogênico, tumorogênico e teratogênico após estudos detalhados, não obtendo níveis seguros de exposição ao composto (INCA, 2006?).

A inalação de formaldeído e outros COVs também pode causar tontura, sedação, cefaleia, náuseas, vômitos, vertigem, sintomas depressivos, convulsões e desmaios (BALTIERI, 2016). Outros COVs que podem ser inalados involuntariamente e seus malefícios à saúde estão descritos na tabela 2.

Tabela 2 - Compostos Orgânicos Voláteis e seus efeitos à saúde

COV	Efeito à saúde
Metilbutilcetona, n-hexano e dissulfídeo de carbono	Neuropatia periférica, doença caracterizada por sensação de formigamento dos membros, redução da força e paralisia.
Benzeno, tetracloroetileno, clorofórmio, tricloroetileno	Arritmias cardíacas que podem ser fatais em humanos e animais.

Fonte: Adaptado de Baltieri (2016)

O câncer de nasofaringe ocasionado pela inalação de formaldeído é o mais recorrente e há evidências de que a leucemia pode ser causada pelo mesmo composto (INCA, 2006?).

Painéis com madeira particulada aderida por resina à base de formaldeído podem permanecer emitindo esse composto durante meses ou anos, havendo apenas redução dessa emissão com o passar do tempo (ZINN *et al.*, 1990, apud SALTHAMMER *et al.*, 2010). Mesmo quando revestido por diferentes materiais, ocorre a emissão desse componente, que pode ser potencializado em ambientes fechados (BREGINSKI, 2015).

Com o intuito de garantir níveis seguros de emissão de formaldeído, diversos países elaboraram normas visando à classificação dos painéis de madeira de acordo com sua concentração de formaldeído (ABIPA, 2013), tabela 3.

Em ambientes hospitalares, a longa exposição a solventes orgânicos, mesmo em níveis baixos, pode ser nociva aos trabalhadores e aos pacientes de longa data causando problemas neurológicos (HERPIN *et al.*, 2008).

De acordo com a ABIPA, Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira (ABIPA, 2013), até o ano 2013 apenas uma indústria atingiu a classificação E1 de concentração de formaldeído e podia exportar esses materiais, pois esses painéis concentravam no máximo 8 mg de formaldeído por 100 g de painel, característica requerida por países da Comunidade Europeia.

Alvim *et al.* (2011) quantificaram a existência de COVs na região da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Cetesb – Cerqueira César, na cidade de São Paulo, através de pré-concentração criogênica e análise por cromatografia gasosa com diversos detectores, na qual um dos compostos presentes em maior quantidade na cidade foi o formaldeído com 5,00 ppbv, perdendo apenas para o isopentano (6,21 ppbv) e para o eteno (5,61 ppbv).

Jesus *et al.* (2012) analisaram o efeito da exposição humana a COVs e partículas existentes no ar. Concluíram que esses poluentes são muito prejudiciais, especialmente em ambientes interiores, sendo o formaldeído considerado o mais nocivo à saúde, pois pode provocar diversas doenças, como cancro de nasofaringe.

Em cozinhas escolares de Lisboa – Portugal, Coelho (2014) constatou que entre os COVs a que os trabalhadores estão sujeitos, encontram-se o benzeno, tolueno, etilbenzeno, formaldeído e o acetaldeído, que são liberados por fontes existentes no interior do local, como móveis de madeira prensada.

Tabela 3 - Classificação de emissão de formaldeído em painéis de madeira reconstituída no Brasil, Comunidade Europeia (CE) e Japão

País	Tipo de painel	Normas de emissão de formaldeído			Classificação
		Classif.	Quantif.	Clas.	Concentração de formaldeído
Brasil	Aglomerado	ABNT NBR 14810-2		E1	$\leq 8 \text{ mg}/100 \text{ g}$
				E2	$> 8 \text{ mg}/100 \text{ g e}$ $\leq 30 \text{ mg}/100 \text{ g}$
	MDF	ABNT NBR 15316-2		E1	$\leq 8 \text{ mg}/100 \text{ g}$
				E2	$> 8 \text{ mg}/100 \text{ g e}$ $\leq 30 \text{ mg}/100 \text{ g}$
CE	Aglomerado, OSB, MDF (não revestidos)		EN 120	E1	$\leq 8 \text{ mg}/100 \text{ g}$
				E2	$> 8 \text{ mg}/100 \text{ g e}$ $\leq 30 \text{ mg}/100 \text{ g}$
	Compensado, painéis de madeira sólida, LVL não revestidos	EN 13986		E1	$\leq 3,5 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $\leq 5 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (dentro de 3 dias após a produção)
				E2	$> 3,5 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1} ; \leq 8 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $> 5 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1} ; \leq 12 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (dentro de 3 dias após a produção)
	Aglomerado, OSB, MDF, compensado, painéis de madeira sólida, chapa dura, LVL revestidos			E1	$\leq 3,5 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
				E2	$> 3,5 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1} ; \leq 8 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
Japão	Aglomerado	JIS A 5908	JIS A 1460	F****	Média $\leq 0,3 \text{ mg}/\text{l}$
				F***	Média $\leq 0,5 \text{ mg}/\text{l}$
	MDF	JIS A 5905		F**	Média $\leq 1,5 \text{ mg}/\text{l}$
				F****	Média $\leq 0,3 \text{ mg}/\text{l}$
	Compensado	JAS 233		F***	Média $\leq 0,5 \text{ mg}/\text{l}$
				F**	Média $\leq 1,5 \text{ mg}/\text{l}$
F*				Média $\leq 5,0 \text{ mg}/\text{l}$	

Fonte: Adaptado de Breginski (2015)

Polímeros livres de solventes são uma alternativa ao uso de produtos derivados do petróleo, são biodegradáveis e de matéria-prima renovável como

adesivos a base de soja, de milho, de cana, de água, de polilactatos e polihidroxicanoatos (MESQUITA *et al.*, 2004; SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA, 2012).

Na busca por polímeros não poluentes e derivados de biomassa foram obtidos os poliuretanos derivados de óleos vegetais, que abriram novas perspectivas para o desenvolvimento sustentável (CANGEMI, 2006).

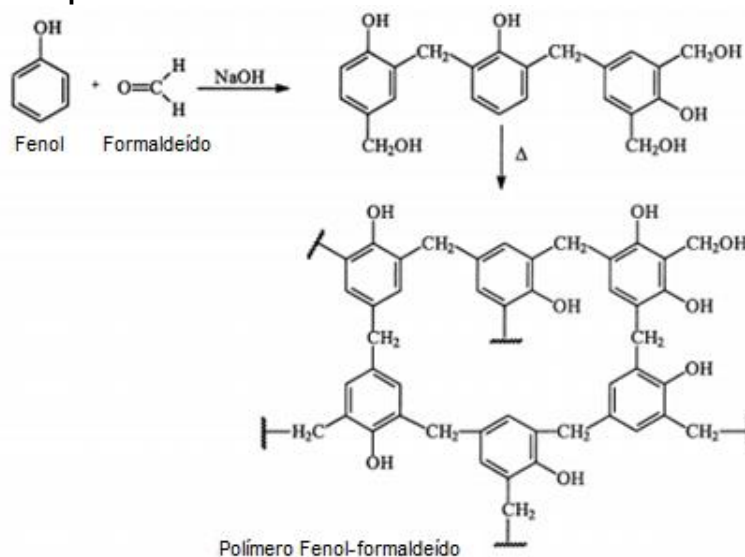
2.2.2 Polímeros utilizados na fabricação de compósitos

Os polímeros termorrígidos mais utilizados na fabricação de compósitos são as resinas fenólicas, ureicas e poliuretanos.

2.2.2.1 Resinas fenólicas

Resinas fenólicas, como o fenol-formaldeído (Figura 3), são materiais sintéticos termorrígidos utilizados pela indústria na produção de compósitos (OLIVEIRA, 2010). Possuem propriedades adesivas, estabilidade dimensional, resistência à chama e ao desgaste (JOSEPH *et al.*, 2002; SINGHA & THAKUR, 2008; ZÁRATE *et al.*, 2008).

Figura 3 - Formação do polímero fenol-formaldeído



Fonte: Adaptado de Isenmann, 2010?

Resinas fenólicas são preparadas pela reação de fenol ou fenóis substituídos, com aldeídos, principalmente o formaldeído, na presença de catalisador ácido ou básico (OLIVEIRA, 2010; KNOP & PILATO, 1985).

Por ter coloração escura, ser resistente à umidade e emitir formaldeído, a resina fenólica é comumente utilizada na produção de painéis de uso externo, como em painéis compensados e Oriented Strand Board, OSB (IWAKIRI, 2005).

Wilczak (2014) comparou a resistência de painéis compensados de *Pinus taeda* produzidos com resina fenol formaldeído, FF, com os produzidos com poliuretano derivado de óleo de mamona, PU, e concluiu que painéis com FF tiveram resistência mecânica reduzida em comparação a painéis com PU.

Pio (1996) avaliou painéis compensados de *Eucalyptus* sp. produzidos com resina fenólica e ureica (UF). Quando utilizados 180 g/m² de gramatura da linha de cola, em estado seco, os painéis de *E. scabra* tiveram resistência ao cisalhamento de 2,36 MPa quando colados com UF; quando colados com FF, a resistência foi de 2,57 MPa. Quando produzidos com *E. robusta*, painéis colados com UF tiveram resistência ao cisalhamento de 2,57 MPa; quando colados com FF, a resistência foi de 2,23 MPa.

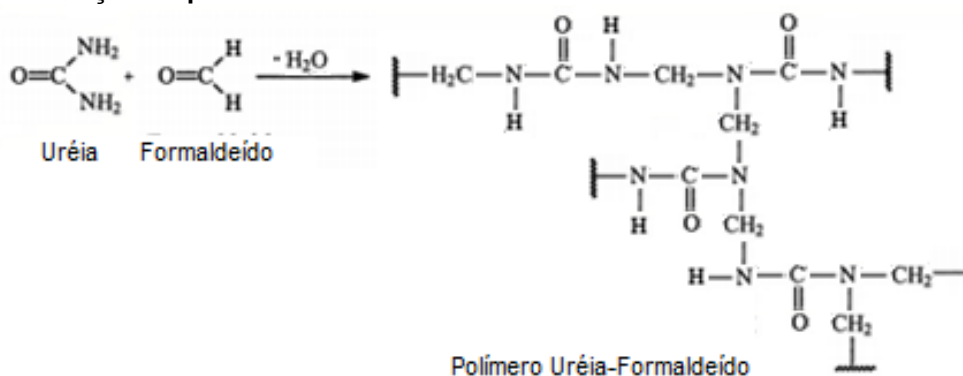
2.2.2.2 Resinas ureicas

A resina ureia-formaldeído, UF, é a mais utilizada para fabricação de compósitos de uso interior, em especial em móveis, por ser de coloração clara quando seca e de baixo custo em relação a outros adesivos comerciais (COHEN, 1996). Entre seus problemas estão a emissão de formaldeído, mesmo após a cura da resina, e a baixa resistência à água (DUNKY, 1997).

A reação de obtenção UF é a união de monômeros ureia e formaldeído com moléculas poliméricas lineares ou ramificadas (SILVA, 2008) (Figura 4).

A ureia não reagida pode apresentar melhoria da estabilidade em armazenagem. O formaldeído livre induz à reação de endurecimento, no entanto, a sua emissão tanto no processamento quanto no período de vida útil do polímero pode ser prejudicial à saúde (SILVA, 2008).

Figura 4 - Formação do polímero ureia-formaldeído



Fonte: Adaptado de Isenmann, 2010?

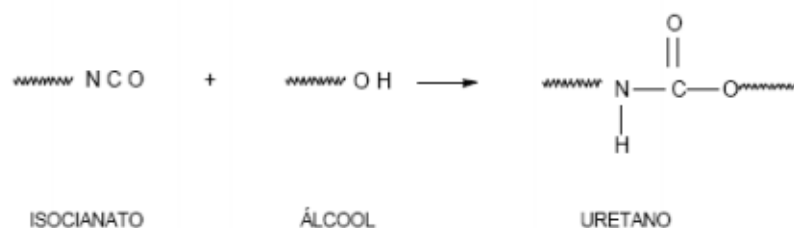
Belini *et al.* (2015) analisaram painéis de eucalipto e bagaço de cana de açúcar produzidos com 12%, 14% e 16% de resina ureica e concluíram que todos os painéis produzidos se enquadraram na classe E2, 8 a 30 mg/100g, de emissão de formaldeído.

Wilczak (2014) comparou a resistência de painéis compensados produzidos com ureia-formaldeído, UF, com a resistência de painéis produzidos com poliuretano derivado de óleo de mamona, PU, e concluiu que painéis produzidos com PU têm resistência superior a painéis com UF.

2.2.2.3 Poliuretanos

Poliuretanos, PUs, são polímeros que contêm ligações uretano (Figura 5) na cadeia polimérica (VINAY & KUNDU, 2008).

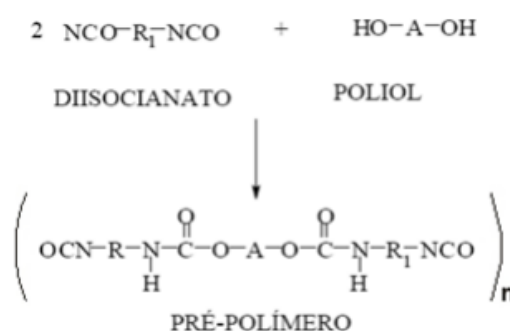
Figura 5 - Formação da ligação uretano



Fonte: Lima (2001)

A obtenção do poliuretano pode ser feita por meio de dois processos, *One Shot* ou *Two Steps*. No processo *One Shot*, a adição dos reagentes é feita em uma única etapa (CLARO NETO, 1997). No processo *Two Steps*, o poliuretano é obtido em duas etapas, sendo que na primeira etapa é feita a pré-polimerização do isocianato com um polioliol, obtendo um polímero com massa molecular baixa, pré-polímero, com excesso de isocianato (AZEVEDO, 2009) (Figura 6).

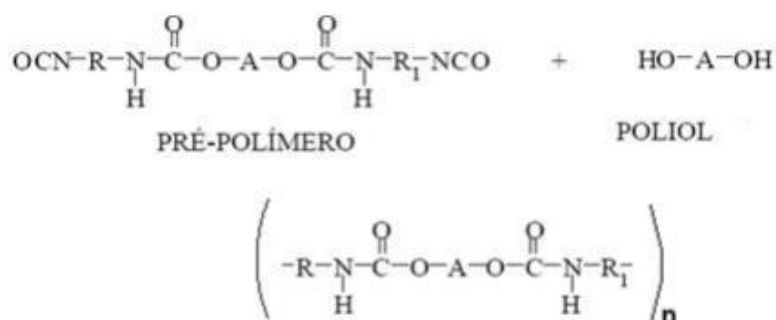
Figura 6 - Reação de obtenção do pré-polímero de uretano por meio de um polioliol e um diisocianato



Fonte: Azevedo (2009)

Na segunda etapa é feita a adição de polioliol para equilibrar quimicamente a reação com o excedente de isocianato, aumentando a massa molecular (FOGAÇA, 2013) (Figura 7).

Figura 7 - Formação do poliuretano a partir de pré-polímero e polioliol



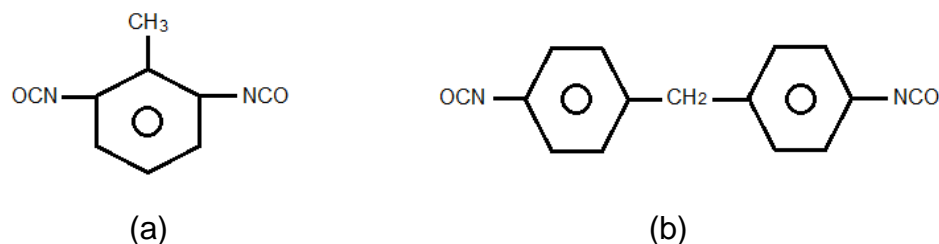
Fonte: Fogaça (2013)

Diisocianatos podem ser compostos aromáticos, alifáticos ou especiais. A presença de anéis aromáticos na estrutura química promove o aumento da capacidade de absorção de raios ultravioleta, bem como a alteração de cor do

material; já os alifáticos são mais utilizados em materiais que ficarão expostos à luz por serem mais estáveis (VILAR, 2004).

Os isocianatos mais utilizados comercialmente são o Diisocianato de Tolueno, TDI, e o Diisocianato de Difenilmetano, MDI (VILAR, 2004) (Figura 8).

Figura 8 - Estruturas químicas dos diisocianatos (a) TDI (b) MDI



Fonte: Adaptado de Vilar (2004)

Os polióis mais utilizados são os derivados de petróleo, como o poliálcool poliéster, o polimérico, o poliéster alifático e o aromático. Há também os polióis derivados de óleos vegetais, como o poliálcool derivado de óleo de mamona (VILAR, 2004).

Poliuretanos são polímeros muito versáteis. As diferentes combinações de poliálcool com diisocianato podem originar materiais como tintas, espumas, couros e fibras sintéticas, entre outros (VINAY & KUNDU, 2008).

As espumas de poliuretano podem ser divididas em rígidas, semirrígidas e flexíveis (FOGAÇA, 2013), sendo que as espumas rígidas são utilizadas na construção civil como componentes poliméricos de concreto, selantes e isolantes térmicos e sonoros (LEE *et al.*, 2007).

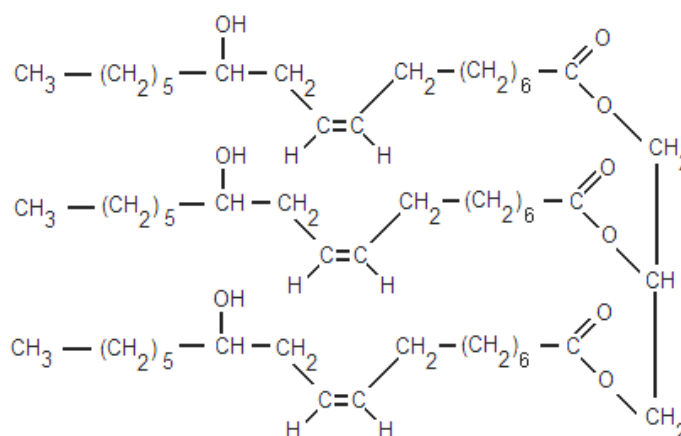
2.2.3 Espuma rígida de poliuretano derivado de óleos vegetais

Espumas rígidas são polímeros com estrutura altamente reticulada e células fechadas, sendo utilizadas no isolamento térmico, acústico, na fabricação de painéis divisórios, pisos, embalagens, componentes de carros, entre outros (CANGEMI *et al.*, 2009; CARDOSO *et al.*, 2012; VILAR, 2004).

A formação da espuma pode ocorrer por meio de derramamento, injeção ou por spray. O processo de derramamento consiste na mistura dos componentes para formação da espuma em um molde definido, formando peças pré-moldadas que são comercializadas prontas. Quando produzida por injeção ou spray, a mistura dos componentes da espuma é feita diretamente por injeção, por equipamento apropriado, em cavidades previamente preparadas. Em ambos os casos, com a reação dos componentes, ocorre a expansão da espuma, preenchendo as cavidades e aderindo às superfícies (CARDOSO, 2010; VILAR, 2004).

O poliuretano (PU) derivado de óleo de mamona é um polímero bicomponente formado por um pré-polímero e um polioliol extraído do óleo da semente da planta *Ricinus communis* (MARINHO *et al.*, 2013). Dependendo da forma de extração, processamento e aditivos acrescentados, o PU pode ser transformado em diversos produtos, como a espuma rígida (VILAR, 2004). O óleo de mamona é um polioliol poliéster natural, trifuncional, composto por 89% de triglicerídeo do ácido ricinoleico (CLARO NETO, 1997; CANGEMI *et al.*, 2010) (Figura 9).

Figura 9 - Molécula do triglicerídeo do ácido ricinoleico



Fonte: Azevedo (2009)

É um material biodegradável, não impacta o meio ambiente por ser derivado de fonte vegetal não utilizada como alimentação e não possui solventes em sua composição (CANGEMI *et al.*, 2008; CANGEMI *et al.*, 2010).

A espuma de poliuretano de origem vegetal sofre biodegradação na presença dos mesmos micro-organismos utilizados para a degradação da graxa, sofrendo o mesmo mecanismo de decomposição que há na degradação de gorduras, ou seja,

ocorre o ataque dos micro-organismos às funções éster existentes nesse material (CANGEMI *et al.*, 2006; CANGEMI *et al.*, 2008).

Azevedo *et al.* (2013) estudaram o efeito da radiação UVA, UVC e gama em poliuretano derivado de óleo de mamona, pois a radiação UVC e gama são utilizadas no âmbito da medicina para esterilização de materiais e o UVA é presente em lâmpadas fluorescentes e radiação solar. Nesse estudo, concluíram que a irradiação gama para esterilização aumenta levemente a dureza do material. O UVA aumentou a dureza e o módulo de elasticidade, enquanto o UVC diminui essas propriedades.

Mosiewicki *et al.* (2009) estudaram a espuma de poliuretano derivado de óleo de mamona com densidade $37,6 \pm 0,5 \text{ kg/m}^3$, que teve condutividade térmica de $39,4 \pm 4,3 \text{ mW/m}^\circ\text{C}$, módulo de compressão de $3,4 \pm 0,8 \text{ MPa}$, tensão de escoamento de $178,8 \pm 59,6 \text{ KPa}$ e porcentagem de deformação de $7,1 \pm 0,7\%$. Nesse trabalho concluíram que, comparado à espuma poliuretana comercial (não renovável), a PU derivada de óleo de mamona de igual densidade apresentou menor módulo de compressão, tensão de escoamento e condutividade térmica, no entanto, a deformação aumentou cerca de 40%.

Cardoso (2010) estudou a espuma de poliuretano derivado de óleo de mamona como isolante térmico para telhados como alternativa para o uso de materiais derivados de petróleo com a mesma finalidade. Concluiu que a PU derivada de óleo de mamona é eficiente como isolante térmico em temperatura ambiente de até 100°C .

Macedo & Protzek (2013) analisaram a degradação térmica da espuma de PU derivada de óleo de mamona utilizando a técnica de FTIR para utilização como isolante térmico na construção civil. Concluíram que em temperatura entre -18° e 70°C o material não apresenta degradação, sendo possível o seu uso na construção civil como isolante térmico.

2.3 Reforço vegetal

Reforços em compósitos são feitos com o intuito de elevar a resistência mecânica da matriz. Para tanto, são utilizados normalmente materiais de origem vegetal como partículas de madeira e fibras naturais ou sintéticas.

2.3.1 *Pinus taeda*

A espécie *Pinus taeda* (Figura 10) é nativa dos Estados Unidos e distribui-se por grande parte do país, desde New Jersey e Delaware até Florida, Texas, Vale do Mississippi, Oklahoma e Tennessee. Seu crescimento ocorre em regiões com altitudes do nível do mar até 610 m, em regiões com precipitação média anual de 1000 a 1500 mm, temperaturas variando de -23°C a 38°C e em solos com má drenagem superficial (PRATA, 2010).

Figura 10 - Plantio de *Pinus taeda*



Fonte: Ageflor (2016)

No Brasil, a espécie ocorre em plantações comerciais em cerca de 1 milhão de hectares concentradas nas regiões Sul e Sudeste (PRATA, 2010; TRIANOSKI, 2012) e sua madeira é utilizada para produção de peças serradas para estruturas, móveis, molduras, embalagens, chapas e compósitos de diversos tipos (SHIMIZO, 2004).

As árvores de *Pinus taeda* produzem lenho com anéis de crescimento distintos com perceptível variação de cor do lenho inicial para o lenho tardio, com variação de densidade entre eles. O lenho inicial possui maior atividade cambial e é constituído por traqueídes de parede fina e lume largo; o lenho tardio tem diminuição da atividade cambial e é formado por traqueídes de parede espessa e lume reduzido (PANSHIN & DE ZEEUW, 1980).

A estrutura anatômica do lenho das coníferas é composta por 93% de traqueídes, 6% de parênquima radial e 1% de canais resiníferos. As pontoações existentes na parede radial das traqueídes são características marcantes dessa espécie, sendo que as existentes no campo de cruzamento são classificadas como do tipo pinoide (PHILLIPS, 1963; HEINZ, 2005).

Painéis EGP são produzidos com madeira serrada em forma de sarrafos, painéis compensados e LVL, Laminated Veneer Lumber. São produzidos com lâminas de madeira enquanto que painéis aglomerados são produzidos a partir de partículas de madeira pequenas de madeira. Os OSBs, Oriented Strand Boards, por sua vez, são produzidos com lascas de madeira (IWAKIRI, 2005). A serragem produzida pelas serrarias no corte da madeira é o resíduo de menor interesse pelo mercado, sendo esse o maior problema para as serrarias (FAGUNDES, 2003).

Moslemi (1974) afirma que a serragem requer menos manuseio e menos processamento do que a madeira proveniente de toras, o que facilita o uso do produto que necessita apenas de classificação.

Mölleken *et al.* (2016) avaliaram diferentes tempos de prensagem na colagem de painéis EGP de *Pinus taeda* com poliuretano derivado de óleo de mamona e concluíram que tanto o adesivo quanto a madeira são recomendados para essa finalidade, bem como tempo de prensagem a partir de 4 horas.

Ao utilizar serragem de *Pinus taeda* em compósitos de matriz de espuma poliuretana, Pereira *et al.* (2016) concluíram que a adição de serragem aos compósitos elevou a resistência mecânica em ensaio de flexão em três pontos em comparação a amostras de espuma poliuretana derivada de óleo de mamona obtidas por Neira (2011).

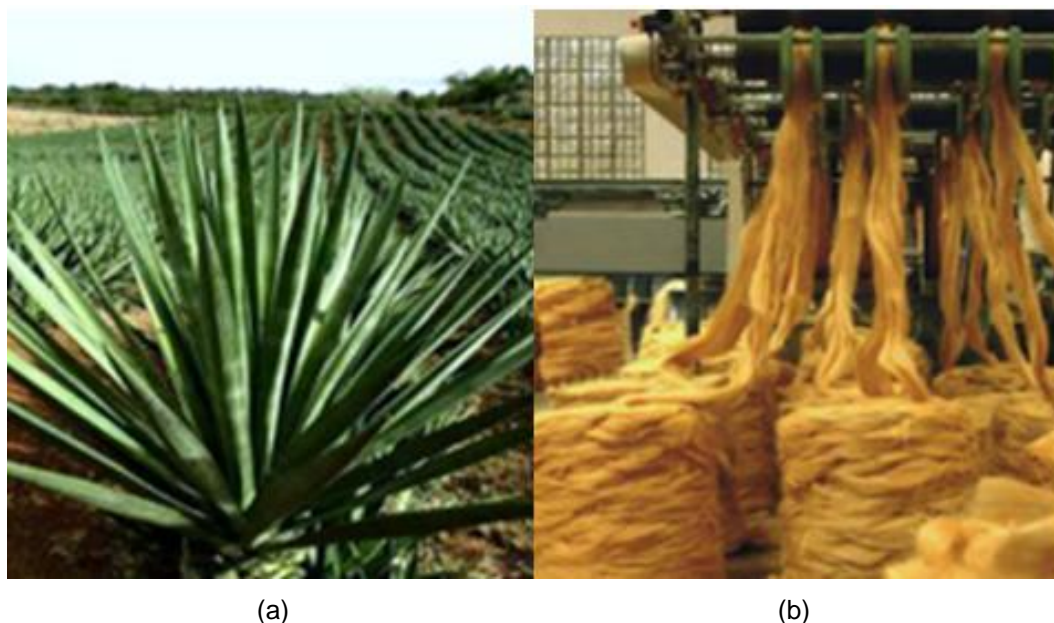
Chiromito *et al.* (2016) avaliaram painéis OSB de *Pinus taeda* com adesivo poliuretano derivado de óleo de mamona e seus resultados atenderam às normas de comercialização.

2.3.2 *Agave sisalana*

A fibra vegetal mais utilizada na fabricação de compósitos é a fibra de sisal, *Agave sisalana* (Figura 11), uma planta originária do México que cresce também em regiões de países tropicais, como no nordeste do Brasil (YANG *et al.*, 2012).

Seu cultivo é considerado fácil, seu tempo de renovação é curto e pode ser colhida a cada nove meses (MISHRA *et al.*, 2004). As fibras de sisal são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose, lignina, pectina, ceras e substâncias solúveis em água (OLIVEIRA, 2010).

Figura 11 - Sisal (a) Folhas; (b) Fibras da folha



Fonte: Nabi & Jog (1999)

As fibras de sisal são compostas por fibrilas com 1,5 a 4 mm de comprimento, diâmetro de 10 a 30 μm e a espessura da parede celular variando de 6 a 9 μm (MATTOSO *et al.*, 1997).

De acordo com Brasil (2015), em 2014 foram produzidas 95,4 mil toneladas de sisal no Brasil, sendo essa produção maior que a de grandes produtores como Madagascar, México, Kenya e Tanzânia. Segundo Ramesh *et al.* (2013), a incorporação das fibras de sisal como reforços em compósitos de matriz polimérica resulta em propriedades mecânicas superiores a matrizes puras.

De acordo com Nabi Saheb & Jog (1999), o sisal apresenta densidade de 1,45 g/cm^3 , resistência média à tração de 573 MPa e Módulo de Elasticidade de 9,4 a 22 GPa. A alta resistência ao impacto e os altos valores de módulo de elasticidade – se comparados com outras fibras naturais –, fazem com que o sisal se destaque na combinação de compósitos poliméricos (MARTIN & MATTOSO, 2000).

A adição de sisal em compósitos como reforço é pesquisada tanto em forma de fibra dispersa quanto em forma de tecido, no entanto, há poucos estudos com seu uso em matriz de espuma polimérica.

Pereira *et al.* (2016) estudaram a adição de sisal em forma de fibra longa orientada em compósito de matriz polimérica de espuma derivada de óleo de mamona e serragem de *Pinus taeda* e concluíram que o sisal proporcionou o aumento da resistência mecânica em comparação aos compósitos sem sua adição.

2.4 Efeito do tratamento alcalino em materiais lignocelulósicos

A natureza polar e hidrofílica dos materiais lignocelulósicos e a característica apolar e hidrofóbica de muitas matrizes poliméricas acarretam dificuldades para uma compatibilidade das interfaces fibras/matriz, o que promove a diminuição da resistência mecânica do compósito (OLIVEIRA, 2010).

Considerando que extrativos, como ceras e gorduras (MARTIN & MATTOSO, 2000), presentes em materiais lignocelulósicos podem interferir na aderência entre a matriz e o reforço e afetar negativamente as propriedades físicas e mecânicas do compósito, é aconselhável a realização de tratamentos que auxiliem na retirada desses compostos (MOSLEMI *et al.*, 1983).

Alguns dos tratamentos utilizados para materiais lignocelulósicos são: imersão em água fria durante 24 horas, imersão em água quente por 6 horas, ou imersão em hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 1% (MOSLEMI *et al.*, 1983). Moslemi *et al.* (1983) afirmaram que o tratamento alcalino, imersão em NaOH, é o mais adequado para remoção de extrativos.

De um modo geral, o tratamento alcalino causa o inchaço das fibras e a remoção parcial da hemicelulose e da lignina promove o aumento da cristalinidade e a redução do diâmetro e da densidade das fibras (BLEDZKI & GASSAN, 1999), o que favorece a melhoria das propriedades mecânicas – como o aumento da resistência à tração, do módulo de elasticidade e a redução do alongamento (SILVA, 2003).

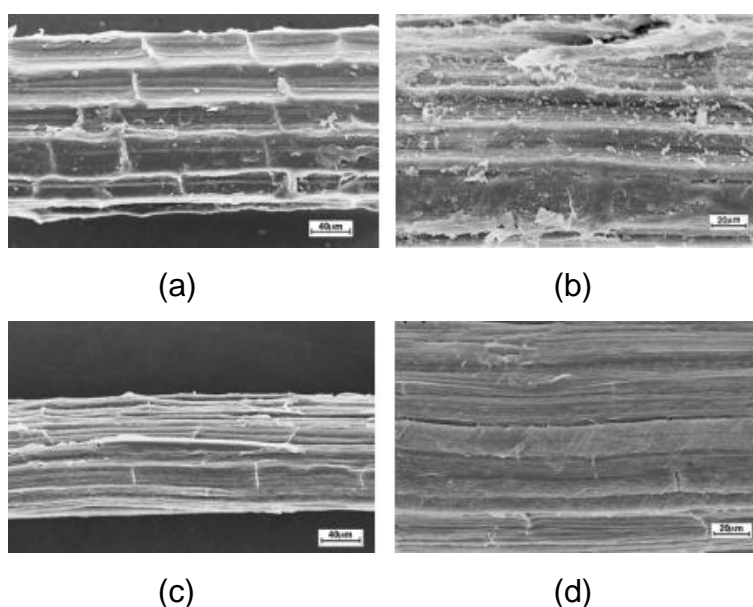
A mudança proporcionada pelo tratamento depende da concentração, tempo e temperatura a que essas fibras foram tratadas, uma vez que tratamentos mais severos podem propiciar desfibrilação maior que a desejada, comprometendo o

reforço utilizado (SILVA, 2003). A imersão prolongada em NaOH pode promover a redução de OH livre do reforço, dificultando a adesão química promovida pela reação do NCO da PU com o OH que pode estar presente na lignina, o que diminui a resistência mecânica do compósito (MERLINI *et al.*, 2011).

A interação química existente entre o isocianato e o reforço pode intensificar a interface fibra/polímero, de modo a aumentar a resistência mecânica dos compósitos (VASCO *et al.*, 2017).

Silva (2003) analisou fibras de sisal após tratamento alcalino com imersão em NaOH em concentração 10% durante 1 hora e observou que nessas condições o tratamento alcalino extrai o material superficial, deixando a fibra mais lisa quando comparada às fibras não tratadas (Figura 12).

Figura 12 - Micrografias de MEV de sisal. (a) e (b) sem tratamento alcalino; (c) e (d) com tratamento alcalino



Fonte: Adaptado de Silva (2003)

O efeito de limpeza na superfície do material ocasionado pelo tratamento alcalino também é observado em outros materiais lignocelulósicos, como na madeira de *Pinus taeda*, na qual o tratamento é feito para aumentar a aderência entre a matriz e o reforço em diversos compósitos, como nos cimento-madeira (PEREIRA, 2015). Não foi encontrada na literatura, contudo, menção ao efeito desse tratamento em *Pinus taeda* utilizado em compósitos com matriz de espuma de poliuretano derivado de óleo de mamona.

2.5 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas foram: caracterização dos reforços, massa específica do compósito, perfil de densidade, absorção de água, inchamento em espessura, flexão em três pontos, tração perpendicular, imagens de raios-X e micrografias de MEV.

Análise química da serragem de *Pinus taeda* e da fibra de Sisal

A composição química das matérias vegetais compreende um grupo de alta massa molecular, como a celulose, hemicelulose e lignina, e componentes de baixa massa molecular, como extrativos totais e cinzas (PANSIN & ZEEUW, 1970).

A partir das análises de caracterização química são obtidos percentuais de solubilidade em hidróxido de sódio, extrativos totais, extrativos em etanol-tolueno e teor de lignina com base nas normas TAPPI.

Essa caracterização é feita com o intuito de analisar a característica química dos materiais lignocelulósicos e permitir relacionar os resultados com possíveis interações que ocorrem entre eles e a matriz polimérica.

Massa específica

A massa específica está relacionada com as propriedades mecânicas do compósito, uma vez que quanto maior a densidade do compósito eleva-se também a resistência mecânica e a durabilidade, enquanto é diminuída a absorção de água (GARCIA *et al.*, 2012; MOSLEMI, 1974).

Perfil de densidade

O perfil de densidade é obtido através de um densitômetro de raios-X. Os raios-X, ao atravessarem o compósito, provocam uma interação na qual parte dos fótons de raios X é removida do feixe incidente em quantidade proporcional à massa

específica do compósito, à espessura do corpo de prova e ao número de fótons incidentes (SIQUEIRA, 2004). Esse processo gera curvas que relacionam densidade e espessura, permitindo a análise da homogeneidade do material, que é associada com a eficiência do método de produção do mesmo.

Absorção de água e inchamento em espessura

Ensaio de absorção de água e inchamento em espessura consistem na avaliação em percentual do aumento de peso e de espessura após 2 e 24 horas de imersão em água dos corpos de provas.

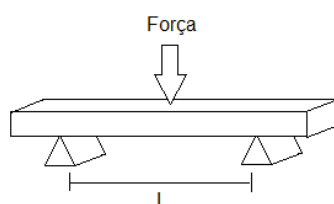
Estas análises são feitas com o intuito de estudar a influência da água sob os compósitos, objetivando relacioná-la às possibilidades de utilização dos mesmos, à homogeneidade e à presença de espaços vazios no interior deles.

Flexão em três pontos

O ensaio de flexão em três pontos diz respeito à aplicação de uma força no centro do corpo de prova biapoiado a uma distância L que varia de acordo com a espessura do corpo de prova (Figura 13). A carga é aplicada lentamente até a ruptura do corpo de prova ou deformação máxima de 5% (GARCIA *et al.*, 2012).

Por meio do ensaio é obtida a máxima tensão suportada pela superfície do corpo de prova (resistência à flexão) e a razão entre a tensão e a deformação no regime elástico (módulo de elasticidade) (CANEVAROLO JÚNIOR, 2003; GARCIA *et al.*, 2012).

Figura 13 - Representação esquemática do ensaio de flexão em três pontos

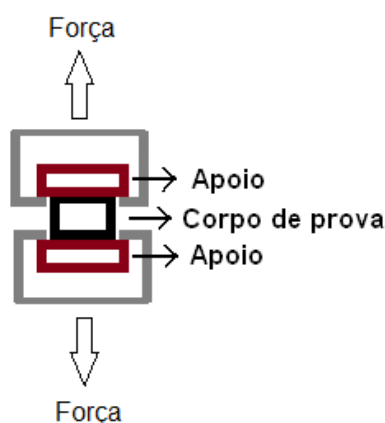


Fonte: Adaptado de Mano & Mendes (2004)

Tração perpendicular

Para a realização do ensaio de tração perpendicular, cola-se o corpo de prova em apoios que são tracionados perpendicularmente à sua superfície (Figura 14).

Figura 14 - Representação esquemática do ensaio de tração perpendicular



Fonte: O autor

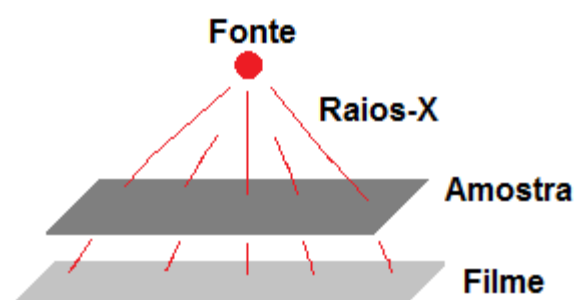
A resistência à tração perpendicular objetiva a análise da colagem entre a matriz e o reforço no centro do compósito. Com base nos resultados, pode-se sugerir modos de utilização desses materiais.

Raios-X

Imagens de raios-X são obtidas através da emissão de raios-X por um feixe perpendicular ao apoio de posicionamento do corpo de prova que ultrapassa a espessura da amostra e forma imagens em um filme através de um programa de computador ligado à máquina (Figura 15). Imagens desse tipo são produzidas em tons de cinza, sendo que quanto mais clara for a região, maior é a densidade do corpo de prova.

A obtenção de imagens de raios-X possibilita a avaliação visual do interior dos compósitos relacionando-a com características observadas em ensaios mecânicos e físicos.

Figura 15 - Esquema representativo de técnica de ensaio radiográfico



Fonte: Adaptado de Oliveira (2003?)

Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV

Imagens de MEV são obtidas a partir da emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio mediante a aplicação de uma diferença de potencial. A correção do percurso dos feixes é realizada por lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva, que, por sua vez, ajusta o foco dos feixes de elétron antes de eles atingirem a amostra analisada (MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA, 1999). As imagens obtidas por meio de computadores ligados ao MEV são de alta ampliação e resolução.

Nessas imagens é possível observar a estrutura anatômica dos reforços e sua medida. Nas micrografias dos compósitos visualiza-se o tipo de fratura ocorrida em ensaios mecânicos, a presença de bolhas, a aderência entre a matriz e o reforço, a presença de espaços vazios e o efeito da absorção de água nos compósitos após realização do ensaio de absorção de água.

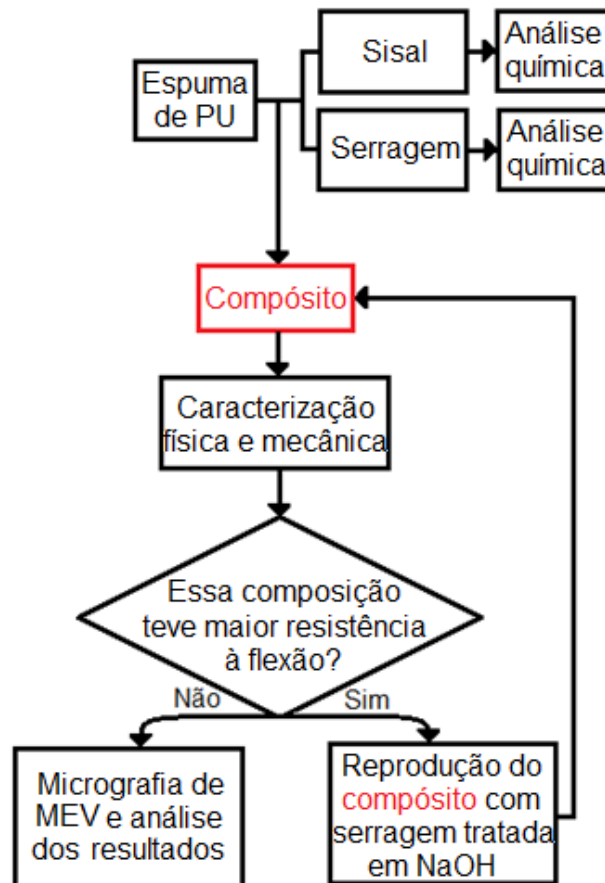
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na confecção dos compósitos, bem como as técnicas de caracterização.

3.1 Fluxograma de atividades

Na figura 16 é apresentado o fluxograma das atividades realizadas.

Figura 16 - Fluxograma de atividades



Fonte: O autor

3.2 Materiais

A espuma de poliuretano derivado de óleos vegetais, KT1106, foi adquirida da empresa Kehl, na forma de solução bicomponente resultante da reação de um polioliol com pré-polímero, os quais foram utilizados na proporção de 1:1,2 de acordo com recomendação do fabricante.

O sisal foi doado pelo Laboratório de Painéis da Universidade Federal do Paraná. A madeira de *Pinus taeda* foi doada pela empresa Braspine e transformada em serragem no Laboratório de Painéis de Madeira da UFPR.

3.3 Caracterização da serragem de *Pinus taeda* e da fibra de *Agave sisalana*

Com base em micrografias de MEV foram analisadas a solubilidade em hidróxido de sódio (NaOH), teor de extrativos em etanol-tolueno, de extrativos totais e de lignina da serragem de *Pinus taeda* e do sisal.

Propriedades químicas

Para a determinação das propriedades químicas da serragem de *Pinus taeda* e do sisal foram obtidas pequenas partículas classificadas em peneiras com granulação de 60 mesh. Todas as análises foram feitas em triplicata no Laboratório de Química de Madeira da UFPR. As propriedades determinadas estão listadas na tabela 4.

Tabela 4 - Análises químicas e suas respectivas normas

Análises químicas	Norma
Solubilidade em hidróxido de sódio, NaOH	TAPPI 212
Teor de Extrativos em etanol-tolueno	TAPPI 208
Teor de Extrativos totais	TAPPI 204
Teor de Lignina	TAPPI 222

Fonte: O autor

Foram utilizados 60 gramas de material moído, peneirado e seco, os quais permaneceram condicionados em sacos plásticos para a realização das análises, que, por sua vez, foram feitas em triplicata. A solubilidade em hidróxido de sódio foi feita a partir da imersão do material em NaOH em banho maria durante 1 hora.

A fração representada pelos extrativos totais foi obtida mediante extrações consecutivas pela ação dos solventes etanol (C_2H_5OH), etanol-tolueno ($C_2H_5OH - C_6H_6OH$) e água (H_2O), sendo possível também o cálculo dos extrativos em etanol-tolueno.

O teor de lignina insolúvel da madeira foi obtido após remoção dos extrativos e degradação dos polissacarídeos, conteúdo de holocelulose, utilizando ácido sulfúrico concentrado a 72% (H_2SO_4).

3.4 Confeção dos compósitos

O sisal foi cortado manualmente, 0,4 a 0,8 cm de comprimento, e seco a 60°C por 24 horas. A serragem foi peneirada com malha granulométrica de 20 mesh e colocada em estufa a 100° C por 24 horas.

Os compósitos foram produzidos com 5 diferentes proporções de seus componentes (Tabela 5). Foram confeccionados compósitos com reforço tratado em NaOH (1%) repetindo-se a composição que proporcionou maior resistência dentre as diferentes porcentagens, composição 6.

Tabela 5 - Percentuais em peso dos materiais das diferentes composições

Composição	PU espuma (%)	Serragem (%)	Sisal (%)
1	50	50	0
2	50	37,5	12,5
3	50	25	25
4	50	12,5	37,5
5	50	0	50
6	50	37,5	12,5

Fonte: O autor

Os compósitos foram produzidos de acordo com a-Equação 1.

$$\text{Peso Comp.} = \text{DN} * \text{VDC} * \text{Percentual} \quad (1)$$

Sendo:

Peso Comp → Peso do componente (kg)

DN → Densidade nominal (kg/m³)

VDC → Volume desejado do compósito (m³)

Percentual → Percentual do componente por composição – (Tabela 5) (%)

A mistura dos reforços com a espuma foi feita com o uso de uma batedeira doméstica até sua homogeneização. Após a homogeneização dos componentes, foi realizada a formação do colchão em caixa formadora com dimensões 36x36 cm, assim, os colchões foram pré-prensados (Figura 17).

Figura 17 – Formação do colchão. (a) Mistura dos componentes com batedeira; (b) Acomodação da mistura na forma; (c) Colchão após pré-prensagem com tampa da forma; (d) Colchão formado pronto para prensagem



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: O autor

Todos os compósitos foram produzidos com densidade nominal de 1000 kg/m³ e dimensões 36x36x0,4 cm, no entanto, depois de prontos, os compósitos expandiram lentamente no decorrer da semana seguinte à produção. De acordo com o fabricante da espuma, a expansão deveria cessar após 5 minutos da mistura dos reagentes com os reforços, contudo, mesmo mantendo os compósitos durante 20 minutos sob pressão, a expansão continuou no decorrer da semana, aumentando sua espessura e, por consequência, reduzindo a massa específica dos compósitos.

Após a formação do colchão, o mesmo foi submetido à prensagem a frio com pressão de 4 MPa durante 20 minutos. Quando retirados da prensa, os compósitos foram mantidos em temperatura ambiente durante 7 dias, sendo então cortados em corpos de prova para realização dos ensaios, figura 18. Foram produzidas três repetições por composição.

Figura 18 - Compósitos prontos para serem cortados



Fonte: O autor

No tratamento em hidróxido de sódio, NaOH, a serragem foi imersa em solução de NaOH em concentração de 1% durante 2 horas. Após esse período foi lavada em água corrente e seca em estufa durante 24 horas a 100 °C. Com isso, os compósitos foram produzidos e, posteriormente, submetidos aos ensaios físicos e mecânicos.

Foram produzidas três amostras de cada composição indicada na tabela 2, totalizando 18 compósitos que, por sua vez, foram cortados igualmente de acordo com a quantidade de corpos de prova descrita na tabela 6.

Tabela 6 - Quantidade de corpos de prova por amostra e por composição para cada ensaio realizado

Ensaio	Norma	Corpos de prova por amostra	Corpos de prova por composição
Perfil de densidade	-	6	18
Massa específica	EN 323:2002	6	18
Flexão em três pontos	EN 310:2002	6	18
Absorção e Inchamento em água	EN 317:2002	6	18
Tração Perpendicular	EN 319:2002	6	18

Fonte: O autor

3.5 Caracterização física e mecânica

A caracterização dos compósitos foi realizada com base em análises de massa específica, perfil de densidade, flexão estática, absorção de água, inchamento em espessura, tração perpendicular, raios-X e MEV. Todas as medidas necessárias foram realizadas com paquímetro, micrômetro e balança com precisão 0,01.

3.5.1 Massa específica e perfil de densidade

A massa específica foi analisada de acordo com a norma EN 323:2002. Os corpos de prova tiveram suas larguras, espessura e massa medidas para efetuar o cálculo descrito na equação 2.

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

Onde:

ρ → Massa específica (kg/m³)

m → Massa (kg)

v → Volume (m³)

O perfil de densidade foi analisado em densitômetro de raios-X marca QMS modelo QDP-01X (Figura 19), disponibilizado pelo Laboratório de Dendrocronologia da Universidade de São Paulo – Piracicaba/SP.

Figura 19 - (a) Corpos de prova dispostos no porta-amostras; (b) Corpos de prova prontos para análise já colocados no equipamento



(a)



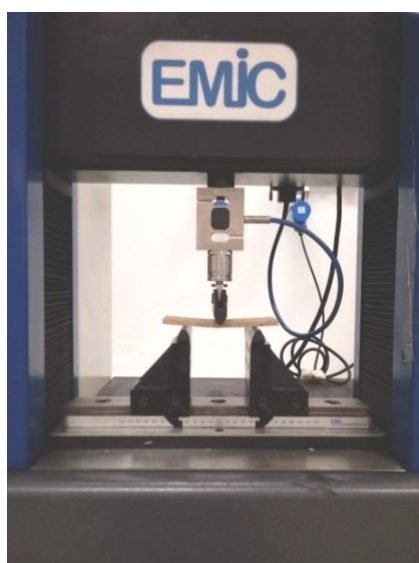
(b)

Fonte: O autor

3.5.2 Flexão em três pontos

O ensaio de flexão em três pontos (Figura 19) foi realizado de acordo com a norma EN 310:2002 na máquina universal de ensaios EMIC DL10000 da UTFPR (Figura 20). Foi utilizada célula de carga de 500 kgf e velocidade de avanço de 4 mm/min.

Figura 20 - Ensaio de flexão em três pontos



Fonte: O autor

A partir dos resultados foram calculados Módulo de ruptura, MOR (tensão máxima) e Módulo de elasticidade, E.

3.5.3 Absorção de água e inchamento em espessura

Os ensaios de absorção de água e inchamento em espessura foram realizados de acordo com a norma EN 317:2002 e foram avaliados após 2 e 24 horas de imersão (Figura 21).

Figura 21 - Ensaio de absorção de água e inchamento em espessura. (a) Corpo de prova sendo pesado; (b) Medição de espessura em micrômetro; (c) Corpos de prova prontos para imersão em água



(a)



(b)



(c)

Fonte: O autor

A partir dos dados coletados, foi possível calcular as porcentagens de aumento de peso devido à absorção de água e variação percentual da espessura com base nas equações 3, absorção de água, e 4, inchamento em espessura.

$$Abs (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} * 100 \quad (3)$$

$$IE (\%) = \frac{Esp. u - Esp. s}{Esp. s} * 100 \quad (4)$$

Sendo:

Abs (%) → Absorção de água em porcentagem

Pu → Peso úmido (g)

Ps → Peso seco (g)

IE (%) → Inchamento em Espessura em porcentagem

Esp. u → Espessura quando úmido (mm)

Esp. s → Espessura quando seco (mm)

3.5.4 Tração Perpendicular

A análise de tração perpendicular (Figura 22) foi realizada de acordo com a norma EN 319:2002 em máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 10000 do Laboratório de Painéis de Madeira da UFPR. Foi utilizada célula de carga de 2 t, velocidade de avanço de 4 mm/min e obteve-se a tensão máxima de rompimento.

Figura 22 - Realização de ensaio de tração. (a) Corpo de prova em rompimento durante tração; (b) Corpo de prova rompido após ensaio



(a)

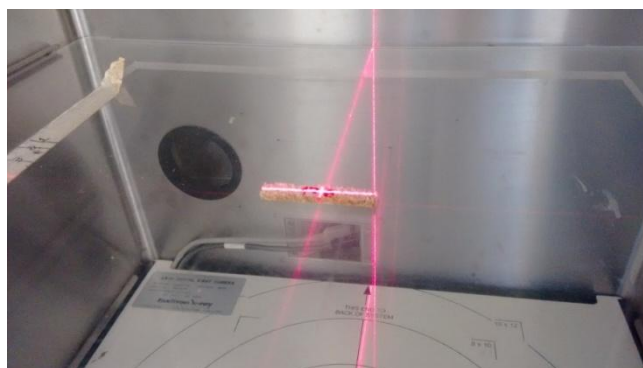
(b)

Fonte: O autor

3.5.5 Raios-X

A obtenção de imagem de raio-X (Figura 23) foi feita em equipamento Faxitron X-ray do Laboratório de Dendrocronologia da Universidade de São Paulo – Piracicaba/SP. Para sua realização foi padronizada incidência de 30 kV e tempo de 19 segundos.

Figura 23 - Detalhe do posicionamento do corpo de prova para análise de raios-X



Fonte: O autor

Os corpos de prova foram cortados com largura de 3 mm com base na orientação analisada no ensaio de perfil de densidade, de modo a obter imagens a partir da espessura do compósito.

Com base nas imagens foram feitas análises comparando-as com os resultados obtidos no ensaio de perfil de densidade.

3.5.6 MEV

Foram realizadas micrografias para avaliar a estrutura anatômica da serragem de *Pinus taeda* e das fibras de sisal, assim como da influência do corte manual das fibras em sua estrutura. Também foram analisados os compósitos em relação à fratura do ensaio de flexão e à influência da absorção de água deles através do Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV, da marca ZEISS, modelo EVO MA 15, do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – UTFPR Curitiba.

3.5.7 *Análise estatística*

A análise estatística foi utilizada no programa Statgraphics Centurion 15.2. Para avaliar a ocorrência de outliers, os dados foram submetidos ao teste de Grubbs e, em seguida, ao teste de Kolmogorov para avaliar a normalidade e teste de Bartlett para análise da homogeneidade de variância. Foi possível, com isso, realizar a Análise de variância, ANOVA, e o teste de Tukey HDS para a efetiva comparação de médias. Todas as análises foram realizadas considerando intervalo de confiança de 95%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização da espuma, caracterização da serragem de *Pinus taeda* e da fibra de sisal, massa específica, perfil de densidade, imagens de raios-X, absorção de água, inchamento em espessura, ensaio de flexão, tração perpendicular e imagens de MEV.

4.1 Caracterização da espuma

As características da reação de formação da espuma de PU estão apresentadas na tabela 7. Estes dados são fornecidos pelo fabricante (anexo A). De acordo com a Indústria Kehl, o pré-polímero e o polioliol são classificados como não perigosos para a saúde, sendo indicada a proporção de 1:1,2 de polioliol:pré-polímero.

Tabela 7 - Características da reação entre pré-polímero e polioliol para formação da espuma

Gel Time	30 s
Tempo de expansão	60 s
Tempo de reação	180 s
Densidade em expansão livre	33±3 kg/m ³
Temperatura máxima de expansão	70 °C
Temperatura da superfície	70±5 °C
Temperatura interior	150±15 °C

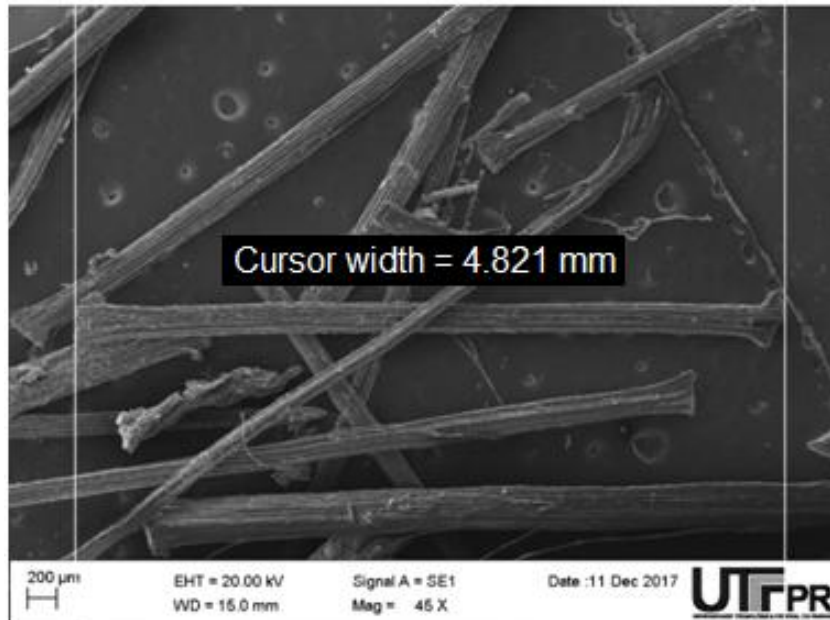
Fonte: Relatório técnico do material KT1106 - Indústria Kehl. Anexo.

4.2 Caracterização da serragem de *Pinus taeda* e da fibra de *Agave sisalana*

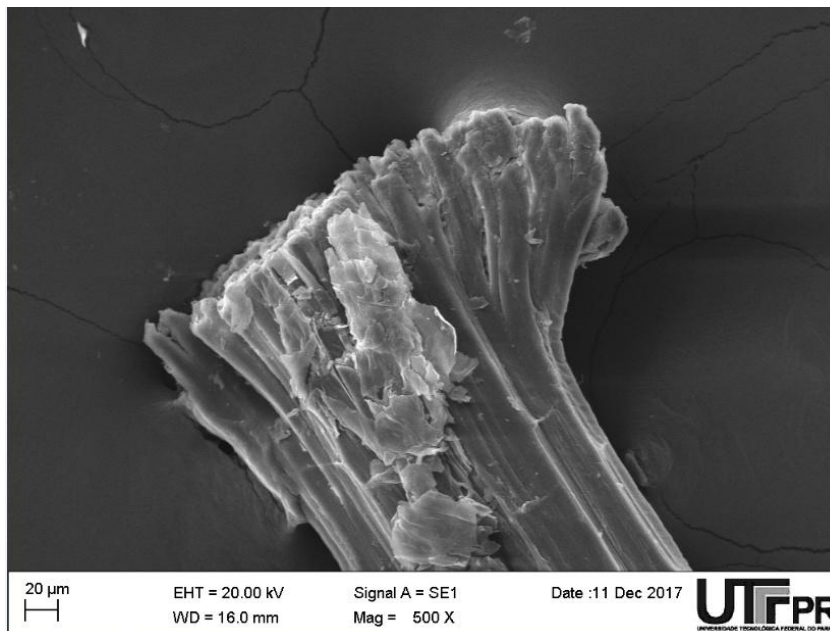
Na figura 24 estão apresentadas imagens de micrografia de MEV das fibras de *Agave sisalana*, sisal. Nota-se, na figura 24 (a), que o sisal foi cortado com comprimento próximo ao estipulado e na figura (b), em que o corte manual provocou o achatamento da ponta das fibras de sisal e, conseqüentemente, o descolamento das fibrilas dessa região. Nessa figura também é possível observar que a superfície do sisal é particularmente lisa, sugerindo que em seu processo de adequação para o

comércio as fibras foram submetidas a tratamentos químicos não divulgados em suas embalagens.

Figura 24 - Micrografias de MEV de fibras de sisal (a) Sisal cortado e medido; (b) Ponta do sisal



(a)



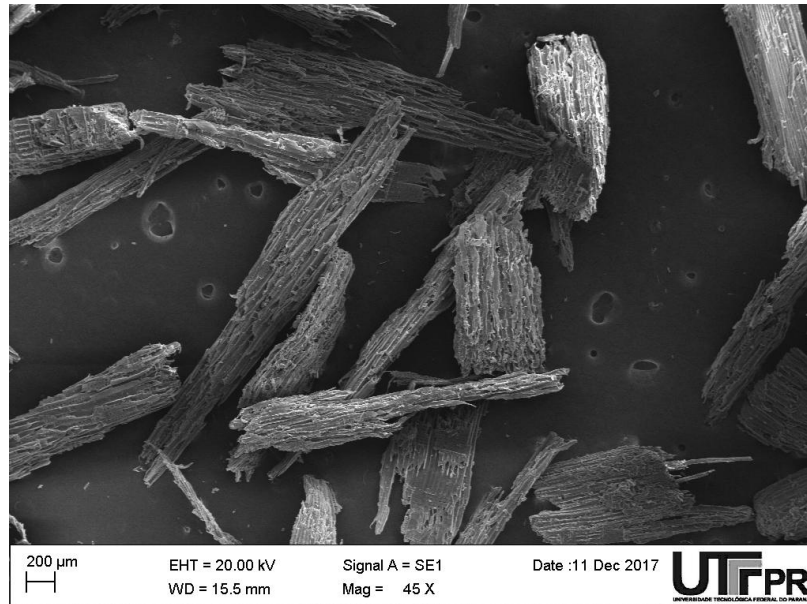
(b)

Fonte: O autor

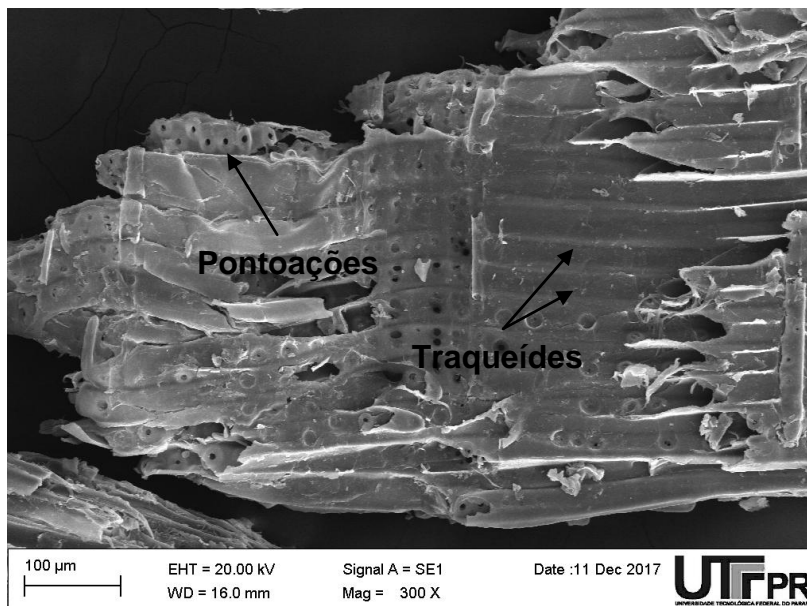
Na figura 25 são apresentadas micrografias de MEV da serragem de *Pinus taeda*. Na figura 25 (a) pode-se ver partículas inteiras de serragem, enquanto que na

figura 25 (b) é possível visualizar os traqueídes e as pontoações que formam essas partículas.

Figura 25 - Micrografia de MEV de serragem de *Pinus taeda* (a) Serragem em magnificação de 45X; (b) Estrutura anatômica da serragem



(a)



(b)

Fonte: O autor

Os resultados médios da análise química da serragem e do sisal são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Resultados médios das análises químicas dos reforços

	SERRAGEM	SISAL
Solubilidade em NaOH	10,71% ± 0,71	18,01% ± 0,06
Extrativos em Etanol-Tolueno	3,93% ± 0,09	7,86% ± 0,38
Extrativos Totais	4,53% ± 0,38	8,16% ± 0,42
Teor de Lignina	27,44% ± 0,02	4,02% ± 0,58

Fonte: O autor

Considerando que o sisal utilizado nessa análise não foi obtido diretamente do produtor, passou por processos químicos e físicos até chegar ao consumidor final, esses fatores certamente influenciaram na composição química do material. Não é possível saber a posição da fibra que foi utilizada, fator que influencia também na sua caracterização.

A heterogeneidade na composição química é reflexo da diferenciação do modo de cultivo a que a planta foi submetida, bem como aos fatores climáticos da região, solo, processo de extração da fibra no caso do sisal, clone, entre outros (MEGIATTO Jr., 2006; TRIANOSKI, 2010).

A solubilidade em hidróxido de sódio, NaOH, está relacionada à remoção dos extrativos e da lignina dos materiais lignocelulósicos (TRIANOSKI, 2012). Extrativos presentes na madeira e no sisal podem promover a incompatibilidade química entre os reforços e a matriz, por isso podem ser parcialmente removidos através de tratamento químico em NaOH (MOSLEMI, 1974). Considerando que OH livre presente na lignina forma ligações químicas com o diisocianato e está presente no pré-polímero, favorecendo a resistência desses compósitos (MERLINI *et al.*, 2011; VASCO *et al.*, 2017), as composições descritas no item 3.4 foram executadas sem o tratamento químico com NaOH, sendo feito o tratamento apenas na serragem da composição 6.

Trianoski (2012) encontrou 9,31% de solubilidade em NaOH, 3,34% de extrativos totais e 30,51% de lignina para a espécie *Pinus taeda*. Andrade (2006). Obteve, em média, 27% de lignina e 2,37% de extrativos totais para a mesma espécie.

Silva (2012) encontrou aproximadamente 2% de extrativos totais e 30% de lignina em amostras de *Pinus taeda*.

Pires (2009) obteve para o sisal 27,35% de solubilidade em NaOH, 4,01% de extrativos em etanol-tolueno e 8,88% de lignina. Rowell *et al.* (1997) encontraram fibras de sisal com lignina variando de 7–9%. Chand & Hashmi (1993) obtiveram percentual menor de lignina, 3–4%.

Martin *et al.* (2009) constataram diferença na caracterização química de sisal de acordo com a posição na fibra, tendo o percentual de lignina variado de 7,4 a 11,4%.

Considerando que a extração da lignina fragiliza a fibra (SILVA, 2003), que a fibra de sisal está como fibra curta e que o percentual de lignina encontrado nela é muito pequeno comparado ao da serragem de *Pinus taeda*, optou-se por não fazer o tratamento químico na fibra de sisal.

4.3 Caracterização dos compósitos

Neste item são apresentados os resultados das análises de massa específica, perfil de densidade, imagens de raios-X, absorção de água e inchamento em espessura, flexão estática, tração perpendicular e micrografias de MEV.

4.3.1 Massa específica, perfil de densidade e imagens de raios-X

Os resultados da análise de massa específica são apresentados na tabela 9. Observa-se na tabela 9 que há diminuição da massa específica dos compósitos com o aumento da percentagem de sisal, tendo ocorrido de forma mais acentuada nos compósitos com menor quantidade de serragem, 4 e 5.

Esse fato sugere que o aumento da quantidade de sisal favoreceu a expansão da espuma e o surgimento de bolhas, enquanto que a redução da quantidade de sisal promoveu o melhor empacotamento dos materiais, acomodando melhor o reforço e a espuma.

Tabela 9 - Valores médios de massa específica das diferentes composições, sisal e serragem de *Pinus taeda*

Material	Massa específica (kg/m ³)
1 – 50% ser. +0% sisal	698,17±22,94 a
2 – 37,5% ser. + 12,5% sisal	644,76±21,45 a
3 – 25% ser. + 25% sisal	547,15±19,23 b
4 – 12,5% ser.+ 37,5% sisal	476,84±16,71 c
5 – 0% ser. + 50% sisal	458,56±23,61 c
Sisal (MARINELLI <i>et al.</i> , 2008)	1500
Pinus (TRIANOSKI, 2010)	485

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

Fonte: O autor

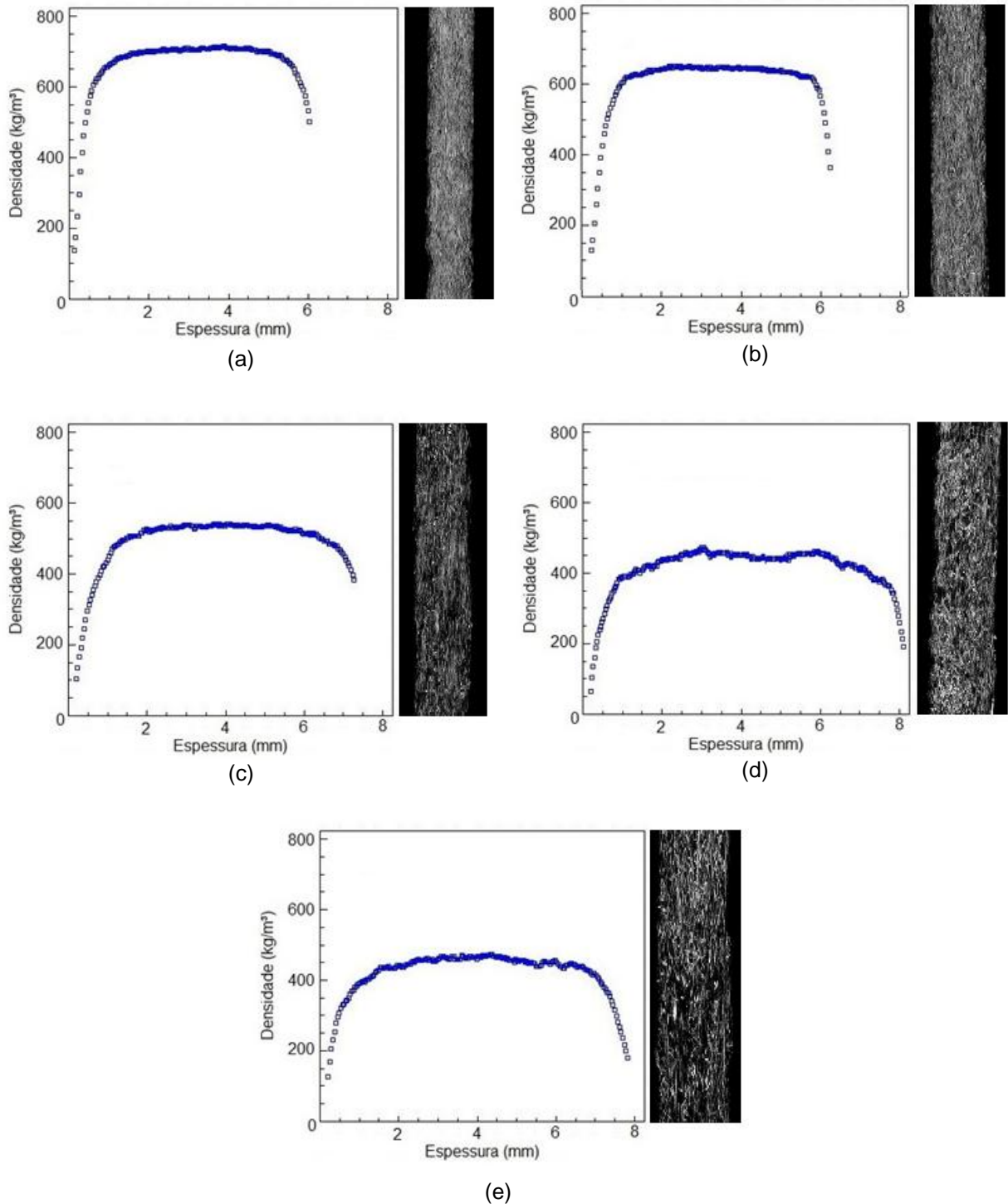
Moslemi (1974) afirma que a massa específica dos reforços influencia nas propriedades mecânicas dos compósitos, sendo que quando produzidos com reforços de massa específica baixa, até 500 kg/m³, apresentam, de forma geral, maior resistência à flexão, módulo de elasticidade e resistência à tração, quando comparados aos compósitos produzidos com matéria-prima de maior massa específica. Isso ocorre porque espécies com massa específica considerada baixa, até 500 kg/m³, podem ser comprimidas, durante a prensagem, o suficiente para promover maior área de contato entre as partículas, fibras e matriz, aumentando a aderência entre os componentes (MALONEY, 1993), o que pode ser observado nos resultados obtidos, uma vez que o aumento de sisal reduziu a massa específica dos compósitos.

Os compósitos com 50% de serragem e 37,5% de serragem apresentaram as maiores massas específicas médias, variando de 644,76 kg/m³ a 698,17 kg/m³ e mantendo-se estatisticamente iguais. O compósito com 25% de serragem, 3, teve massa específica diferente estatisticamente dos demais, 547,15 kg/m³.

De acordo com Iwakiri (2005), painéis aglomerados são divididos em três classes: baixa densidade até 599 kg/m³; média densidade de 600 a 799 kg/m³; alta densidade acima de 800 kg/m³. Com base nesses critérios, pode-se concluir que os compósitos 1 e 2 se enquadram como de média densidade, que são indicados para uso na indústria moveleira e de design de acordo com suas características físico-mecânicas.

Na figura 26 são apresentadas as curvas de densidade em função da espessura e suas respectivas imagens de raios-X para os compósitos estudados.

Figura 26 - Curvas de densidade em função da espessura e imagens de raios-X. (a) 1 – 50% de serragem e 0% de sisal; (b) 2 – 37,5% de serragem e 12,5% de sisal; (c) 3 – 25% de serragem e 25% de sisal; (d) 4 – 12,5% de serragem e 37,5% de sisal; (e) 5 – 0% de serragem e 50% de sisal



Fonte: O autor

Nas imagens de raios-X, cores mais claras são áreas mais densas, enquanto regiões escuras caracterizam baixa densidade. Pode-se observar nas curvas e imagens da figura 26 que, com a redução da proporção de serragem em relação à de sisal, houve o aumento da espessura e a diminuição da densidade.

Percebe-se que nas curvas da figura 26 (a) e figura 26 (b) a linha formada é constante, sem grandes deformações; nota-se, nas imagens, homogeneidade em toda superfície, com poucos espaços de baixa densidade. Na curva e imagem da figura 26 (c) é possível visualizar homogeneidade caracterizada por poucas descontinuidades na curva, porém há espaços vazios com frequência e maior irregularidade na superfície quando comparados aos compósitos anteriores.

Nas curvas da figura 26 (d) e figura 26 (e) ocorrem deformações acentuadas. Nas imagens de raios-X observam-se espaços com baixa densidade em maior quantidade que os outros compósitos, com presença de entrelaçamento das fibras de sisal e pouca homogeneidade na distribuição de material. Essas deformações nas curvas indicam a variação de densidade ao longo da espessura do compósito, sendo que estão diretamente relacionadas à dificuldade na homogeneização da mistura dos materiais e formação dos colchões na produção dos compósitos, que ocorreu com o aumento da proporção sisal:serragem em relação aos compósitos com menor quantidade de sisal.

As fibras de sisal possivelmente foram submetidas a tratamentos químicos até chegarem ao comércio local, onde foram adquiridas para o trabalho. Esses tratamentos, que são desconhecidos, podem ter provocado a expansão excessiva dos compósitos que é ocasionada pela difusão de gás carbônico, formado pelas reações químicas com a mistura dos componentes, e pela difusão de agentes de expansão auxiliares, que são volatilizados pelo calor desprendido na reação.

Em todas as curvas e imagens de raios-X nota-se que, nas superfícies que tiveram contato com os pratos da prensa, ocorreu uma diminuição gradativa da densidade por aproximadamente um milímetro, mantendo a densidade estável apenas em seu interior. Esse fato pode estar relacionado à expansão da espuma ocorrida em especial na superfície dos compósitos devido à retirada da contenção após a prensagem.

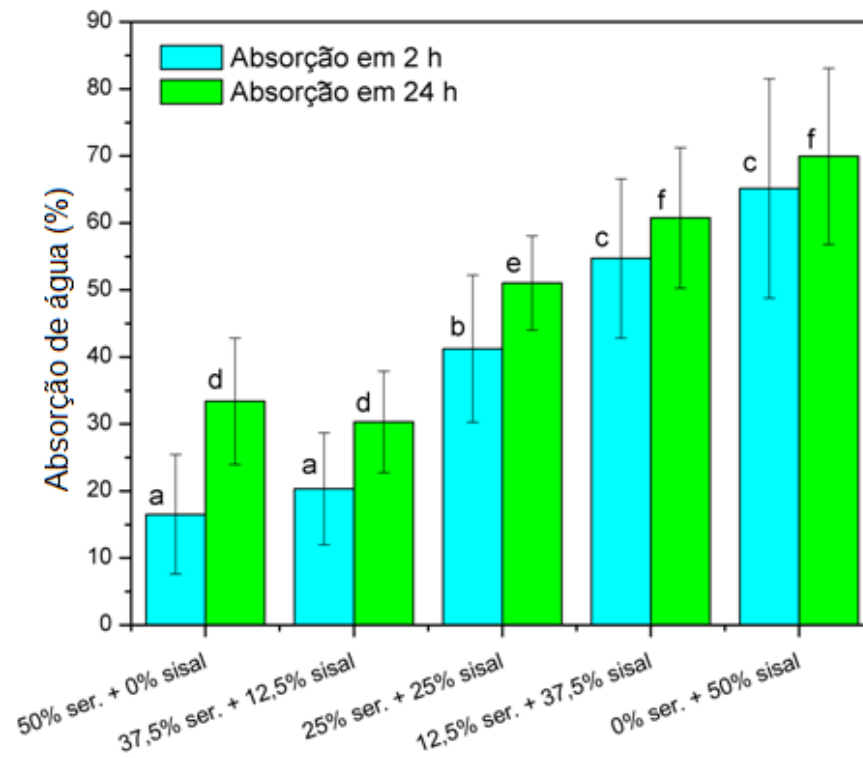
Por ter tamanho maior que a serragem, o sisal em forma dispersa no compósito dificultou a distribuição homogênea dos materiais devido à expansão da espuma, deixando pontas soltas de fibras dentro das bolhas. Por outro lado, a

serragem, por ser pequena, acompanhou a expansão da espuma e funcionou como agente plastificante na composição com 12,5% de sisal, facilitando a acomodação das fibras e ocupando os espaços vazios causados pela expansão.

4.3.2 Absorção de água e inchamento em espessura

Resultados de absorção de água são apresentados na figura 27. É possível observar que com a redução da quantidade de serragem nos compósitos houve o aumento da absorção de água após 2 e 24 horas de imersão. Em 2 horas, compósitos com 50% de serragem tiveram 16,52% de absorção e foram semelhantes estatisticamente aos compósitos com 37,5% de serragem, com 20,33%; compósitos com 25% de serragem e 25% de sisal absorveram nesse tempo 41,23%; já a composição de 12,5% de serragem absorveu 54,71% e a de 0% de serragem, 65,15%, sendo essas estatisticamente semelhantes entre si.

Figura 27 - Gráfico de absorção de água após 2 e 24 horas de imersão



*Barras de mesma cor seguidas de mesma letra são consideradas iguais pelo teste de Tukey HDS a 95% de confiabilidade.

Fonte: O autor

Após 24 horas de absorção, compósitos com 50% de serragem tiveram absorção de água de 33,41% e foram estatisticamente semelhantes aos compósitos com 37,5% de serragem, 30,31%; compósitos com 25% de serragem absorveram 51,04%; compósitos com 12,5% de serragem absorveram 69,94% e compósitos sem serragem 69,94%, sendo esses estatisticamente semelhantes.

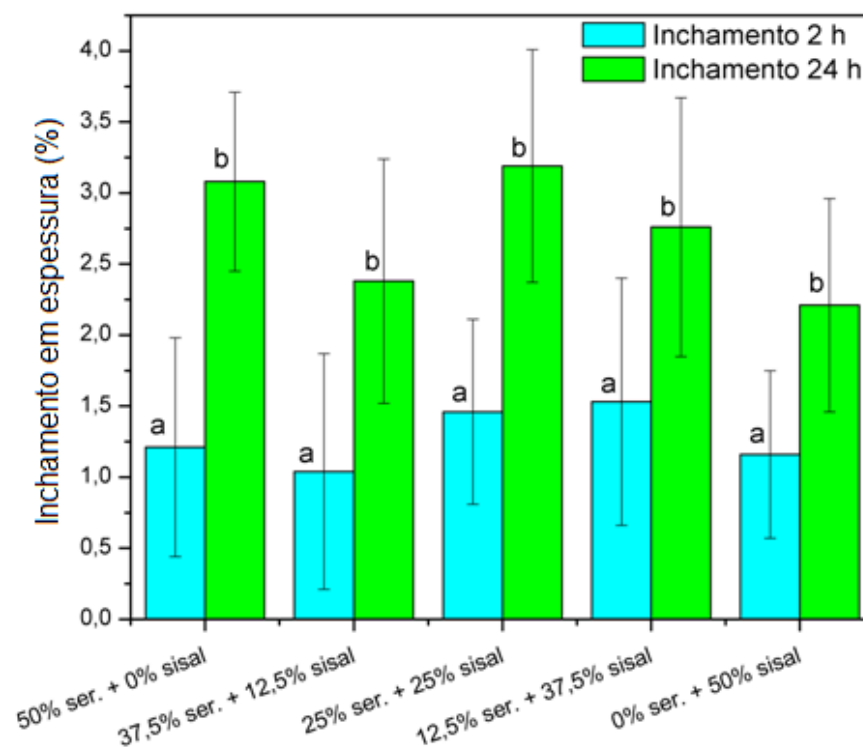
Nos compósitos com 25%, 12,5% e 0% de serragem nota-se que a redução da porcentagem de serragem favoreceu a absorção de água nas primeiras duas horas, mas teve pouca interferência na absorção durante 24 horas. Compósitos com 50% de serragem tiveram o dobro da absorção comparando-se às 2 e às 24 horas, e compósitos com 37,5% de serragem aumentaram cerca de 50% a absorção entre o mesmo período.

Moslemi (1974) afirma que compósitos produzidos com reforços vegetais de densidade elevada, acima de 750 kg/m^3 , tendem a absorver menos água quando comparados a compósitos produzidos com reforços de densidade menor, devido à influência da menor compactação dos componentes na produção dos compósitos.

Essa relação não foi constatada na avaliação de absorção de água dos compósitos produzidos, uma vez que, conforme o aumento do sisal, componente de maior massa específica, maior foi a absorção de água. Esse fato pode estar relacionado às características químicas dos reforços, como o tipo de extrativos presente no *Pinus taeda* que pode ter inibido a entrada de água. Porém, a presença de espaços vazios encontrados no interior dos compósitos com maior quantidade de sisal, que pode ser explicada pela dificuldade na homogeneização dos materiais, compactação do sisal, interação química fraca entre a fibra de sisal e a matriz, favorecem a entrada de água e preenchimento desses locais.

Resultados de inchamento em espessura estão apresentados na figura 28. O inchamento em espessura em 2 horas foi semelhante estatisticamente em todas as composições, variando, em média, de 1,04% em compósitos com 37,5% de serragem a 1,53% em compósitos com 12,5% de serragem. Em 24 horas também houve semelhança estatística em todas as composições, com variação média de 2,21% em compósito com 0% de serragem a 3,19% em compósito com 25% de serragem.

Figura 28 - Gráfico de inchamento em espessura após 2 e 24 horas de imersão



*Barras de mesma cor seguidas de mesma letra são consideradas iguais pelo teste de Tukey HDS a 95% de confiabilidade.

Fonte: O autor

Rosa (2015) analisou a absorção e o inchamento em espessura de painéis aglomerados de *Pinus taeda* e adesivo Ureia-formaldeído. Para painéis com densidade 0,6 g/cm³, a absorção em 2 horas foi de 12,68%; em 24 horas foi de 37,59%; já o inchamento em espessura em 2 horas foi de 5,45% e em 24 horas foi de 12,98%.

Macedo *et al.* (2015) estudaram painéis aglomerados de *Pinus taeda* com adesivo poliuretano derivado de óleo de mamona e obtiveram absorção de água em 2 horas de 2,88% e em 24 horas de 13,37%, enquanto que o inchamento em espessura em 2 horas foi de 1,8% e em 24 horas foi de 6,31%.

Pereira *et al.* (2017) caracterizaram compósitos de serragem de MDF e sisal dispersos em matriz de espuma de poliuretano derivado de óleo de mamona e obtiveram 0,29% de absorção de água em 2 horas de imersão e 2,81% em 24 horas em compósitos com 50% de espuma e 50% de serragem de MDF. Compósitos com 50% de espuma e 50% de sisal absorveram em 2 horas 5,32% e em 24 horas

12,39%. O inchamento em espessura em 24 horas de todas as diferentes composições foi semelhante a 4,14%.

Miranda *et al.* (2016) estudaram compósitos de curauá, *Ananas erectofilius* e sisal dispersos em matriz de adesivo poliuretano derivado de óleo de mamona. Em compósito reforçado apenas com curauá, em 24 horas, a absorção foi de 10,33% e o inchamento de 6,9%. Em compósito com reforço de sisal, após 24 horas de imersão, obteve-se 4,14% de inchamento em espessura e 10,95% de absorção de água.

Os resultados de absorção de água e inchamento em espessura sugerem um efetivo recobrimento das fibras e da serragem pela espuma, evitando a absorção de água pelos reforços. A água foi absorvida pelos compósitos ocupando os espaços vazios existentes na espuma sem provocar inchamento maior que 4% nos compósitos. Por terem esse comportamento, os compósitos podem ser utilizados como substitutos a painéis aglomerados e ao drywall especialmente em áreas úmidas, pois esses materiais não podem ser submetidos à umidade e não são biodegradáveis.

4.3.3 Flexão em três pontos

Na tabela 10 são apresentados os valores médios de tensão máxima e módulo de elasticidade encontrados no ensaio de flexão em três pontos.

Tabela 10 - Valores médios de tensão máxima, módulo de elasticidade, desvio- padrão e teste de Tukey das diferentes composições

Composição	Tensão máxima (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
1 – 50% ser. +0% sisal	6,65±2,15 b	752,58±175,72 a
2 – 37,5% ser. + 12,5% sisal	11,31±1,66 a	692,29±120,24 a
3 – 25% ser. + 25% sisal	4,85±1,74 c	258,79±74,46 b
4 – 12,5% ser.+ 37,5% sisal	2,36±0,87 d	234,77±73,34 b
5 – 0% ser. + 50% sisal	2,76±1,57 d	166,98±57,09 b

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

Fonte: O autor

A composição que apresentou maior resistência à flexão foi aquela constituída por 37,5% de serragem e 12,5% de sisal, com tensão máxima de 11,31 MPa e módulo de elasticidade de 692,29 MPa.

A presença de bolhas promove a redução da resistência, pois são incapazes de transmitir a tensão dos esforços ao restante do material, fragilizando-o. Na composição com 37,5% de serragem e 12,5% de sisal as partículas de serragem de *Pinus taeda* funcionaram como agente plastificante na acomodação das fibras curtas de sisal disperso. Dessa forma, promoveu-se melhor empacotamento e homogeneidade ao compósito, como pode ser observado na curva do perfil de densidade e imagem de raios-X da figura 26 (b) do item 4.3.1, que registra a produção de compósitos com melhor transferência de esforços mecânicos, elevando sua tensão máxima de flexão.

Para confirmar os resultados, foram refeitos compósitos com 37,5% de serragem e 12,5% de sisal com mesmo material e metodologias de fabricação e ensaio utilizadas nesse trabalho, obtendo-se resultados semelhantes aos encontrados anteriormente.

A tensão máxima de flexão foi semelhante estatisticamente entre os compósitos com 12,5% de serragem, 2,36 MPa e 0% de serragem, 2,76 MPa; os demais compósitos tiveram variações de 4,85 MPa em compósito de 25% de serragem, 6,65 MPa em compósito de 50% de serragem e 11,31 MPa em compósito de 37,5% de serragem, sendo esses diferentes estatisticamente.

O módulo de elasticidade, E , foi considerado semelhante entre as composições 1 e 2, sendo 752,58 MPa quando composto por 50% de serragem, 1, e 692,29 MPa quando composto por 37,5% de serragem, 2. Nos compósitos com 25% de serragem o E foi de 258,79 MPa, em 12,5% de serragem 234,77 MPa e 0% de serragem 166,98 MPa, sendo esses semelhantes estatisticamente.

Pereira *et al.* (2017) obtiveram tensão máxima de flexão de 14,64 MPa em compósito de matriz de espuma de poliuretano derivado de óleo de mamona, PU, reforçado apenas com serragem de MDF. Quando reforçado apenas com sisal disperso, esse valor passou para 26,08 MPa.

Silva *et al.* (2016) analisaram compósitos de matriz de adesivo de PU reforçado por sisal disperso e obtiveram tensão máxima de flexão de 30 MPa em compósitos produzidos sem aquecimento da prensa.

Rosa (2015) obteve tensão máxima de flexão de 10,72 MPa e módulo elástico de 1603,53 MPa em painéis aglomerados de *Pinus taeda* com adesivo ureia-formaldeído. Vasco (2014) analisou compósitos de fibras dispersas com matriz de PU e atingiu valor médio de resistência à flexão de 30 MPa e de módulo elástico de 2200 MPa.

4.3.4 Tração perpendicular

Na tabela 11 são apresentados os resultados do ensaio de tração perpendicular. Compósitos reforçados apenas com serragem tiveram o maior valor de tensão máxima média, 0,36 MPa, sendo estatisticamente diferente dos outros, assim como compósitos com 37,5% de serragem, que apresentaram tensão máxima de 0,29 MPa. Compósitos com 25%, 12,5% e 0% de serragem são estatisticamente semelhantes entre si e tiveram tensão variando de 0,20 a 0,16 MPa.

Tabela 11 - Resultados médios obtidos no ensaio de tração perpendicular, desvio-padrão e teste de Tukey HDS

Composição	Tensão máxima (MPa)
1 – 50% ser. +0% sisal	0,36 ± 0,04 a
2 – 37,5% ser. + 12,5% sisal	0,29 ± 0,08 b
3 – 25% ser. + 25% sisal	0,20 ± 0,07 c
4 – 12,5% ser.+ 37,5% sisal	0,19 ± 0,06 c
5 – 0% ser. + 50% sisal	0,16 ± 0,06 c

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

Fonte: O autor

A adição de sisal afetou negativamente a resistência à tração perpendicular dos compósitos, uma vez que seu aumento em relação à quantidade de serragem dificultou a produção dos compósitos, promovendo vazios no interior dos mesmos, o que favoreceu o rompimento dos corpos de prova quanto tracionados.

Pode-se atribuir a variação da resistência à densidade dos componentes, uma vez que compósitos produzidos com reforços de densidade baixa, como o *Pinus taeda*, tendem a possuir maior resistência à tração perpendicular devido à melhor

compactação dos componentes na prensagem dos materiais, quando comparada aos compósitos produzidos a partir de reforços de densidade elevada (MOSLEMI, 1974).

Esperava-se que, com o aumento da proporção de sisal, haveria também a redução da resistência à tração perpendicular pois, durante a expansão da espuma, a fibra de sisal se concentra em determinadas regiões, liberando espaço para o surgimento de excesso de bolhas e espaços vazios no compósito, o que não ocorre com a serragem. A interação química da matriz com os reforços é melhor com a serragem devido à presença de maior quantidade de lignina no *Pinus taeda* comparada à quantidade presente no sisal, o que favorece a transferência de esforços mecânicos da matriz para os reforços com o aumento de serragem. A quantidade de bolhas e vazios intensificada com o aumento da proporção de sisal promove a redução da resistência à tração perpendicular.

Rosa (2015) obteve 0,63 MPa de tração máxima em painéis aglomerados de densidade 0,6 g/cm³ formados por *Pinus taeda* com adesivo ureico, e 0,71 MPa em painéis do mesmo tipo com densidade 0,7 g/cm³.

Silva *et al.* (2002) analisaram painéis MDF de *Pinus caribaea* com adesivo de poliuretano derivado de óleo de mamona. Obtiveram de resistência média a tração perpendicular 0,76 MPa.

Negrão *et al.* (2014) produziram e caracterizaram painéis aglomerados com mix de espécies madeireiras (*Cedrela odorata*, *Cordia goeldiana*, *Ficus insipida*, *Ceiba pentandra*) com adesivo de PU derivado de óleo de mamona e adesivo ureico, UF. Em amostras de PU obteve-se resistência à tração perpendicular de 1,17 MPa; já em amostras com UF a resistência média foi de 0,84 MPa.

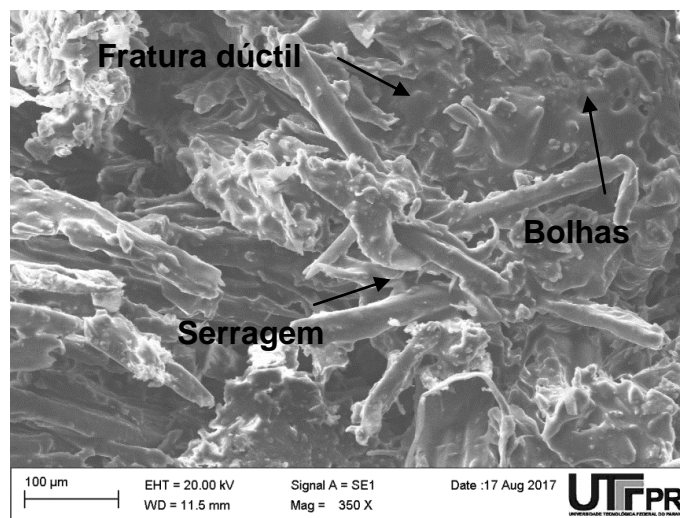
4.3.5 MEV

Nesse item são apresentadas imagens dos compósitos após o ensaio de flexão em três pontos e depois do ensaio de absorção de água com 24 horas de imersão. Para a obtenção de todas as micrografias realizadas após a imersão em água, os compósitos foram secos.

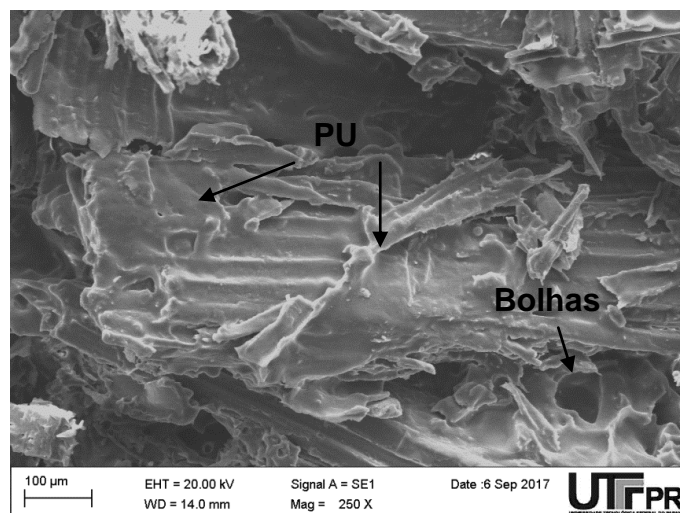
Na figura 29 observam-se as micrografias de MEV da composição 1 - 50% de espuma, 50% de serragem e 0% de sisal.

Pode-se notar na figura 29 (a) que a espuma está bem aderida à serragem, o ensaio de flexão causou fratura dúctil no compósito e há bolhas esperadas na matriz. Na figura 29 (b) observa-se que a absorção de água não provocou o aparecimento de trincas na matriz, nem o inchamento da serragem, que ficou bem aderida à espuma, sugerindo que a água ocupou apenas os espaços vazios presentes no compósito.

Figura 29 - Micrografias da composição 1 (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24 horas de imersão



(a)



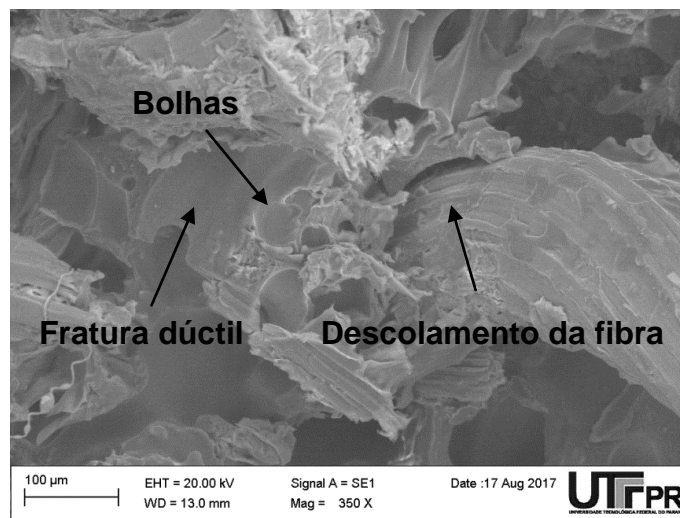
(b)

Fonte: O autor

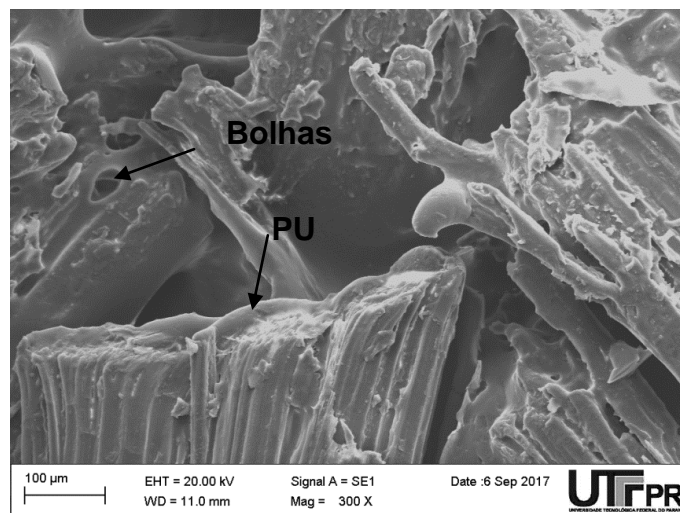
Na figura 30 observam-se as micrografias de MEV da composição 2 - 50% de espuma, 37,5% de serragem e 12,5% de sisal. Na figura 30 (a) pode-se notar a

presença de bolhas e de fratura dúctil ocasionada pelo ensaio de flexão, que provocou o descolamento da fibra de sisal e da serragem, gerando o aparecimento de marcas do arranque da serragem na espuma e um espaço entre a fibra de sisal e a matriz.

Figura 30 - Micrografias da composição 2 (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24 horas de imersão



(a)



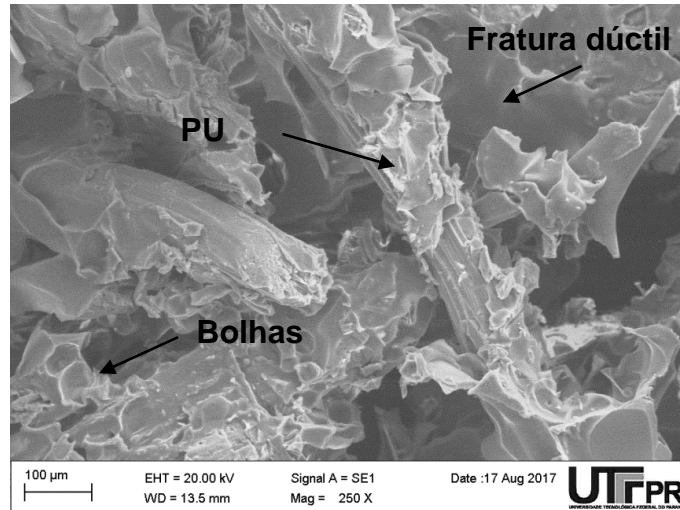
(b)

Fonte: O autor

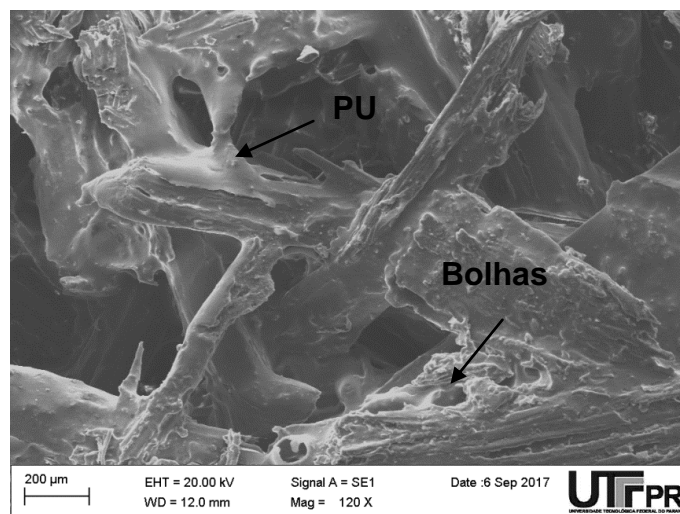
Na figura 30 (b) nota-se a presença de bolhas e o recobrimento do sisal pela espuma de PU, sem o inchamento das fibras, sugerindo que a absorção de água ocorreu pelos espaços vazios presentes no compósito.

Na figura 31 observam-se as micrografias de MEV da composição 3 - 50% de espuma, 25% de serragem e 25% de sisal.

Figura 31 - Micrografias da composição 3 (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24 horas de imersão



(a)



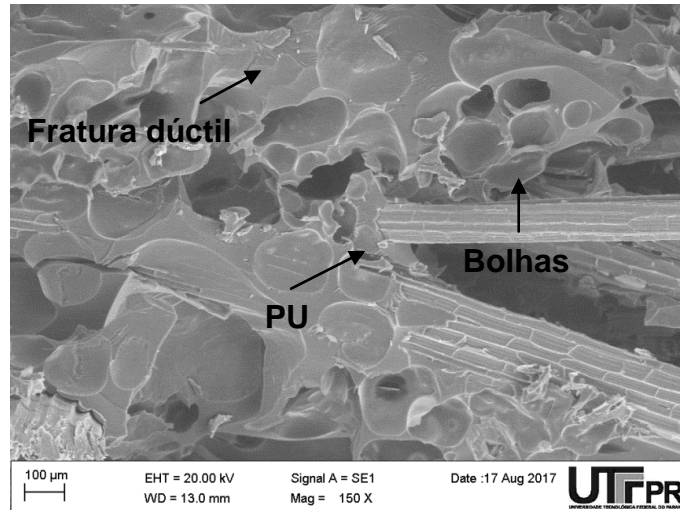
(b)

Fonte: O autor

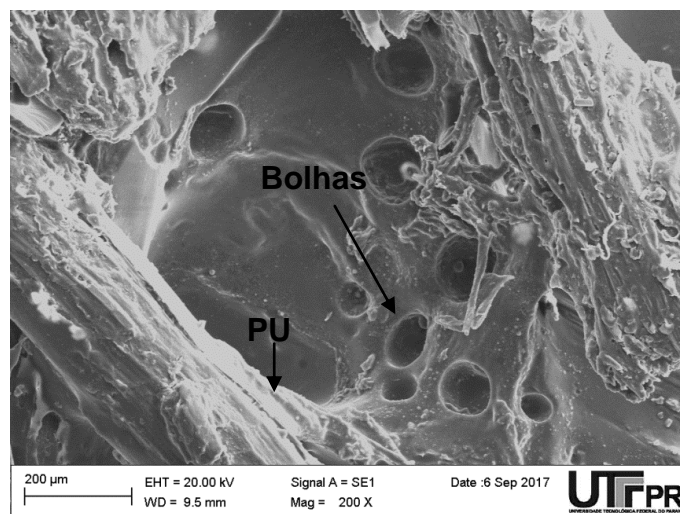
Na figura 31 (a) observa-se a presença de maior quantidade de bolhas comparada às figuras 29 e 30, assim como fratura dúctil ocasionada pelo ensaio de flexão em três pontos e adesão na interface matriz/reforço. Na figura 31 (b) pode-se ver grandes espaços vazios entre as fibras e boa adesão entre os reforços e a matriz, sem inchamento dos reforços, indicando que não houve intensa absorção de água pelos reforços e, sim, a entrada de água nos vazios dos compósitos.

Na figura 32 observam-se as micrografias de MEV da composição 4 - 50% de espuma, 12,5% de serragem e 37,5% de sisal.

Figura 32 - Micrografias da composição 4 (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24 horas de imersão



(a)



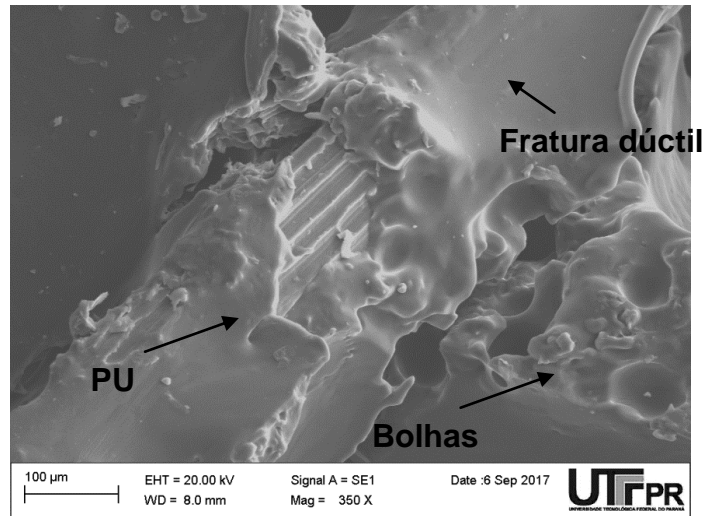
(b)

Fonte: O autor

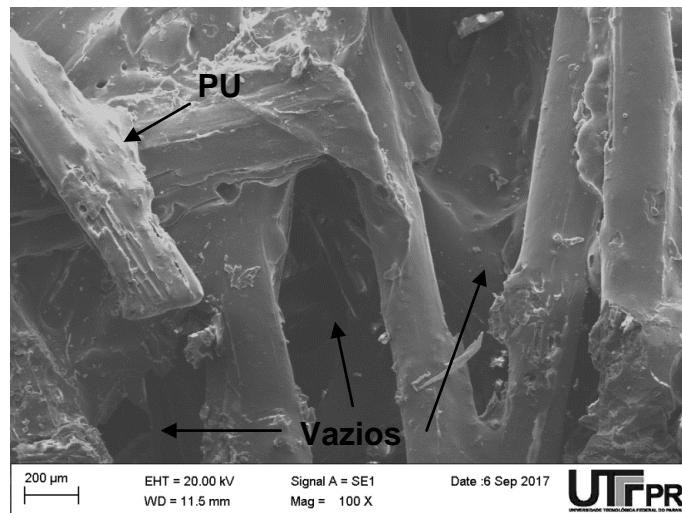
Na figura 32 nota-se a presença de bolhas e espaços vazios em maior quantidade que a verificada nas figuras 29, 30 e 31. Há aderência entre os reforços e a espuma, com fratura dúctil decorrente do ensaio de flexão, figura 32 (a), e sem inchamento das fibras, figura 32 (b).

Na figura 33 observam-se as micrografias de MEV da composição 5 - 50% de espuma, 0% de serragem e 50% de sisal.

Figura 33 - Micrografias da composição 5 (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24 horas de imersão



(a)



(b)

Fonte: O autor

Na figura 33 (a) pode-se perceber o recobrimento da fibra de sisal pela espuma, a presença de bolhas e fratura dúctil ocasionada pelo ensaio de flexão em três pontos. Na figura 33 (b), mesmo após a absorção de água, nota-se intacta a interface matriz/reforço, contudo, a presença de espaços vazios é intensificada nessa composição, comparando-se as outras composições, sugerindo que a alta absorção de água dessa composição, comparada as demais, deve-se aos vazios que foram preenchidos por água durante o ensaio.

Em todas as micrografias é possível perceber a aderência entre a espuma e o reforço, uma vez que a serragem e o sisal são cobertos pela matriz. Na figura 30 nota-se a uniformidade na organização das partículas de serragem que, por serem pequenas, favoreceram a distribuição e o empacotamento dos componentes e promoveram o aumento da proximidade das partículas, quando comparado as outras composições, aumentando a resistência mecânica desses compósitos em relação aos outros.

O aumento da proporção de sisal dificultou a mistura dos componentes na produção dos compósitos, bem como a formação do colchão, e favoreceu a formação de bolhas devido à maior expansão da espuma ocasionada pela dificuldade de empacotamento dos componentes na formação dos compósitos. Esse resultado promoveu o aumento da quantidade de espaços vazios e bolhas no interior dos mesmos. Com isso, houve maior absorção de água nos compósitos com maior quantidade de sisal comparando-se àqueles cuja proporção de serragem é maior.

Pereira *et al.* (2017) analisaram imagens de MEV de compósitos com matriz de espuma de poliuretano derivado de óleo de mamona reforçados por serragem de MDF e sisal disperso. Observaram fratura dúctil, presença de bolhas e aderência do reforço com a matriz.

Protzek *et al.* (2016) analisaram micrografias de compósitos de pinhão e PU derivados de óleo de mamona. Observaram adesão das partículas ao adesivo, presença de bolhas e fratura dúctil. Miranda *et al.* (2016), em análise de micrografias, verificaram a interação entre as fibras de curauá e a matriz de poliuretano em seus compósitos, além de bolhas e fibras fraturadas pelo ensaio de flexão.

Vasco (2014) analisou imagens de MEV de compósitos de PU derivado de óleo de mamona reforçado por sisal disperso com e sem radiação gama 25 kGy e visualizou áreas de aderência entre a fibra e o adesivo, além de bolhas em ambas situações.

4.3.6 *Comparações entre as composições com e sem tratamento em NaOH*

Sabendo a) da natureza polar e hidrofílica da madeira de *Pinus taeda*; b) das fibras de sisal; c) da característica apolar e hidrofóbica de matrizes poliméricas; d)

das dificuldades de compatibilidade da interface matriz/reforço e da existência de extrativos presentes nos reforços que também podem afetar a interface matriz/reforço, foram produzidos compósitos com partículas de serragem de *Pinus taeda* tratada em NaOH (1%).

Esse tratamento foi realizado com o intuito de analisar sua eficiência em compósitos produzidos com espuma rígida de poliuretano derivado de óleos vegetais, buscando equilibrar a quantidade de extrativos incompatíveis e a quantidade de lignina disponível para a obtenção de ligações químicas entre os componentes do compósito.

Neste item são apresentados os resultados da caracterização física e mecânica dos compósitos produzidos com serragem tratada em NaOH – Composição 6, bem como comparações desses compósitos aos de mesma composição, porém sem tratamento em NaOH – Composição 2.

4.3.6.1 Massa específica, perfil de densidade e imagens raios-X

A massa específica do compósito feito com tratamento químico, comparado ao de mesma composição sem tratamento na serragem de *Pinus taeda*, é apresentada na tabela 12.

Tabela 12 - Valores médios de densidade, desvio-padrão e teste de Tukey das composições com 37,5% serragem com e sem tratamento em NaOH

Compósito	Massa específica (kg/m ³)
2 - 37,5% ser. + 12,5% sisal	644,76±21,45 a
6 - 37,5% ser. NaOH + 12,5% sisal	638,37±19,13 a

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

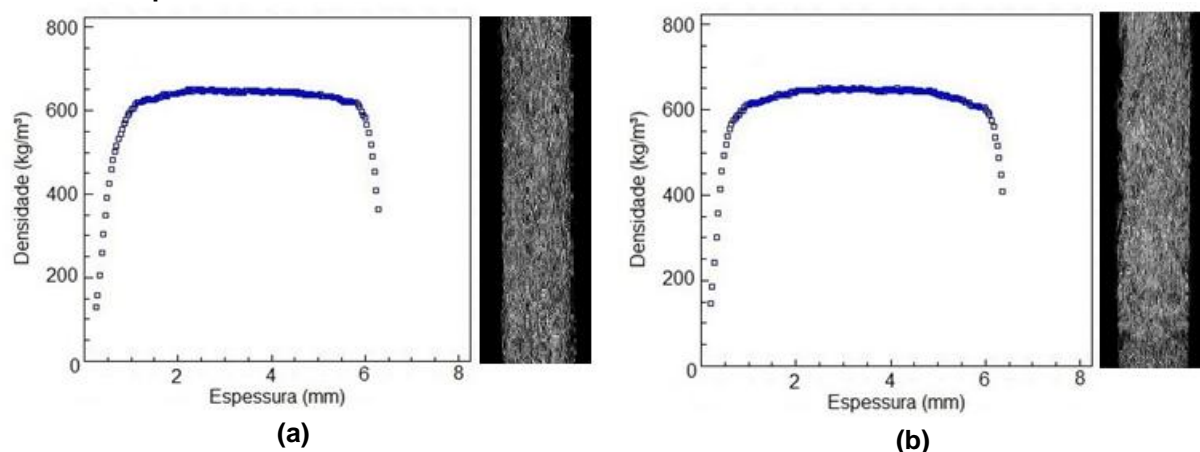
Fonte: O autor

Pode-se perceber que o tratamento em hidróxido de sódio não afetou a massa específica do compósito, mantendo-se semelhante ao compósito 2, uma vez que as condições de produção de ambos foi a mesma. No entanto, apesar da semelhança estatística, nota-se que houve uma ligeira redução de massa específica

nos compósitos produzidos com serragem de *Pinus taeda* tratada em NaOH, fato que pode estar relacionado à solubilidade desse reforço em hidróxido de sódio pois, ao realizar o tratamento, foram retirados compostos como extrativos, lignina e holocelulose, reduzindo a massa específica do *Pinus taeda* que, por sua vez, promoveu a redução da massa específica do compósito.

Na figura 34 são apresentados os perfis de densidade dos compósitos com 37,5% de serragem e 12,5% de sisal com e sem tratamento químico em NaOH.

Figura 34 - Curvas de densidade em função da espessura e imagens de raios-X dos compósitos com 37,5% de serragem e 12,5% de sisal. (a) Sem tratamento químico; (b) Com tratamento químico em NaOH



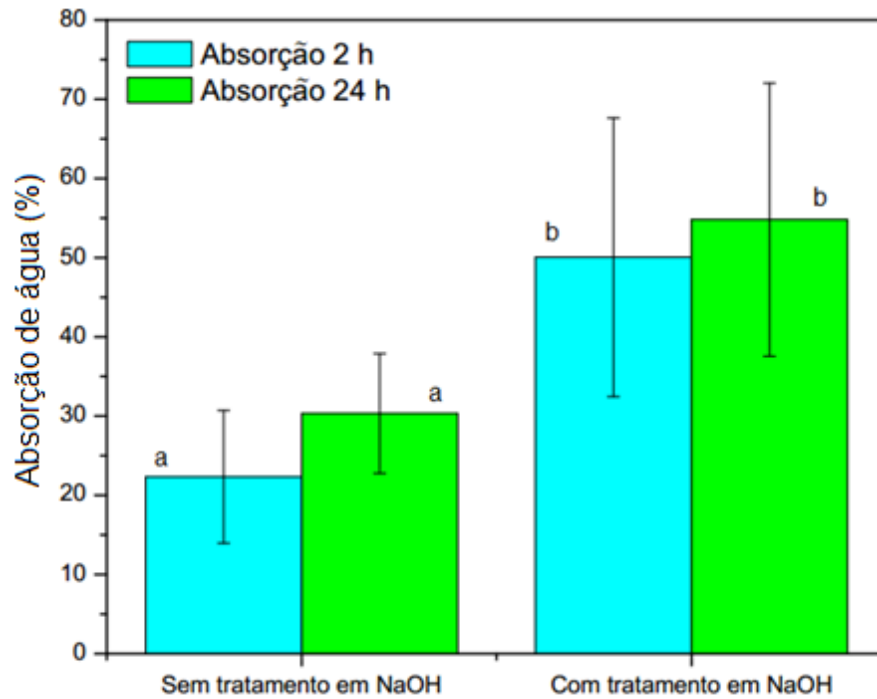
Fonte: O autor

Pode-se notar semelhança entre os perfis de densidade dos compósitos de mesma constituição, diferenciados pelo tratamento da serragem em NaOH, e suas respectivas imagens de raios-X em relação à densidade, à espessura, à homogeneidade, às superfícies regulares e ao empacotamento adequado entre serragem e fibras, promovendo poucos espaços de baixa densidade. Logo, o tratamento em NaOH não afetou o perfil de densidade dos compósitos.

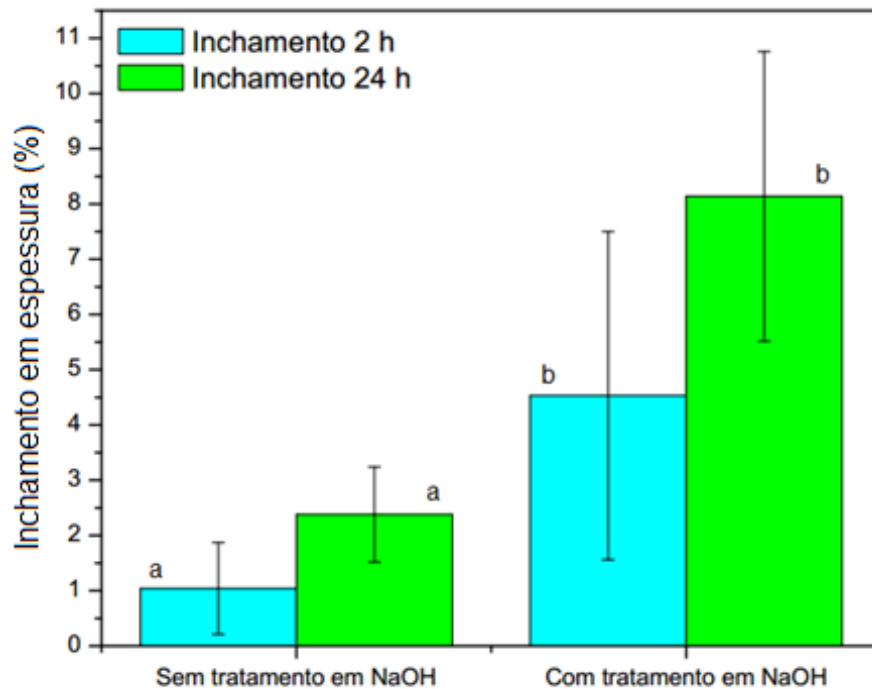
4.3.6.2 Absorção de água e inchamento em espessura

Na figura 35 estão apresentados os gráficos comparativos de absorção de água e inchamento em espessura de compósitos com 37,5% de serragem com e sem tratamento químico em NaOH.

Figura 35 - Gráficos comparativos das composições 2 e 6 - sem e com serragem tratada em NaOH (a) Absorção de água; (b) Inchamento em espessura



(a)



(b)

*Barras de mesma cor, no mesmo gráfico, seguidas de mesma letra são consideradas iguais pelo teste de Tukey HDS a 95% de confiabilidade.

Fonte: O autor

Pode-se observar que todos os resultados do compósito com tratamento em NaOH foram maiores que o sem tratamento. A absorção de água em 2 horas passou de 20,33% para 50,05% quando a serragem foi submetida a tratamento. Em 24 horas, a absorção passou de 30,31% para 54,80% na mesma situação. O inchamento em espessura nos compósitos com tratamento foi o maior obtido dentre todas as diferentes composições, sendo de 4,53% em 2 horas e 8,14% em 24 horas.

O tratamento em NaOH afetou negativamente a absorção de água e o inchamento em espessura, uma vez que, através dele, houve a retirada da lignina e de extrativos que podem funcionar como proteção à absorção de água, favorecendo a absorção de água pela serragem, o que promove seu inchamento e, conseqüentemente, o inchamento do compósito.

4.3.6.3 Flexão em três pontos

Na tabela 13 estão apresentados valores médios de tensão máxima e módulo de elasticidade dos compósitos com 37,5% de serragem e 12,5% de serragem com e sem tratamento químico.

Tabela 13 - Valores médios de tensão máxima, módulo de elasticidade (E), desvio-padrão e teste de Tukey de compósito com 37,5% de serragem e 12,5% de sisal com e sem tratamento químico em NaOH

Composição	Tensão máxima (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
2 - 37,5% ser. + 12,5% sisal	11,31 ± 1,66 a	692,29 ± 120,24 a
6 - 37,5% ser. NaOH + 12,5% sisal	4,84 ± 1,69 b	492,62 ± 112,23 b

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

Fonte: O autor

Pode-se perceber que houve alteração na resistência à flexão quando a serragem foi submetida ao tratamento químico, passando a tensão máxima de flexão de 11,31 MPa para 4,84 MPa e o módulo de elasticidade de 692,29 MPa para 492,62 MPa. Esse fato está relacionado à retirada de lignina da serragem através do tratamento em NaOH que promove a redução da adesão química entre a espuma e o reforço, diminuindo a resistência do compósito.

4.3.6.4 Tração perpendicular

Na tabela 14 são apresentados os resultados médios dos compósitos de 37,5% de serragem com e sem tratamento em NaOH.

Tabela 14 - Resultados médios obtidos no ensaio de tração perpendicular, desvio-padrão e teste de Tukey HDS para compósitos de 37,5% de serragem com e sem tratamento em NaOH

Composição	Tração máxima (MPa)
2 - 37,5% ser. + 12,5% sisal	0,29 ± 0,08 a
6 - 37,5% ser. NaOH + 12,5% sisal	0,25 ± 0,09 a

*Valores seguidos de mesma letra são considerados iguais pelo teste de Tukey HDS a 95% de confiabilidade

Fonte: O autor

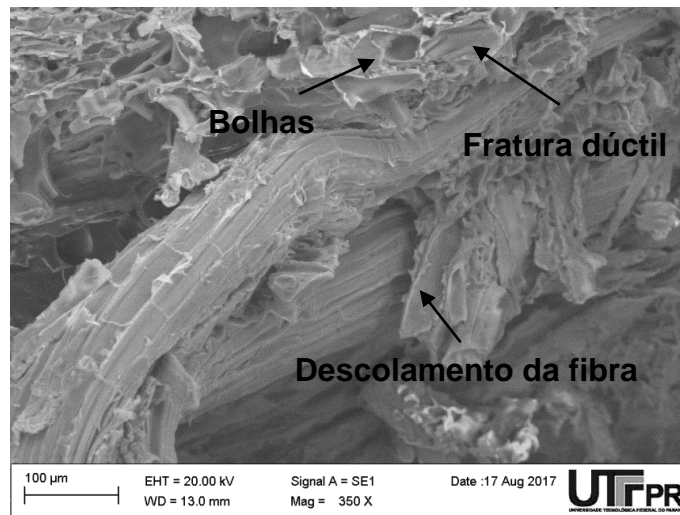
O tratamento da serragem em NaOH não afetou significativamente a aderência espuma/reforço sob o esforço de tração, uma vez que os resultados obtidos nesse ensaio foram considerados estatisticamente semelhantes pelo teste de Tukey (Tabela 13). No entanto, o tratamento reduziu ligeiramente a resistência à tração perpendicular dos compósitos, sugerindo uma leve diminuição da lignina presente na serragem de *Pinus taeda*, além da redução da quantidade de ligações químicas formadas entre o reforço e a espuma de poliuretano.

4.3.6.5 MEV

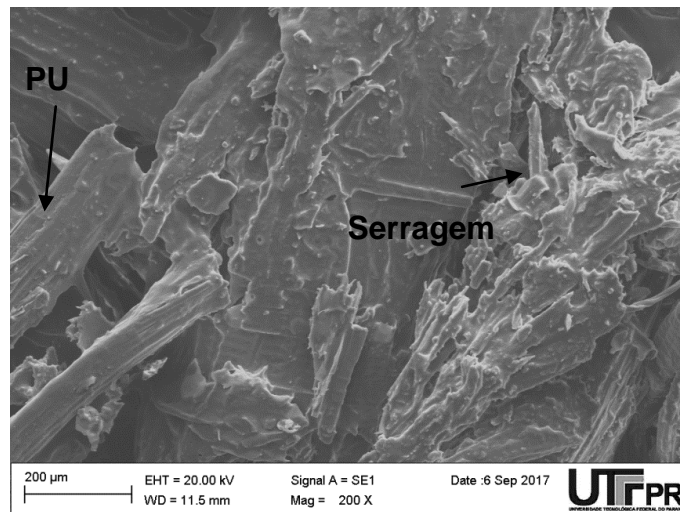
Na figura 36 são apresentadas micrografias de MEV da composição 6,50% de espuma, 37,5% de serragem e 12,5% de sisal com serragem tratada em NaOH.

Na figura 36 (a) nota-se aderência na interface reforço/matriz com seu descolamento ocasionado pelo ensaio de flexão em três pontos. Há presença de bolhas e marcas de arrancamento de serragem provocadas pelo esforço do ensaio. Na figura 36 (b) é possível ver o recobrimento dos reforços pela espuma e presença de poucos espaços vazios comparado às composições com maior quantidade de sisal, sugerindo que o tratamento da serragem em NaOH promoveu a retirada parcial da lignina presente nesse reforço, favorecendo a absorção de água por ele.

Figura 36 - Micrografias da composição 6. (a) Fratura após ensaio de flexão em três pontos; (b) Superfície após ensaio de absorção de água com 24 horas de imersão



(a)



(b)

Fonte: O autor

Comparando as figuras 30 e 36, nota-se grande semelhança entre as imagens, bem como a presença de afastamento entre a fibra de sisal e a matriz, possivelmente causada pela força exercida através do ensaio de flexão. Além disso, em ambos há locais de aderência na interface reforço/matriz e presença de bolhas.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A expansão excessiva da espuma após a obtenção dos compósitos promoveu a redução da massa específica dos compósitos, afetando negativamente todas as características físicas e mecânicas;
- O aumento da proporção sisal:serragem dificultou a mistura manual dos componentes e a formação do colchão, o que gerou vazios internos que afetaram a resistência mecânica e física dos compósitos;
- Compósitos com maior quantidade de serragem apresentaram homogeneidade no perfil de densidade, sendo que o aumento da proporção sisal:serragem reduziu a homogeneidade do compósito;
- As partículas de serragem de *Pinus taeda* funcionaram como agente plastificante, facilitando o empacotamento dos compósitos;
- A absorção de água dos compósitos não causou inchamento nos reforços nem trincas na matriz;
- A distribuição dos esforços mecânicos foi mais eficiente em compósitos produzidos com 37,5% de serragem e 12,5% de sisal sem serragem tratada em NaOH – Composição 2, os quais apresentaram maior resistência à flexão e menor absorção de água em 24 horas;
- O tratamento químico da serragem em NaOH proporcionou ao compósito a redução da resistência à flexão, aumento da absorção de água e do inchamento em espessura, porém não afetou o perfil de densidade, a resistência à tração perpendicular e a aparência dos compósitos em relação à composição de mesma proporção, 37,5% de serragem e 12,5% de sisal;
- Os compósitos produzidos apresentaram densidade média e baixa, com perspectiva de uso em mobiliário e artesanato.

REFERÊNCIAS

- AGEFLOR [Ageflor]. Disponível em: <www.ageflor.com.br> Acesso em: 03 set. 2016.
- ALVIM, D. S.; GATTI, L. V.; SANTOS, M. H.; YAMAZAKI, A. Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 2, p. 189-196, 2011.
- AMERICAN STANDARDS FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3878-07**: Standard Terminology of Composite Materials. Conshohocken, USA, 2015.
- AMERICAN STANDARDS FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790-03**: Standard Terminology of Composite Materials. Conshohocken, USA, 2015.
- ANDRADE, A. S. de. **Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda* L.: Influência da idade e classe de produtividade**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Ciências Florestais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.
- AQUINO NETO, F. R.; BRICKUS, L. S. R. Padrões referenciais para análise de resultados de qualidade físico-química do ar de interiores visando à saúde pública. **Rev. Brasindoor**, p. 3-4, 1999.
- ARAÚJO, M. C. B. de & COSTA, M. F. da. Lixo no ambiente marinho. **Ciência hoje**, v. 32, n. 191.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PAINÉIS DE MADEIRA – ABIPA. **Programa Setorial da Qualidade de Painéis de Partículas de Madeira e Painéis de Fibra de Madeira**. Texto de referência, abr. 2013.
- AZEVEDO, E. C. **Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretana derivado do óleo de mamona**. 2009. Tese (Doutorado) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.
- AZEVEDO, E.; NASCIMENTO, E. M.; CHIERICE, G. D.; CLARO NETO, S.; LEPIENSKI, C. M. UV and gamma irradiation effects on surface properties of polyurethane derivate from castor oil. **Polímeros**, v. 23, n. 3, p. 305-311, 2013.
- BALTIERI, D. A aspiração involuntária de solventes no ambiente de trabalho está me afetando? **Saúde e Bem-estar**, 2016. Disponível em: <<http://vyaestelar.uol.com.br/post/4689/a-aspiracao-involuntaria-de-solventes-no-ambiente-de-trabalho-esta-me-afetando>> Acesso em: 13 set. 2017.
- BELINI, U. L.; FIORELLI, J.; SAVASTANO Jr. H.; LEITE, M. K.; TOMAZELLO FILHO, M. Formaldeído livre em painéis de eucalipto e cana-de-açúcar. **Ciência da Madeira**, v. 6, n. 2, p. 94-99, 2015.
- BJORNDAL, K. A.; BOLTEN, A. B.; LAGUEUX, C. J. Ingestion of marine debris by juvenile sea turtles in coastal Florida habitats. **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, n. 3, p. 154-158, 1994.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

BRASIL. **Lei nº 6514**. Altera o Capítulo V do Título II da Consolidação das Leis do Trabalho, relativo à segurança e medicina do trabalho e dá outras providências. Brasília: Presidência da República, 22 de dezembro de 1977.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **11ª Reunião Ordinária**. Brasília, DF, 2015.

BREGINSKI, H. D. B. **Qualidade do ar: estudo sobre a presença de formaldeído**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Engenharia da construção civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

BRICKUS, L. S. R.; AQUINO NETO, F. R. A qualidade do ar de interiores e a química. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, 1999.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5.ed. Rio Janeiro: LTC, 2002. 589p.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CANGEMI, J. M.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; SANTOS, A. M. dos. Study of the biodegradation of a polymer derived from castor oil by scanning electron microscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy. **Polímeros** [on-line], v. 16, n. 2, p. 129-135, 2006.

CANGEMI, J. M.; CLARO NETO, S.; SANTOS, A. M. Biodegradation: An alternative for minimizing the impacts from plastic residues. **Química Nova na Escola**, v. 22, p. 17-21, 2006.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. A Revolução Verde da Mamona. **Química Nova na Escola**, v. 32, p. 3-8, 2010. [Impresso]

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. Poliuretano: de travesseiro a preservativos, um produto versátil. **Química Nova na Escola**, v. 31, p. 159-164, 2009. [Impresso]

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O. Biodegradation of polyurethane derived from castor oil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 201-206, 2008.

CARDOSO, G. T. **Caracterização da espuma rígida de poliuretano (PU) derivada de óleo de mamona para isolamento térmico na construção**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

CARDOSO, G. T.; CLARO NETO, S.; VECCHIA, F. Rigid foam polyurethane (PU) derived from castor oil (*Ricinus communis*) for thermal insulation in roof systems. **Frontiers of Architectural Research**, v. 1, p. 348-356, 2012.

CHAND, N.; HASHMI, S. A. R. Mechanical properties of sisal fiber at elevated temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 6724-6728, 1993.

CHIROMITO, E. M. S.; CAMPOS, C. I. de; FERREIRA, B. S.; CHRISTOFORO, A. L.; LAHR, F. A. R. Propriedades mecânicas de painéis produzidos com lascas de madeira em três diferentes comprimentos. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 109, p. 175-180, 2016.

CLARO NETO, S. **Caracterização físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseo**. 1997. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos – USP, São Carlos-SP.

COELHO, P. I. C. **Exposição aos Compósitos orgânicos voláteis: trabalhadores em cozinhas escolares**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Segurança e Higiene do trabalho, Instituto Politécnico de Lisboa, Lisboa.

COHEN, Y. Volatile organic compounds in the environment: A multimedia perspective. In: VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENT. ASTM INTERNATIONAL. **Anais...**1996.

CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; & HAGE Jr., E. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.

DAHLSTROM HEUSER, V.; ERDTMANN, B.; KVITKO, K.; ROHR, P.; SILVA, J. Evaluation of genetic damage in Brazilian footwear-workers: Biomarkers of exposure, effect, and susceptibility. **Toxicology**, v. 232, p. 235-247, 2007.

DUNKY, M. Analysis of Formaldehyde Condensation Resins for the Wood Based Panels Industry. In: 1st EUROPEAN PANEL PRODUCTS SYMPOSIUM, Llandudno, North Wales, UK, 9-11 October. **Anais...** 1997.

EUROPEAN STANDARD. EN 317. **Determination of swelling in thickness after immersion in water**. English version, 2002.

EUROPEAN STANDARD. EN 319 **Determinação da resistência à tração perpendicular às faces da placa**. Versão Portuguesa, 2002.

EUROPEAN STANDARD. EN 323. **Determinação da massa específica**, 2002.

FAGUNDES, H. A. V. **Diagnóstico da produção de madeira serrada e geração de resíduos do processamento de madeira de florestas plantadas no Rio Grande do Sul**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS.

FUENTE, A.; MCPHERSON, B. Organic solvents and hearing loss: the challenge for audiology. **International Journal of audiology**, v. 14, p. 367-381, 2006.

FOGAÇA, J. R. V. **Poliuretano**. Alunos On-line, 2013. Disponível em: <<http://alunosonline.uol.com.br/quimica/polimeros-poluicao-lixo.html>> Acesso em: 08 jul. 2016.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GIODA, A.; AQUINO NETO, F. R. de. Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 359-365, maio/2003.

GURGEL, M. M. **Avaliação das propriedades de colagem de taninos de Pinus oocarpa e de suas misturas com taninos de acácia negra e uréia-formaldeído**. 2008. Trabalho (Conclusão de Curso) – Engenharia Florestal, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ.

HAUPTMANN, M.; LUBIN, J. H.; STEWART, P. A.; HAYES, R. B.; BLAIR, A. Mortality from Solid Cancers among Workers in Formaldehyde Industries. **American Journal of Epidemiology**, v. 159, n. 2, p. 1117-1130, 2004.

HEINS, I. **Systematische Erfassung und Dokumentation der mikronatomischen Merkmale der Nadelhölzer aus Klasse der Pinatae**. 2005. 210p. Tese (Doutorado em Ciências) – Technische Universität München, München-AL.

HERPIN G.; GAUCHARD G. C.; VOURIOT, A.; HANNHART, B.; BAROT, A.; MUR, J. M.; ZMIROU-NAVIER D.; PERRIN, P. P. Impaired neuromotor functions in hospital laboratory workers exposed to low levels of organic solvents. **Neurotoxicity Research**, n. 3-4, p. 185-196, 2008.

IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. Lyon, v. 88, p. 39-325, 2004.

IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Outdoor air pollution. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. Lyon, v. 109, p. 35-134, 2015.

Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva [INCA]. **Formol ou Formaldeído**, 2006. Disponível em: <http://www1.inca.gov.br/conteudo_view.asp?ID=795>. Acesso em: 19 out. 2017.

ISENMANN, A. **Processos Industriais – Prática “Polímeros”**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2010? Disponível em: <http://www.timoteo.cefetmg.br/site/sobre/cursos/quimica/repositorio/roteiros/arq/Pratica_Polimeros.pdf> Acesso em: 01 set. 2016.

IWAKIRI, Setsuo. **Painéis de Madeira reconstituída**. Curitiba: EDFUPEF, 2005.

JESUS, J. M. H. **Estudo do adesivo poliuretano à base de mamona em madeira laminada colada**. 2000. Tese (Doutorado) – Engenharia de Materiais, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos-SP.

JESUS, L.; ANDRADE, I.; POCINHO, M.; GIRÃO, A. Exposição Ocupacional ao Formaldeído, COV e Partículas: Impacto na Saúde Humana. **Interações: Sociedade e as novas modernidades**, n. 22, nov. 2013. ISSN 0873-0725.

JOSEPH, S.; SREEKALA, M. S.; OOMMEN, Z.; KOSHY, P.; THOMAS, S. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibers and glass fibers. **Composites Science and Technology**, v. 62, n. 14, p. 1857-1868, 2002.

KIENEN, V. D.; PROTZEK, G. R.; AZEVEDO, E. C. Estudo comparativo de compósitos de PU derivado do óleo de mamona e serragem com diferentes técnicas de obtenção. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais...** 2017.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B. de; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. de. **Química da Madeira**. 3.ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

KNOP, A.; PILATO, L. A. **Phenolic resins**. Berlin: Springer-Verlag, p. 313, 1985.

LEE C. S.; OOI, T. L.; CHUAH, C. H.; AHMAD, S. Rigid polyurethane foam production from palm oil-based epoxidized diethanolamides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 12, p. 1161-1167, 2007.

LIGOWSKI, E.; SANTOS, B. C.; FUJIWARA, S. T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 25, n. 1, p. 70-75, 2015.

MACEDO, B. S. de; PROTZEK, G. R. **Análise da degradação térmica do FT-IR do poliuretano derivado do óleo de mamona utilizado como isolante térmico**. 2013. Trabalho (Conclusão de Curso) – Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

MACEDO, L. B. de; FERRO, F. S.; VARANDA, L. D.; CAVALHEIRO, R. S.; CHISTOFORO, A. L.; LAHR, F. A. R. Propriedades físicas de painéis aglomerados de madeira produzidos com adição de película de polipropileno biorientado. **Rev. Bras. de Eng. Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 674-679, 2015.

MALONEY, T. M. **Modern particleboard & Dry-process fiberboard manufacturing**. 2.ed. São Francisco: Miller Freeman Inc., 1993. 689p.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução à polímeros**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARINHO, N. P.; NASCIMENTO, E. M.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E.; NETO, S. C.; AZEVEDO, E. C. Caracterização Física e Térmica de Compósito de Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona Associado com Partículas de Bambu. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 2, p. 201-205, 2013.

MARTIN, R. A.; MATTOSO, L. H. C. Estudo do comportamento térmico de fibras de sisal e seus componentes através de DSC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, **Anais...** São Paulo, 2000.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.

MATTOS, R. L. G.; CHAGAS, F. B.; GONÇALVES, R. M. Painéis de madeira no Brasil: panorama e perspectivas. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 27, p. 121-156, mar. 2008.

MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C.; CURVELO, A. A. S. Sisal Fiber: Morphology and Applications in Polymer Composites. In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. (Eds.). **Lignocellulose-Plastic Composites**. São Paulo: UNESP, 1997. p. 241-299.

MELO, R. R.; SANTINI, E. J.; HASELEIN, C. R.; STANGERLIN, D. M.; MULLER, M. T., DEL MENEZZI, C. H. S. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Eucalyptus grandis* colados com ureia-formaldeído e tanino-formaldeído. **Floresta**, v. 40, n. 3, 2010, p. 497-506.

MENGIATTO Jr., J. D. **Fibras de sisal: estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica**. 2006. Tese (Doutorado) – Ciências (Físico-Química), Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

MERLINI C.; SOLDI V.; BARRA G. M. O. Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. **Polymer Test**, n. 30, p. 833-840, 2011.

MESQUITA, A. C.; MORI, M. N.; SILVA, L. G. A. Polymerization of vinyl acetate in bulk and emulsion by gamma irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 71, p. 251-254, 2004.

MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA [Degeo UFOP], 1999. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>> Acesso em: 26 ago. 2016.

MIRANDA, M. N. de; GEBAUER, L. H.; VASCO, M. C.; CLARO NETO, S.; AZEVEDO, E. Mechanical properties of the curauá/sisal – polyurethane composites by the percentage of sisal fiber. In: BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS. **Anais...** 2016.

MISHRA, S.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. A. A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, n. 11, p. 955-974, 2004.

MOLLEKEN, R. E.; TRIANOSKI, R.; CLARO NETO, S.; PEREIRA, C. P.; IWAKIRI, S.; AZEVEDO, E. C. Evaluation of pressing time in the production of edge glued panel with adhesive polyurethane derived from castor oil. **Applied adhesion science**, v. 4, n. 9, 2016. [3RD LUSO-BRAZILLIAN CONFERENCE ON ADHESION AND ADHESIVES]

MOSIEWICKI, M. A.; DELL'ARCIPRETE, G. A.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Polyurethane Foams Obtained from Castor Oil-based Polyol. **Journal of Composite Materials**, v. 43, n. 25, p. 3057-3072, 2009.

MOSLEMI A. A.; GARCIA, J. F.; HOFSTRAND, A. D. Effect of various treatments and additives on wood-Portland cement water systems. **Wood and Fiber Science**, v. 15, n. 2, p. 164-176, 1983.

MOSLEMI, A. A. **Particleboard: Materials**. Illinois: Southern Illinois University Press, 1974. p. 256. (v. I)

NABI SAHEB, D.; JOG, J. P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. **Advances in Polymer Technology**, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999.

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM. **Final report on carcinogens. Background document for formaldehyde**. Washington: U.S. Department of Health and Human Services, 2010.

NEGRÃO, W. H.; SILVA, S. A. M. de; CHRISTOFORO, A. L.; LAHR, F. A. R. Painéis aglomerados fabricados com mistura de partículas de madeiras tropicais. **Ambiente construído**, v. 14, n. 3, p. 103-112, 2014.

NEIRA, D. S. M. **Desenvolvimento de um compósito de espuma rígida de poliuretana de mamona e fibras de sisal para isolamento térmica**. 2014. Tese (Doutorado) – Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

NORBACK, D.; BJORNSSON, E.; JANSON, C.; WIDSTROM, J.; BOMAN, G. Asthmatic symptoms and volatile organic compounds, formaldehyde, and carbon dioxide in dwellings. **Occupacional & Environmental Medicine**, v. 52 n. 6, p. 388-395, 1995.

OLIVEIRA, F. de. **Lignosulfonato de sódio como agente de modificação da superfície de fibras lignocelulósicas e da formulação de termorrígido fenólico**.

2010. Dissertação (Mestrado) – Ciências (Físico-Química), Instituto de Química de São Carlos, São Carlos-SP.

OLIVEIRA, L. S. R. **Os princípios e fundamentos da radiologia industrial**, 2003. Disponível em: <http://www.tecnologiaradiologica.com/materia_riconceito.htm> Acesso em: 03 out. 2017.

PANSHIN, A. J.; DE ZEEUW, C. **Text book of wood technology: Structure, identification, properties and uses of commercial woods of the US. And Canadá**, 1980. 722p.

PEREIRA, C. R. **Viabilidade da utilização da madeira de *Pinus chiapensis* para a produção de painéis cimento-madeira**. 2015. Trabalho (Conclusão de Curso) – Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

PEREIRA, C. R.; MÖLLEKEN, R. E.; CLARO NETO, S.; TRIANOSKI, R.; AZEVEDO, E. Avaliação da adição de sisal orientado em painéis aglomerados de *Pinus taeda* com espuma de poliuretano derivado de óleo de mamona. In: XV EBRAMEM: Encontro Brasileiro de Madeiras e em Estruturas de Madeira. **Anais...**, Curitiba, 2016.

PEREIRA, C. R.; BUFFON, S. J.; CLARO NETO, S.; AZEVEDO, E. Caracterização de compósitos de espuma rígida de poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado com serragem de MDF fibras de sisal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais...** 2017.

PHILLIPS, E. W. J. Identification of Softwoods by their Microscopic Structure. **Forest Products Research**, London, n. 22, p. 1-50, 1963.

PIO, N. da S. Avaliação da madeira de *Eucalyptus scabra* (Dum-Cours) e *Eucalyptus robusta* (Smith) na produção de painéis compensados. 1996. Dissertação (Mestrado) – Ciências Florestais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

PIRES, J. S. C. **Fibras naturais: Características químicas e potenciais aplicações**. 2009. Trabalho (Conclusão de Curso) – Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu-SP.

PRATA, J. G. **Estudo da viabilidade tecnológica do uso de espécies de *Pinus* Tropicais para produção de painéis colados lateralmente (Edge Glued Panels – EGP)**. 2010. Tese (Doutorado) – Ciências Florestais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

PROTZEK, G. R.; MAGALHÃES, W. L. E.; CLARO NETO, S.; AZEVEDO, E. Evaluation of mechanical properties of composite of pinhão with polyurethane derived from castor oil. In: BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS. **Anais...** 2016.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 48, p. 1-9, 2013.

ROSA, T. S. da. **Utilização de cinco espécies de Eucalyptus provenientes de plantios de curta rotação para a produção de painéis particulados**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Ciências Florestais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

ROWELL, R. M.; YOUNG, R. A.; ROWELL, J. K. **Paper and Composites from Agro-Based Resources**. New York: Lewis Publishers, 1997.

SALTHAMMER, T.; MENTESE, S.; MARUTZKY, R. Formaldehyde in the Indoor Environment. American Chemical Society. **Chem. Rev.**, n. 110, p. 2536-2572, 2010.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6.ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.

SHIMIZO, J. Y. Pinus na silvicultura brasileira. **Revista da Madeira**, São Paulo, p. 22-28, 2004.

SILVA, F. J. C. **Caracterização de Resinas de Ureia-Formaldeído**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, Universidade do Porto, Portugal.

SILVA, M. R. **Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalypto citriodora* e *Pinus taeda***. 2012. Tese (Doutorado) – Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

SILVA, R. V. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. Tese (Doutorado) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

SILVA, S. A. M. da; GONÇALVES, R.; CAMPOS, C. I. de; LAHR, F. A. R. Avaliação da resistência à tração perpendicular e da densidade de chapas de fibras de média densidade confeccionadas com resina poliuretana monocomponente e bicomponente derivada de óleo de mamona. **Pesquisa e Tecnologia Minerva**, v. 5, n. 3, p. 235-240, 2002.

SILVA, Z. F. S.; CUNHA, A. V. M. M.; SILVA, J.; CLARO NETO, S.; AZEVEDO, E. C.; NASCIMENTO, E. Mechanical behaviour in flexion of the sisal polyurethane composite obtained from pressing hot. In: BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS. **Anais...** 2016.

SINGHA, A. S.; THAKUR, V. K. Fabrication of Hibiscus sabdariffa fibre reinforced polymer composites. **Iranian Polymer Journal**, v. 17, n. 7, p. 541-553, 2008.

SIQUEIRA, K. P. **Variabilidade da massa específica de *Pinus taeda* L. em diferentes classes de sítio**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Ciências Florestais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA. Biopolímeros: “plásticos” de grãos e tubérculos. Texto de referência, n. 690, 2012.

SYMANSKI, E.; STOCK, T. H.; TEE, P. G. Demographic, Residential, and Behavioral Determinants of Elevated Exposures to Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes Among the US Population: Results from 1999- 2000. **Journal of toxicology and environmental health-Part A**, v. 72, n. 14, p. 915-924, 2009.

TAPPI. **Test methods 1994 – 1995**. TAPPI PRESS. 1994.

TRIANOSKI, R. **Avaliação da qualidade da madeira de espécies de pinus tropicais por meio de métodos convencionais e não destrutivos**. 2012. Dissertação (Doutorado) – Ciências Florestais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. 4.ed. Rio de Janeiro: Campus, 1984.

VASCO, M. C. **Efeito da radiação gama sobre as propriedades mecânicas de compósito de fibras de sisal/poliuretana sem uso de agentes de acoplamento**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

VASCO, M. C.; CLARO NETO, S.; NASCIMENTO, E. M.; AZEVEDO, E. Gamma radiation effect on sisal / polyurethane composites without coupling agents. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 27, n. 2, p. 165-170, 2017.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3/4, p. 10-19, 2009.

VERONEZ, D. A. da L.; FARIAS, E. L. P.; FRAGA, R. de; FREITAS, R. S. de; PETERSEN, M. L.; SILVEIRA, J. R. de P. Potencial de risco para a saúde ocupacional de docentes, pesquisadores e técnicos de anatomia expostos ao formaldeído. **Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, 2006.

VILAR, Walter D. **Química e Tecnologia de Poliuretanos**. 3.ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.

VINAY, S.; KUNDU, P. P. Condensation polymers from natural oils. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 12, p. 1199-1215, 2008.

WEGMAN, R. F.; TULLOS, T. R. **Handbook of adhesive bonded structural repair**. New Jersey: Adhesion Associates Ledgewood, 1992.

WILCZAK, L. **Avaliação do comportamento mecânico do adesivo poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado na produção de painéis compensados**. 2014. Trabalho (Conclusão de curso) – Engenharia de Produção Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

YAMAJI, F. M.; BONDUELLE, A. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico-madeira. **Floresta**, v. 34, n. 1, p. 39-66, 2004.

YANG, L. T.; ZHAO, C. S.; DAI, C. L.; FU L. Y.; LIN, S. Q. Thermal and mechanical Properties of Polyurethane Rigid Foam Based on Epoxidized Soybean Oil. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 1, p. 230-236, 2012.

ZÁRATE, C. N.; ARANGUREN, M. I.; REBOREDO, M. M. Thermal degradation of a phenolic resin, vegetable fiber, and derived composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 2977-2985, 2008.

ANEXO - Relatório técnico do material KT1106 - Indústria Kehl



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

KT1106 KEHLTHERM® KP1106 TECHNICAL DATA SHEET

1. Description

Polyurethane two-component system for rigid foam. Uses CO₂ as blowing agent. Main use: Thermal insulation, thermal insulation, structural. For uses without an injection machine, KT1106-R system is indicated.

2. Polyol

Component	Polyol
Name	KEHLPACK® KT1106
Density (25°C)	1g/cm ³
Viscosity (25°C)	3000 cP
Storage temperature	15-35 °C
Shelf life	6 months
Appearance	Yellowish liquid, translucent



KEHL INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA – www.kehl.ind.br – contato@kehl.ind.br

3. Isocyanate

Component	Isocyanate
Name	KEHLTHERM® IC200
Density (25°C)	1,18g/cm ³
Viscosity (25°C)	196 cPs
Storage temperature	15-45 °C
Shelf life	1 year
Appearance	brown, liquid

4. Mixing ratio

POL/ISO ratio	100:100 up to 100:120 ppw
----------------------	---------------------------

5. Typical reactivity and characteristics

Polyol temperature	25-40 °C
Isocyanate temperature	25-40 °C
Gel time	30 seconds
Rising time	60 seconds
Tack free time	180 seconds
Free rise core density	33±3 kg/m ³
Free rise expansion	70 °C
Flow rate	3,5 kg/min
Surface temperature	70±5 °C
Core temperature	150±15 °C

