UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

THAÍS CARVALHO

Preparação e caracterização de compósitos com matriz de poliuretano e híbridos fibrosos modificados com óxido de magnésio hidratado.

Lorena - SP Dezembro, 2016

THAÍS CARVALHO

Preparação e caracterização de compósitos com matriz de poliuretano e híbridos fibrosos modificados com óxido de magnésio hidratado.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina.

Orientadora: Dra. Maria Lucia Caetano Pinto da Silva

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Dezembro, 2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

> Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado da Escola de Engenharia de Lorena, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Carvalho, Thaís Preparação e caracterização de compósitos com matriz de poliuretano e híbridos fibrosos modificados com óxido de magnésio hidratado. / Thaís Carvalho; orientadora Maria Lucia Caetano Pinto da Silva - ed. reimp., corr. - Lorena, 2016. 126 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Novos Materiais e Química Fina) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2016 Orientadora: Maria Lucia Caetano Pinto da Silva

1. Celulose. 2. Óxido de magnésio hidratado. 3. Híbridos orgânico-inorgânicos. 4. Poliuretano. 5. Compósitos poliméricos. I. Título. II. da Silva, Maria Lucia Caetano Pinto, orient.

À minha família, por todo o amor, apoio e confiança.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e capacidade de pensamento.

Aos meus pais, pelo suporte e por me incentivar a buscar sempre os meus sonhos.

Às minhas irmãs pelo carinho e companheirismo de sempre.

Ao meu noivo por todo o amor, paciência e apoio incondicional nesta jornada.

À minha orientadora, Maria Lucia, que acreditou em mim e me deu esta oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

Aos amigos de laboratório Neuana, Matheus, Júlia, Kaique, Izabela, Thaísa, Franz e Victor por toda ajuda e amizade.

À minha companheira de linha de pesquisa, de trabalho e amiga querida, Ester, por todo apoio e cooperação.

Aos professores Durval, Baptista, Cristina; aos técnicos Francisco, Bárbara, Sérgio, Jorge, Bento e ao Mateus pela solicitude e disponibilidade durante as análises realizadas nos Departamentos de Engenharia de Materiais e de Biotecnologia.

A todos os departamentos da EEL – USP por colocarem à disposição seus laboratórios e equipamentos.

Aos professores participantes da banca, por dedicarem uma parte do seu tempo e atenção à avaliação do meu trabalho.

À Capes, pelo apoio financeiro.

"O conhecimento nos faz responsáveis."

Che Guevara

CARVALHO, T. **Preparação e caracterização de compósitos com matriz de poliuretano e híbridos fibrosos modificados com óxido de magnésio hidratado.** 2016. 126 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2016.

RESUMO

A versatilidade das espumas poliuretanas permite sua aplicação em inúmeros setores industriais, devido à possibilidade de se obter diferentes conjuntos de propriedades apenas alterando sua formulação básica. Um tipo recorrente de alteração é a incorporação de diferentes tipos de fibras em matrizes de poliuretano, vastamente estudada com o objetivo de gerar materiais compósitos com melhores propriedades mecânicas do que a matriz original. Inúmeros autores reportaram a utilização de celulose cristalina como uma alternativa renovável aos agentes de reforço e revelaram que a celulose utilizada como aditivo em matrizes poliméricas afetou as propriedades mecânicas da matriz original e, em menor escala, exerceu influência sobre a estabilidade térmica do compósito. O presente trabalho dedicou-se a isolar a celulose cristalina contida nas fibras de bananeira mediante tratamento com ácido acético concentrado. Os tratamentos químicos são necessários para modificar a superfície do material e melhorar a adesão do agente de reforço à matriz. Tendo em vista os resultados associados à estabilidade térmica dos compósitos de poliuretano reforçados com celulose, buscou-se sintetizar materiais híbridos de celulose e MgO.nH₂O. Foi observado que, mesmo em pequenas quantidades, a presença do óxido hidratado de magnésio afetou significativamente a estabilidade térmica do HB 98:2. Estudos térmicos indicam que os materiais compósitos estudados apresentaram comportamento semelhante ao da matriz PU. Estudos das propriedades compressivas dos materiais poliméricos gerados mostraram que a incorporação do HB 98:2 ao PU afetou positivamente as propriedades mecânicas do material, sendo que o compósito PU + 1 HB 98:2 apresentou desempenho mecânico superior ao da matriz pura.

Palavras-chave: celulose, óxido de magnésio hidratado, híbridos orgânico-inorgânicos, poliuretano, compósitos poliméricos.

CARVALHO, T. **Preparation and characterization of polyurethane based composites with hybrid fibrous modified by hydrous magnesium oxide.** 2016. 126 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2016.

ABSTRACT

The versatility of polyurethanes foams allows its application in numerous industries due to the possibility of obtaining different sets of properties just by changing its basic formulation. A recurrent type of modification is the incorporation of different types of fibers in polyure thane matrices widely studied with the objective of generating composite materials with better mechanical properties. Several authors have reported the use of crystalline cellulose as a renewable alternative to fillers and showed that the cellulose used as additive in polymer matrices affect the mechanical properties of the original matrix and, to a lesser extent, influence upon thermal stability of the composite. This work was dedicated to isolate the crystalline cellulose contained in banana fibers by treatment with concentrated acetic acid. The chemical treatments are needed to modify the surface of the material and improve adhesion of the filler to the matrix. In view of the results associated with the thermal stability of the composite polyurethane reinforced with cellulose, sought to synthesize hybrid materials cellulose and MgO.nH₂O. It has been observed that even in small quantities, the presence of hydrous magnesium oxide significantly affect the thermal stability of HB 98:2. Thermal studies indicate that the composites showed similar behavior to the PU matrix. Studies of the compressive properties of polymeric materials generated showed that the incorporation of HB 98:2 to PU positively affect the mechanical properties of the material, and the composite PU + 1 HB 98:2 had mechanical performance superior to that of pure matrix.

Keywords: cellulose, hydrous magnesium oxide, organic-inorganic hybrid materials, polyurethane polymer composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição das regiões no interior das fibras lignocelulósicas27
Figura 2 - Estruturas químicas da celulose (a), hemicelulose (b) e lignina (c)27
Figura 3 - Número de publicações científicas relacionadas aos compósitos poliméricos reforcados com fibras entre 2002 e 2012
Figura 4 - Célula unitária do óxido de magnésio (a), mecanismo de adsorção do íon H ⁺ na superfície do MgO (b)
Figura 5 - Reação de formação do poliuretano34
Figura 6 - Reações básicas do mecanismo de degradação dos poliuretanos
Figura 7 - Fluxograma das etapas do trabalho experimental47
Figura 8 - Fluxograma indicativo da metodologia utilizada para a síntese de híbridos de
celulose e MgO.nH ₂ O49
Figura 9 - Etapas do processo "one-shot"
Figura 10 - Fibra natural da folha de bananeira55
Figura 11 - Materiais envolvidos na síntese do HB 98:2 - celulose (1), MgO.nH ₂ O (2) e HE
98:2 (3)
Figura 12 - Amostras dos materiais obtidos: PU puro (1) e PU + 5 cel (2)56
Figura 13 - Curva DRX da fibra de bananeira57
Figura 14 - Curva DRX da celulose57
Figura 15 – Curvas DRX do MgO.nH ₂ O e MgO (•••••MgO.nH ₂ O; –• MgO)60
Figura 16 - Curvas DRX do MgO.nH ₂ O, celulose e dos híbridos (••••• MgO.nH ₂ O
celulose,HB 97:3,HB 98:2)
Figura 17 - Espectro de absorção no infravermelho da fibra de bananeira62

Figura 18 - Espectro de absorção no infravermelho da celulose
Figura 19 - Espectro de absorção no infravermelho para o MgO.nH ₂ O64
Figura 20 - Espectro de absorção no infravermelho para o HB 97:3
Figura 21 - Espectro de absorção no infravermelho para o HB 98:2
Figura 22 - Espectro de absorção no infravermelho do PU
Figura 23 - Espectros de absorção no infravermelho do PU (•••••) e do PU + 5 cel ()67
Figura 24 - Espectros de absorção no infravermelho do PU (•••••) e do PU + 5 MgO.nH ₂ O ()
Figura 25 - Espectros de absorção no infravermelho do PU (•••••) e do PU + 5 HB 98:2 ()
Figura 26 - Curvas TGA/DTG da fibra de bananeira (TGA,DTG)70
Figura 27 - Curvas TGA/DTG da celulose (TGA,DTG)71
Figura 28 - Curvas TGA/DTG do MgO.nH ₂ O (TGA,DTG)73
Figura 29 – Curvas TGA/DTG do HB 97:3 (TGA,DTG)74
Figura 30 – Curvas TGA/DTG do HB 98:2 (TGA, DTG)
Figura 31 – Curvas TGA/DTG do PU (— TGA, ••••• DTG)77
Figura 32 – Curvas TGA/DTG do PU + 1 cel (—TGA, ••••• DTG)78
Figura 33 - Curvas TGA/DTG do PU + 2 cel (—TGA,DTG)79
Figura 34 – Curvas TGA/DTG do PU + 3 cel (—TGA, ••••• DTG)79
Figura 35 – Curvas TGA/DTG do PU + 4 cel (—TGA,DTG)
Figura 36 – Curvas TGA/DTG do PU + 5 cel (TGA, DTG)80
Figura 37 – Curvas TGA/DTG do PU + 1 MgO.H ₂ O (— TGA, •••••DTG)83

Figura 38 – Curvas TGA/DTG do PU + 2 MgO.H ₂ O (—TGA, •••••DTG)	83
Figura 39 – Curvas TGA/DTG do PU + 3 MgO.H ₂ O (TGA,DTG)	84
Figura 40 – Curvas TGA/DTG do PU + 4 MgO.H ₂ O (TGA, DTG)	84
Figura 41 – Curvas TGA/DTG do PU + 5 MgO.H ₂ O (—TGA, DTG)	85
Figura 42 – Curvas TGA/DTG do PU + 1 HB 98:2 (TGA, DTG)	87
Figura 43 – Curvas TGA/DTG do PU + 2 HB 98:2 (— TGA, •••••DTG)	88
Figura 44 – Curvas TGA/DTG do PU + 3 HB 98:2 (— TGA, ••••• DTG)	88
Figura 45 – Curvas TGA/DTG do PU + 4 HB 98:2 (TGA, DTG)	89
Figura 46 – Curvas TGA/DTG do PU + 5 HB 98:2 (— TGA, ••••• DTG)	89
Figura 47 – Curva DSC do PU	91
Figura 48 – Curva DSC do PU + 1 cel	93
Figura 49 – Curva DSC do PU + 2 cel	94
Figura 50 – Curva DSC do PU + 3 cel	94
Figura 51 – Curva DSC do PU + 4 cel	95
Figura 52 – Curva DSC do PU + 5 cel	95
Figura 53 – Curva DSC do PU + 1 MgO.H ₂ O	97
Figura 54 – Curva DSC do PU + 2 MgO.H ₂ O	98
Figura 55 – Curva DSC do PU + 3 MgO.H ₂ O	98
Figura 56 – Curva DSC do PU + 4 MgO.H ₂ O	99
Figura 57 – Curva DSC do PU + 5 MgO.H ₂ O	99
Figura 58 – Curva DSC do PU + 1 HB 98:2	

Figura 59 – Curva DSC do PU + 2 HB 98:2.	
Figura 60 – Curva DSC do PU + 3 HB 98:2.	
Figura 61 – Curva DSC do PU + 4 HB 98:2.	
Figura 62 – Curva DSC do PU + 5 HB 98:2.	
Figura 63 - Materiais precursores dos híbridos fibrosos: celulose isolada (a)	e MgO.H ₂ O (b).
Figura 64 – Materiais híbridos fibrosos: HB 97:3 (a) HB 98:2 (b)	
Figura 65 – Materiais poliméricos: PU puro (a), PU + 2 cel (b), PU + 5 Mg + 5 HB 98:2 (d)	gO.H ₂ O (c) e PU
Figura 66 – Ensaio de compressão do PU rígido – curva tensão-deformação material (a); amostras antes e depois do ensaio (b).	o até o limite do 111
Figura 67 – Curvas tensão-deformação típicas do PU e PU + cel	111
Figura 68 – Curvas tensão-deformação típicas do PU e PU + MgO.H ₂ O	
Figura 69 – Curvas tensão-deformação típicas do PU e PU + HB 98:2	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Constituição de algumas fibras naturais lignocelulósicas
Tabela 2 - Influência da adição de nanocristais de celulose no tamanho das células de uma espuma rígida de PU.
Tabela 3 – Principais picos do difratograma da fibra de bananeira e seu Índice de Cristalinidade (Ic)
Tabela 4 – Principais picos do difratograma da celulose isolada e seu Índice de Cristalinidade (Ic)
Tabela 5 – Resultado de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti), temperatura final de degradação (Tf) e resíduo (R) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para a fibra de bananeira e celulose
Tabela 6 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti), temperatura final de degradação (Tf) e resíduo (R) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o MgO.nH ₂ O73
Tabela 7 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti), temperatura final de degradação (Tf) e resíduo (R) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o HB 97:3 e o HB 98:2.
Tabela 8 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) e temperatura final de degradação (Tf) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o poliuretano rígido77

Tabela 16 – Resultados de absorção de água para os materiais fibrosos e redução do teor de umidade do HB 98:2 em relação à celulose isolada (R)......106

Tabela 17 - Propriedades compressivas do PU rígido e dos compósitos PU +cel.....112

Tabela 18 – Propriedades compressivas do PU rígido e dos compósitos de PU + MgO.H₂O. 114

Tabela 19 – Propriedades compressivas do PU rígido e dos compósitos PU+ HB 98:2...115

1	SUMÁRIO INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	FIBRAS NATURAIS LIGNOCELULÓSICAS	25
2.2	TRATAMENTOS QUÍMICOS DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	29
2.3	ÓXIDO DE MAGNÉSIO	30
2.4	MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS	31
2.5	POLIURETANOS	33
2.6	COMPÓSITOS DE PU REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS	34
2.7	COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS ESPUMAS RÍGIDAS DE PU	37
2.8	COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS ESPUMAS RÍGIDAS DE PU	40
3	OBJETIVO	44
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	45
4.1.1	Materiais	45
4.1.2	Soluções	45
4.1.3	Equipamentos	45
4.2	METODOLOGIA	46
4.2.1	Fluxograma das etapas de trabalho	46
4.2.2	Isolamento da celulose da fibra de bananeira	47
4.2.3	Síntese do MgO.nH2O por precipitação convencional	48
4.2.4	Síntese dos materiais híbridos (HB 97:3 e HB 98:2)	48
4.2.5	Síntese dos materiais compósitos	49
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	51
4.3.1	Difratometria de Raios-X (DRX)	51
4.3.2	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de	Fourier
(FTI	R)	51

4.3.3	Teste de absorção de água52		
4.3.4	4 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)52		
4.3.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)53		
4.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)53		
4.3.7	Ensaios de Compressão54		
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO		
5.1	MORFOLOGIA DOS MATERIAIS 55		
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) 56		
5.2.1	Fibra de bananeira e celulose56		
5.2.2	Óxido de magnésio59		
5.2.3	Materiais híbridos (HB 97:3 e HB 98:2)60		
5.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM		
TRA	NSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 61		
5.3.1	Fibra de bananeira e celulose62		
5.3.2	Óxido de magnésio63		
5.3.3	Materiais híbridos (HB 97:3 e HB 98:2)64		
5.3.4	Poliuretano rígido (PU)66		
5.3.5	Materiais compósitos de celulose (PU + cel)67		
5.3.6	Materiais compósitos de MgO.nH2O (PU + MgO.nH2O)68		
5.3.7	Materiais compósitos de HB 98:2 (PU + HB 98:2)69		
5.4	TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TGA/DTG) 70		
5.4.1	Fibra de bananeira e celulose70		
5.4.2	Óxido de magnésio72		
5.4.3	Materiais híbridos (HB 97:3 e HB 98:2)74		
5.4.4	Poliuretano rígido (PU)76		
5.4.5	Compósitos de poliuretano/celulose (PU + cel)78		
5.4.6	Compósitos de poliuretano/óxido de magnésio (PU + MgO.H ₂ O)82		

5.4.7	Compósitos de poliuretano/híbrido 98 cel/2 MgO.H2O (PU + HB 98:2)	87
5.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	91
5.5.1	Poliuretano rígido (PU)	91
5.5.2	Compósitos de poliuretano e celulose (PU + cel)	93
5.5.3	Compósitos de poliuretano/óxido de magnésio hidratado (PU + MgO.H2O) 97
5.5.4	Compósitos de poliuretano/ híbrido 98 cel/2 MgO.H2O (PU + HB 98:2)	101
5.5	TESTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	105
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	107
5.7	ENSAIOS DE COMPRESSÃO	110
5.7.1	Poliuretano rígido e compósitos de poliuretano/celulose	110
5.7.2	Poliuretano rígido e compósitos de poliuretano/MgO.H2O	113
5.7.3	Poliuretano rígido e compósitos de poliuretano/HB 98:2	114
6	CONCLUSÕES	117
REFI	ERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais compósitos abrange diversos setores industriais, entre os quais o setor da construção civil aparece como principal consumidor. De acordo com um levantamento realizado pela Maxiquim, consultoria contratada pela Associação Brasileira de Materiais Compósitos (ABMACO), no primeiro trimestre de 2015, o setor brasileiro de materiais compósitos já faturou R\$ 723 milhões, mesmo com a queda no volume de material processado em relação ao ano de 2014 (ALMACO, 2015).

A construção civil lidera o ranking dos principais consumidores de compósitos de resina poliéster do Brasil, com 51% do total de material processado, seguido pelo setor de transporte (15%), corrosão (12%) e saneamento (5%), entre outros. Entre os consumidores de compósitos de resina epóxi, o setor de geração de energia eólica responde pelo consumo de 90% do total de material processado, aparecendo em segundo lugar o mercado de petróleo, com 5% do consumo (ALMACO, 2015).

Devido à sua versatilidade e combinação de propriedades, os materiais compósitos já encontram mais de 50 mil aplicações catalogadas em todo o mundo, de caixas d'água, tubos e pás eólicas a peças de barcos, ônibus e aviões (ALMACO, 2015). Os materiais compósitos poliméricos mais utilizados atualmente são aqueles que empregam fibras sintéticas como reforço, tais como aramida, fibras de vidro e de carbono (KABIR et al., 2012).

A indústria automobilística busca substituir sempre que possível os componentes metálicos por materiais poliméricos, com o objetivo de aumentar a eficiência do consumo de combustível e a segurança dos usuários, além de promover a sustentabilidade de seus processos e produtos (SCOPEL, 2012). Esta substituição é geralmente feita por compósitos poliméricos reforçados com fibras sintéticas, o que assegura propriedades como resistência química e mecânica, aliadas à menor massa específica dos materiais utilizados e maior facilidade de processamento do material polimérico (MONTEIRO et al., 2012).

Desde os anos 1960, o uso de fibras sintéticas tem crescido drasticamente, em detrimento da utilização das fibras naturais, reduzindo assim a fatia de mercado correspondente a estes materiais. Em 2006, uma Assembleia Geral da Organização das Nações Unidas (ONU) declarou o ano de 2009 o Ano Internacional das Fibras Naturais, uma iniciativa que buscava conscientizar a população mundial quanto à importância das fibras naturais, com o objetivo de restabelecer a demanda de mercado das mesmas e assim

assegurar a sustentabilidade dos agricultores que dependiam fortemente de sua produção (JAWAID; KHALIL, 2011).

Grandes investimentos têm sido feitos desde a década de 1980 nas pesquisas com fibras naturais em substituição às fibras sintéticas, por apresentarem baixo custo, baixa densidade e alta biodegradabilidade, além de apresentarem propriedades mecânicas específicas similares. No entanto, a competitividade econômica dos materiais compósitos reforçados com fibras naturais ainda depende de fatores de mercado, políticas de incentivo e regulamentação do governo (SCOPEL, 2012).

Como exemplos de medidas de incentivo, pode-se citar a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), que se destaca no desenvolvimento de projetos de pesquisa e desenvolvimento na área de fibras naturais e a medida batizada de End-of-Life Vehicles (ELV), lei de reciclagem de veículos criada pela União Europeia (EU) com o objetivo de reutilizar e reciclar até 2015, 95% do peso total de cada veículo que deixar de circular. Indiretamente, a medida direciona o setor automobilístico a utilizar cada vez mais materiais renováveis que possam ser facilmente reaproveitados em outros processos produtivos (KONZ, 2015). Até 2013, a maioria dos países europeus atingiu as metas para reúso/reciclagem (\geq 80%) e reúso/recuperação (\geq 85%) do material utilizado em componentes veiculares (EUROSTAT, 2016).

Algumas características das fibras naturais podem restringir seu uso nas aplicações de materiais compósitos, como é o caso da heterogeneidade do material, natureza hidrofílica e polar das fibras lignocelulósicas, incompatíveis com a maioria das matrizes poliméricas usuais, suscetibilidade ao ataque microbiano e limitação quanto à temperatura de processamento do compósito, devido à degradação do material em altas temperaturas (JOHN; THOMAS, 2008).

Para reduzir a influência destas características no compósito gerado, é recorrente a utilização de tratamentos físicos e químicos da fibra natural, visando reduzir a absorção de água pelo componente hidrofílico do material, o que pode gerar espaços vazios na interface fibra/matriz e prejudicar as propriedades mecânicas e estabilidade dimensional dos compósitos (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; FARUK et al., 2012).

Outro tipo de modificação da fibra natural é a incorporação de carga inorgânica, com o objetivo de atribuir novas propriedades ao material ou melhorar algumas pré-existentes. Os materiais constituídos pela combinação de substâncias orgânicas e inorgânicas, chamados de híbridos orgânico/inorgânicos, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferentes daquelas apresentadas por seus precursores. Estes novos materiais encontram ampla aplicabilidade em campos como ótica, eletrônica, medicina, células solares, catálise, produção de compósitos ou membranas, entre outros (MASCHIO; PEREIRA; SILVA, 2012; SILVA, 2013).

Alguns exemplos de híbridos orgânico/inorgânicos, cujo componente orgânico é a celulose, são: materiais híbridos de celulose/óxido de nióbio hidratado, celulose/fosfato de nióbio hidratado, celulose/óxido de alumínio hidratado, estes com aplicação em membranas e materiais como o híbrido de celulose e óxido de silício, com aplicação em reforço de matrizes poliméricas e cimento (MASCHIO; PEREIRA; SILVA, 2012; SILVA, 2013; PEREIRA, 2011; RAABE et al., 2014).

Os óxidos e hidróxidos inorgânicos influenciam nas propriedades finais dos materiais híbridos, reduzindo a adsorção de umidade, atribuindo propriedades como condutividade elétrica, paramagnetismo ou ainda alterando sua estabilidade térmica, como é o caso do hidróxido de magnésio (HAO; XIAO-BAI; XIAO-LU, 2013; ROTHON; HORNSBY, 1996).

A decomposição do hidróxido de magnésio é um processo endotérmico, que envolve grande quantidade de energia, cerca de 1450 J/g. Com a incorporação do $Mg(OH)_2$ em uma matriz orgânica, o processo de degradação do material híbrido é inibido até que a energia do sistema seja suficiente para decompor todo o hidróxido presente. Com isso, diz-se que o $Mg(OH)_2$ apresenta propriedade de retardante de chama (ROTHON; HORNSBY, 1996).

A escolha da matriz de um material compósito é de fundamental importância para a aplicabilidade do mesmo. O material utilizado como matriz confere estrutura ao compósito, cujas propriedades são função dos materiais constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria do reforço. As matrizes poliméricas podem ser classificadas em termorrígidas, termoplásticas ou elastoméricas e podem apresentar características como hidrofilicidade ou hidrofobicidade, polaridade ou apolaridade e biodegradabilidade ou não biodegradabilidade (FARUK et al., 2012; KABIR; LAU; CARDONA, 2012; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; THAKUR; KARAK, 2013).

Poliuretanos são polímeros relativamente polares e podem interagir com os grupos polares da celulose contida nas fibras vegetais, levando a uma melhor adesão interfacial, que é essencial para o aprimoramento das propriedades mecânicas dos materiais compósitos (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

A classe dos poliuretanos (PU's) é importante economicamente devido ao fato de apresentar inúmeras aplicações comerciais, como material para revestimentos, espumas, elastômeros, matriz para compósitos, entre outros. A síntese e caracterização de uma grande

variedade de PU têm sido reportadas na literatura, variando-se a estrutura do isocianato, a natureza do poliol e do extensor de cadeia utilizados, de acordo com o fim a que se destina o material (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; THAKUR; KARAK, 2013; SIRÓ; PLACKETT, 2010; BENHAMOU et al., 2015; AZWA et al., 2013).

No Brasil, as primeiras fábricas de PU foram instaladas, na região sudeste, entre 1961 e 1965, atendendo principalmente a indústria automotiva. Na década de 1980, o crescimento de importância comercial foi através da moldagem por injeção e reação (RIM), que estimulou os estudos das relações entre estrutura molecular e propriedades dos PU's. Atualmente, o consumo brasileiro de PU se divide em diversos setores estratégicos e importantes da economia, como: mineração, petróleo e gás, siderurgia, ferrovia, naval, agronegócio, automobilístico, metalomecânica, calçadista e equipamentos (PLASTIRENE, 2015).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FIBRAS NATURAIS LIGNOCELULÓSICAS

Fibras naturais são materiais de origem animal, mineral ou vegetal. As fibras são constituídas de células alongadas e o entrelaçamento delas é, em parte, responsável por algumas propriedades características como densidade, tensão, módulo e alongamento na ruptura (SCOPEL, 2012).

As fibras vegetais, cujo principal componente químico é a celulose, constituem um dos principais subprodutos da agricultura. São conhecidas como fibras lignocelulósicas ou biofibras, compostas basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Entre os exemplos de fibras vegetais brasileiras encontram-se as fibras de coco, de bananeira, de palma, de curauá, de sisal, de juta, do bagaço da cana-de-açúcar, das palhas de arroz e de trigo, entre outras (KABIR; LAU; CARDONA, 2012).

A Tabela 1 mostra a distribuição entre os constituintes de algumas fibras lignocelulósicas.

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bagaço de cana	32 - 48	27 – 32	19 – 24
Pseudocaule de bananeira	63 - 64	10	5
Curauá	73	20	1,5
Juta	47 - 62	21 – 24	7 – 9
Sisal	41 - 48	18 - 22	21 - 24

Tabela 1- Constituição de algumas fibras naturais lignocelulósicas.

Fonte: Pereira (2011).

As densidades médias das fibras lignocelulósicas variam entre 1,2 e 1,5 g/cm³, bem inferiores à da fibra de vidro, que apresenta densidade média de 2,5 g/cm³ (JAWAID; KHALIL, 2011).

Entre outras vantagens de sua utilização, cita-se o fato de não serem abrasivas, apresentarem baixo custo, boa resistência a solventes, biodegradabilidade e facilidade de processamento, além de não serem tóxicas como a fibra de vidro, cujo processamento pode causar câncer de pulmão nos trabalhadores. Como desvantagens, deve-se atentar para a presença de grupamentos hidrofílicos na estrutura química das fibras, que atribuem caráter polar ao material, enquanto os polímeros oleofínicos são apolares. É necessário realizar algum tratamento prévio nas fibras naturais antes da utilização das mesmas como agente de reforço em matrizes poliméricas apolares, garantindo a maior interação interfacial entre matriz e carga e assegurando o bom desempenho mecânico do material compósito gerado (JAWAID; KHALIL, 2011; ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Celulose é um polímero de ocorrência abundante na natureza que pode ser obtido de inúmeras fontes. Sua estrutura é organizada em fibrilas, que estão contidas em uma matriz de lignina e hemicelulose, conforme representado na Figura 1. As estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina estão demonstradas na Figura 2. A celulose é responsável pela cristalinidade e estrutura supramolecular, enquanto que a hemicelulose, lignina e outros componentes em menor quantidade constituem a fração amorfa (SIRÓ; PLACKETT, 2010).



Figura 1 - Distribuição das regiões no interior das fibras lignocelulósicas.

Fonte: (BLEDZKI; GASSAN, 1999).





Fonte: Adaptado de (FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009).

Além da sua função como agente de reforço em compósitos poliméricos, as fibras naturais encontram aplicação como carga de preenchimento em resinas, substituindo outros materiais como talco, negro de fumo, sílica e carbonato de cálcio (SCOPEL, 2012).

Entre outras coisas, o cultivo das fibras lignocelulósicas e a importância econômica atribuída à sua comercialização em países produtores, como o Brasil e alguns países asiáticos, se refletem no desenvolvimento e transformação da realidade social de regiões inteiras, através do aporte de novos recursos.

O aumento do interesse por estas matérias-primas pode ser representado pela quantidade crescente de documentos publicados na forma de artigos e patentes, seja por pessoas físicas, empresas, instituições de ensino ou de pesquisa. A Figura 3 mostra a evolução do número de documentos relacionados à pesquisa e utilização de fibras lignocelulósicas biodegradáveis ao longo do tempo (SCOPEL, 2012; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009).

Figura 3 - Número de publicações científicas relacionadas aos compósitos poliméricos reforçados com fibras entre 2002 e 2012.



Fonte: (AZWA et al., 2013).

Os resíduos agroindustriais constituem uma das principais fontes de biomassa atualmente. Seu reaproveitamento, além de ser economicamente viável devido à ampla disponibilidade destes recursos, torna-se necessário devido ao custo gerado com o seu descarte (TELI; VALIA, 2013).

O cultivo de banana, fruto da bananeira, planta da família das musáceas, gera uma considerável quantidade de resíduos lignocelulósicos. A parte comestível da planta, a fruta, constitui cerca de 12% do seu peso total, enquanto que as folhas e o pseudocaule da árvore representam os resíduos fibrosos gerados pelo cultivo da banana. Estes resíduos são, muitas vezes, dispostos em aterros ou são simplesmente deixados sobre os campos de cultivo decompondo-se lentamente (TELI; VALIA, 2013; ELANTHIKKAL et al., 2010).

Como uma fonte de fibras celulósicas, os resíduos da bananeira passaram a ser alvo do estudo de pesquisadores, que buscam processar o subproduto de modo a encontrar aplicações tecnológicas para o mesmo. Entre as aplicações tecnológicas, o reforço para materiais compósitos de alto desempenho merece destaque (ELANTHIKKAL et al.,2010; IBRAHIM et al., 2010).

Em escala industrial, a celulose microcristalina é obtida a partir da hidrólise da celulose da madeira ou do algodão utilizando ácidos minerais diluídos. No entanto, os processos de obtenção de celulose microcristalina a partir de outras fontes como palha de trigo e de outros cereais, juta, sisal, casca de soja, bagaço de cana-de-açúcar já foram estudados (ELANTHIKKAL et al., 2010).

Zuluaga et al. (2007) isolaram as microfibrilas de celulose dos raquis da banana usando uma combinação de tratamentos químico e mecânico. A etapa química do processo envolvia o tratamento das fibras com uma mistura de ácido acético (80% v/v) e ácido nítrico (70% v/v) durante quinze minutos.

Bhattacharya, Grminario e Winter (2008) propuseram um tratamento alcalino das fibras de bananeira com NaOH 1M durante 4 horas a 80°C para solubilizar as pectinas e a hemicelulose presentes seguido de uma etapa de branqueamento da fibra utilizando NaClO (5%v/v) por 3 horas a 30°C para remoção dos grupos cromóforos e solubilização da lignina no meio alcalino.

Elanthikkal et al. (2010) isolaram e caracterizaram as microfibrilas de celulose de resíduos de bananeira através de hidrólise ácida utilizando soluções concentradas de H₂SO₄.

Observou-se que a maior parte da lignina e da hemicelulose foi extraída da fibra com o tratamento químico adotado, também se verificou que a suspensão de celulose resultante apresentou potencial negativo, devido à presença dos grupos sulfato (SO_4^{2-}) . As aplicações propostas para o material gerado incluem o reforço de matrizes poliméricas e outras aplicações biomédicas.

Teli e Valia (2013) estudaram o tratamento com anidrido acético das fibras de bananeira buscando reduzir sua hidrofilicidade para aplicação das fibras tratadas na absorção e recuperação de óleo proveniente de vazamentos. Foi observado que o tratamento com anidrido acético promoveu a substituição de parte dos grupos hidroxila presentes por grupos acetila e, com isso, o material tornou-se mais hidrofóbico. A estabilidade térmica da fibra acetilada foi inferior à da fibra original. Com a remoção da pectina e das ceras que envolviam as fibrilas, houve a formação de microporos na estrutura do material celulósico, isto pode ter contribuído para o aumento da afinidade da fibra tratada por óleo.

Santos et al. (2013) isolaram e caracterizaram a celulose das fibras de bananeira mediante adaptação da metodologia proposta por Brendel, Iannetta e Stewart (2000). O tratamento químico envolvia uma sequência de dois ataques químicos da fibra de bananeira com CH₃COOH (80% v/v), catalisado por HNO₃ (65% v/v). O tratamento teve como objetivos principais a remoção da fração amorfa do material lignocelulósico e a redução do caráter hidrofílico da fibra para sua utilização como reforço em matrizes poliméricas hidrofóbicas. Concluiu-se que a remoção da parte amorfa foi eficiente, no entanto, a acetilação da fibra não foi completa, pois se detectou a presença de grupos hidroxila após o tratamento ácido. Houve aumento da estabilidade térmica, assim como do índice de cristalinidade da fibra tratada em relação à fibra original, devido à acetilação da mesma.

2.3 ÓXIDO DE MAGNÉSIO

O magnésio é o oitavo elemento mais abundante na crosta terrestre. Pode ser encontrado na constituição de diferentes minérios, entre os quais a dolomita, CaCO₃.MgCO₃ e a magnesita, MgCO₃ e também na água do mar, de onde é obtido comercialmente. Dentre os compostos de magnésio, ressalta-se a importância do óxido de magnésio, MgO, cuja principal aplicação é na constituição de revestimentos refratários em fornos industriais, devido ao seu elevado ponto de fusão, cerca de 2800°C (SHRIVER; ATKINS, 2008).

A estrutura do MgO é do tipo sal-gema, assim como de outros óxidos do grupo 2 da Tabela Periódica. Em presença de água, o MgO rapidamente se hidrata formando Hidróxido de Magnésio, Mg(OH)₂, o que implica expansão do volume do material da ordem de três vezes. A basicidade e a solubilidade dos óxidos do grupo 2 aumenta ao longo dos períodos, sendo o Mg(OH)₂ o menos solúvel e menos alcalino, com exceção do hidróxido de berílio, que é anfótero (SHRIVER; ATKINS, 2008).

A Figura 4 mostra a representação esquemática do arranjo cristalino do óxido de magnésio e o mecanismo de hidratação do sal. A primeira etapa consiste na adsorção do íon H⁺ pelos átomos de oxigênio do arranjo cristalino do MgO, que atua como base (doador de elétrons) e consequente geração dos íons OH⁻, que ficam dissolvidos no meio em determinada faixa de pH (<10). Na sequência, tem-se a reação dos íons MgOH⁺ da superfície do óxido com os íons OH⁻ da suspensão, dando origem ao hidróxido, Mg(OH)₂, que precipita (AMARAL et al., 2007).

Figura 4 - Célula unitária do óxido de magnésio (a), mecanismo de adsorção do íon H⁺ na superfície do MgO (b).



Fonte: Adaptado de Amaral et al. (2007).

2.4 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, a partir da qual se origina um novo material com propriedades diferentes das propriedades dos componentes isolados, devido à interação entre os precursores que ocorre em nível molecular (JOSÉ; PRADO, 2005).

As propriedades mecânicas, ópticas, fotoquímicas, magnéticas e catalíticas não refletem a simples soma das propriedades de seus precursores, mas mostram os efeitos sinérgicos resultantes das interações entre as duas fases presentes. A morfologia, estrutura molecular e as propriedades dos híbridos são resultado da combinação entre a escolha adequada dos constituintes e das condições de processamento do material (JOSÉ; PRADO, 2005).

A preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pode envolver diferentes metodologias, de acordo com o tipo de interação entre os componentes. Um dos constituintes pode ser incorporado fisicamente à estrutura do outro ou pode haver a formação de ligações químicas entre os materiais constituintes ou, ainda, o material gerado pode apresentar uma mistura dos dois tipos de interações (JOSÉ; PRADO, 2005).

Geralmente, os materiais híbridos são obtidos a partir de soluções homogêneas contendo componentes orgânicos, oligômeros ou polímeros reativos, juntamente com um componente inorgânico. A fase inorgânica é gerada *in situ*, o que permite um maior controle da morfologia do material (SANCHEZ et al., 2005).

Alguns catalisadores híbridos consistem de componentes orgânicos imobilizados em uma rede inorgânica, que se ligam por meio de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas. Estes catalisadores representam a primeira classe de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. A segunda classe de materiais híbridos orgânico-inorgânicos define os materiais, cujos constituintes encontram-se ligados quimicamente, por meio de ligações covalentes. É o caso de materiais utilizados como revestimento de superfícies, em que os constituintes apresentam efeito sinérgico em características físicas como dureza, adesão, flexibilidade, resistência ao impacto e à fratura (JOSÉ; PRADO, 2005).

Materiais que podem apresentar ambos os tipos de interação constituem a terceira classe de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. De acordo com os grupos reativos presentes nos precursores, podem ocorrer simultaneamente interações físicas, como a formação de ligações de hidrogênio e ligações covalentes entre os componentes (JOSÉ; PRADO, 2005).

São inúmeros os exemplos de aplicações para materiais híbridos, tais como: sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas, membranas e compósitos (SILVA et al., 2005; PEREIRA, 2011; MASCHIO; PEREIRA; SILVA, 2012; SILVA, 2013).

2.5 POLIURETANOS

Poliuretanos são constituídos basicamente de dois componentes, um componente isocianato e um componente poliol e foi descrito primeiramente por Bayer, em 1937. Os isocianatos utilizados no início foram difenilmetano-4,4'-diisocianato e naftaleno-1,5'-diisocianato, sendo em 1940 introduzido no processo de síntese, o tolueno diisocianato (FINK, 2005).

As primeiras espumas de poliuretano (EPU's) foram sintetizadas por Leverkusen entre 1952 e 1954, utilizando poliésteres como polióis. Em 1957, iniciou-se a utilização de polióis poliéteres, que, devido às suas vantagens técnicas e comerciais ganharam rapidamente espaço no mercado das EPU's (SERVE, 2007).

As espumas flexíveis de poliuretano são sintetizadas a partir da reação entre um poliol com massa molecular moderadamente elevada, entre 1000 e 6000 g.mol⁻¹ e baixo grau de funcionalidade, entre 1,8 e 3 grupos funcionais por molécula de poliol, já as espumas rígidas provêm da reação entre um poliol com massa molecular entre 250 e 1000 g.mol⁻¹ e alta funcionalidade, de 3 a 12 grupos por molécula (SOARES, 2012).

Sabe-se que a microestrutura em bloco do poliuretano é composta por diferentes fases, sendo uma das fases baseada em domínios rígidos contendo segmentos do tipo uretano, derivado dos isocianatos e outros segmentos mais flexíveis contendo derivados do poliol utilizado na síntese.

Além da presença dos grupamentos provenientes dos seus reagentes constituintes, como os grupos alifáticos, aromáticos, cíclicos, amidas, ésteres, éteres, outras características químicas e físicas podem ser obtidas por meio da adição de outros compostos químicos que atuam como catalisadores, agentes de expansão, agentes de reticulação, agentes de extensão de cadeia, surfactantes e aditivos (SOARES, 2012).

O poliuretano não apresenta unidades repetitivas (uretano) de forma regular, ao contrário da maior parte dos polímeros, cujas unidades monoméricas são bem definidas. Com isso, não existe uma fórmula empírica representativa da macromolécula. A reação de formação do poliuretano está representada na Figura 5.

Figura 5 - Reação de formação do poliuretano.



Fonte: Soares (2012).

A modificação do poliuretano com a introdução de biomoléculas como polissacarídeos, proteínas, lipídios pode aumentar sua biocompatibilidade enquanto que a incorporação de componentes inorgânicos em matrizes poliméricas, como é o caso do PU, dá origem a compósitos e blendas na forma de membranas trocadoras de íons, o que tem chamado a atenção de pesquisadores e das indústrias (KUMARI; CHAUHAN; AHN, 2016).

Mais recentemente, propriedades dos PU's como biocompatibilidade, comportamento mecânico versátil, química única e alta processabilidade despertaram o interesse no uso dos poliuretanos para inúmeras aplicações biomédicas. Entre outras aplicações modernas, encontra-se também o uso do poliuretano nos processos de separação química no tratamento de águas residuais, como adsorvente de substâncias hidrofóbicas, íons metálicos ou até corantes (KUMARI; CHAUHAN; AHN, 2016). Na área da bioquímica e biotecnologia, o destaque para a espuma está no seu uso como matriz para imobilização de células e enzimas (ANDRADE et al., 2012).

2.6 COMPÓSITOS DE PU REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

Poliuretanos são polímeros constituídos por uma cadeia de unidades orgânicas unidas por ligações uretânicas (-NHCOO-). São formados por meio de polimerização por condensação reagindo-se um monômero contendo, no mínimo, dois grupos isocianato com outro monômero contendo, no mínimo, dois grupos hidroxila, na presença de um catalisador. Comparado com outros materiais convencionais, como madeira e metais, os poliuretanos apresentam suas vantagens, como baixa densidade, baixa condutividade térmica e baixa
permeabilidade à umidade, elevada estabilidade dimensional e elevada razão força/peso (LI; RAGAUSKAS, 2010).

Apesar dos benefícios de sua utilização, o poliuretano apresenta algumas desvantagens como toxicidade, devido ao uso de isocianato como material de partida e, por se tratar de um polímero sintético derivado do petróleo, é dificilmente degradado em condições ambientais, além de serem altamente resistentes ao ataque microbiano. Geralmente, os PU's do tipo éster são mais facilmente degradados do que os PU's do tipo éter (BENHAMOU et al., 2015).

Com o crescente interesse pelo desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, uma das maneiras de solucionar este problema é inserir um fragmento de polímero mais facilmente biodegradável na estrutura do poliuretano. Atualmente, estuda-se o aproveitamento de polímeros derivados de plantas, especialmente aqueles que não constituem fontes alimentares como é o caso dos subprodutos de processos agroindustriais ou partes das plantas cultivadas abundantemente, mas que não apresentam interesse comercial (LI; RAGAUSKAS, 2010).

Os três maiores componentes químicos da biomassa disponível na natureza, celulose, hemicelulose e lignina, são utilizados em diversos campos como biocombustíveis (bioetanol e biodiesel), biomateriais como compósitos convencionais, nanocompósitos e outros produtos químicos de maior valor agregado (LI; RAGAUSKAS, 2010).

Celulose é um polímero linear de β -(1,4)-D-glucose. Uma fibra celulósica é composta de feixes de microfibrilas onde as cadeias de celulose são estabilizadas lateralmente por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que confere hidrofilicidade às fibras lignocelulósicas (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015). Microfibrilas são compostas de fibrilas elementares onde domínios monocristalinos estão ligados aos domínios amorfos. Geralmente, um monocristal de celulose apresenta comprimentos da ordem de 100 a 300 nm e diâmetro entre 5 e 20 nm, a razão entre estas dimensões recebe o nome de razão de aspecto (LI; RAGAUSKAS, 2010).

Sob certas condições de processo, as clivagens da estrutura da fibra celulósica ocorrem primariamente na região amorfa, liberando assim os monocristais de celulose, cuja morfologia se assemelha a pequenas agulhas. Estes monocristais são denominados nano whiskers de celulose, sendo suas dimensões dependentes da origem da celulose e das condições de processo empregadas (LI; RAGAUSKAS, 2010).

Inúmeros autores reportam a utilização dos nanocristais de celulose como reforço em matrizes poliméricas. Entre outras características importantes, os nanocristais apresentam elevada área superficial, elevado módulo elástico (143 GPa) e propriedades elétricas, ópticas

e magnéticas muito diferentes das fibras naturais (LI; RAGAUSKAS, 2010). Além de contribuir com as propriedades mecânicas, a incorporação de nanocristais de celulose em matrizes de poliuretano promove uma maior estabilidade térmica do compósito (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009).

Alguns trabalhos dedicaram-se a comparar o desempenho de nanocristais e nanofibrilas de celulose como reforço em matrizes poliméricas e os resultados obtidos mostraram que as nanofibrilas, com maiores razão de aspecto e flexibilidade que os nanocristais, são consideradas alternativas promissoras como agentes de reforço em matrizes poliméricas (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Em maior escala, encontram-se as fibras e microfibrilas de celulose, com dimensões micrométricas. Em 2004, Johnson e Shivkumar sintetizaram uma espuma de poliuretano reforçada com fibras de celulose de algas verdes, com 500 a 600 µm de comprimento e diâmentro de 20 a 200 µm. Foi avaliado o comportamento do compósito gerado com diferentes teores mássicos de fibra seca, em relação à massa total dos reagentes isocianato e poliol utilizados na síntese da espuma de PU. O teor máximo de fibra seca adicionada à matriz foi 40%, mas os compósitos com melhores propriedades mecânicas empregavam teores mássicos de fibras entre 5-10% (LI; RAGAUSKAS, 2010).

Wu et al. (2010) realizaram um estudo comparativo utilizando fibras e nanofribrilas de celulose, como reforços em compósitos de PU elastômero. A adição de 5% em massa de fibras de celulose, com 1-2 mm de comprimento resultou no aumento de 28,6% do módulo de tensão, no entanto, houve redução nas propriedades de resistência à tração e tensão de ruptura, em relação ao elastômero original (LI; RAGAUSKAS, 2010).

Li et al. (2010) avaliaram a incorporação de nanocristais de celulose em espumas rígidas de PU e verificaram a influência da quantidade de carga adicionada no tamanho das células da espuma. Com o aumento do teor mássico de agente de reforço, o diâmetro médio das células da espuma rígida sofreu redução, conforme Tabela 2 (LI; RAGAUSKAS, 2010).

Tabela 2 - Influência da adição de nanocristais de celulose no tamanho das células de uma espuma rígida de PU.

Teor mássico dos nanocristais	0	0,25	0,50	0,75	1,00
Tamanho das células	376±41	358±25	345±54	339±28	323±23

Fonte: Li e Ragauskas (2010).

O estudo ainda mostrou que os nanocristais ligaram-se quimicamente à matriz durante o processo de cura do compósito, através da reação dos grupos hidroxila com os grupos isocianato, o que levou ao aumento na temperatura de transição vítrea (Tg) e teve efeito positivo nas propriedades mecânicas do PU (LI; RAGAUSKAS, 2010).

2.7 COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS ESPUMAS RÍGIDAS DE PU

Desde a invenção dos poliuretanos pelo professor Otto Bayer, a utilização deste polímero tornou-se universal. Estes materiais encontram aplicações que variam desde a sua atuação como isolante térmico até matéria-prima para implantes médicos. Devido à inerente versatilidade de sua síntese, as propriedades desta classe podem ser facilmente alteradas para atender aos diferentes requisitos em novas aplicações (HADJADJ et al., 2016; MAHMOOD et al., 2016).

As espumas representam um dos mais importantes produtos comerciais de poliuretano e são comumente classificadas como, flexíveis, semirrígidas ou rígidas, dependendo do seu comportamento mecânico e de sua densidade (MAHMOOD et al., 2016). Dados revelam que o mercado global de espumas de poliuretano arrecadou cerca de U\$S 401 bilhões em 2013 e há perspectiva de crescimento desta receita para U\$S 619 bilhões no ano de 2018 (ZIELENIEWSKA et al., 2015).

As espumas rígidas de poliuretano encontram grande aplicação em construção civil, principalmente sob a forma de estruturas sanduíche, devido às suas características como resistência mecânica, durabilidade, estabilidade dimensional, resistência à umidade e ao intemperismo e elevada capacidade de isolamento térmico (SERBAN et al., 2016; HE et al., 2016).

Muitos estudos têm sido realizados com base no comportamento térmico das espumas rígidas de poliuretano, uma vez que os produtos decorrentes de sua combustão são inflamáveis, tóxicos e podem prejudicar algumas aplicações para as quais este material é atualmente direcionado (JIAO et al., 2013; YANG et al., 2015; HE et al., 2016). Alguns estudos dedicam-se, inclusive, a incorporar aditivos com o objetivo de retardar a combustão das espumas (YANG et al., 2015; ESTRAVÍS et al., 2016). As espumas de poliuretano apresentam baixo índice limite de oxigênio, entre 17-19%, o que significa que, uma vez iniciada a queima da espuma, a chama é propagada em alta velocidade através da estrutura

celular do material, com consequente liberação de uma grande quantidade de gases tóxicos, como hidrocarbonetos de baixo peso molecular, CO, CO₂, HCN, MeOH e outros que configuram uma ameaça à saúde humana. Neste caso, o uso de aditivos retardantes de chama atua na redução da inflamabilidade, da quantidade de fumaça e de fumos tóxicos gerados com a ignição do material (ZIELENIEWSKA et al., 2015; YANG et al., 2015).

Com diferentes tipos de isocianatos, poliois ou aditivos, as EPU's podem ter diferentes estruturas moleculares e propriedades, das quais dependem o seu comportamento térmico. Diversos autores relatam o mecanismo de degradação térmica dos diferentes tipos de EPU's (JIAO et al., 2013; HE et al., 2015; YANG et al., 2015). Sabe-se que a degradação térmica de uma espuma rígida de poliuretano ocorre em duas etapas em atmosfera inerte e em três etapas em atmosfera oxidativa e a sequência da degradação térmica na cadeia polimérica tem início nos segmentos rígidos (ZHOU; SAIN; OSKMAN, 2016; ZIELENIEWSKA et al., 2015; JIAO et al., 2013; HE et al., 2015).

Tanto em atmosfera inerte quanto em presença de oxigênio, a liberação de água e volatilização de pequenas moléculas provocam a perda de uma quantidade mínima de massa (2 a 3% da massa inicial). Nesta etapa, que ocorre em temperaturas inferiores à 190 °C, a quantidade de calor fornecida não é suficiente para promover quebras de ligações químicas no interior da cadeia (JIAO et al., 2013; YANG et al., 2015).

O intervalo em que se configura a maior perda de massa de material ocorre entre 200 °C e 600 °C. Apenas um pico pode ser detectado neste intervalo de temperatura para análises realizadas em ambiente inerte. Em presença de oxigênio, podem ser identificados dois eventos térmicos diferentes e sucessivos nos intervalos de 200 °C a 400 °C e 400 °C a 600 °C (JIAO et al., 2013; YANG et al., 2015). O segundo estágio corresponde à degradação dos segmentos rígidos e decomposição do poliol não consumido na reação de polimerização, enquanto que o terceiro estágio refere-se à termólise dos componentes da fase flexível do polímero.

No segundo estágio são rompidas as ligações mais fracas C-NH, levando à formação de isocianato, álcool, aminas primárias ou secundárias, olefinas e gás carbônico, como pode ser visto na Figura 6 (JIAO et al., 2013).



Figura 6 - Reações básicas do mecanismo de degradação dos poliuretanos.

Fonte: Jiao et al. (2013).

A última etapa da degradação térmica das EPU's consiste num processo complexo, que é acompanhado pela decomposição dos resíduos orgânicos gerados nas etapas anteriores, o que implica na redução da quantidade de resíduo final. A identificação desta etapa ocorre apenas em análises realizadas na presença de oxigênio.

Visto que a etapa de maior degradação do material refere-se aos segmentos rígidos do polímero, pode-se inferir que a estabilidade térmica do poliuretano está mais associada ao seu grau de reticulação do que ao seu peso molecular. Uma vez que o grau de reticulação reflete a concentração de ligações cruzadas na estrutura do material e, consequentemente, a estabilidade da rede. Assim, quanto maior a concentração de ligações cruzadas, maior é a quantidade de energia térmica necessária para quebrar as ligações adicionais (YANG et al., 2015).

Isto explica o mecanismo de atuação de alguns aditivos que agem como retardantes de chama. Estes compostos geralmente possuem estruturas ricas em grupos multifuncionais, os quais podem reticular a estrutura da espuma e aumentar a concentração de ligações cruzadas na estrutura da sua cadeia polimérica, imprimindo assim uma barreira energética para a degradação térmica do material.

2.8 COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS ESPUMAS RÍGIDAS DE PU

As espumas poliméricas caracterizam-se por apresentar menores densidades, menor capacidade de transferência de calor, maiores resistência ao impacto e absorção de energia do que as estruturas poliméricas compactas. Soma-se a isto os reduzidos preços e facilidade de processamento das espumas e tem-se uma ampla gama de aplicações para estes materiais celulares, entre elas a sua utilização como componente de estruturas do tipo sanduíche, muito utilizadas nas indústrias aeroespacial e de transporte naval. Nestas e em outras aplicações menos tecnológicas como a sua utilização no interior do estofamento de automóveis e em materiais de segurança para amortecimento de impacto, é evidente a importância das propriedades mecânicas das espumas poliméricas (SERBAN et al., 2015).

Como todos os materiais celulares, as espumas de poliuretano exibem três estágios de deformação sob compressão: uma região elástica, um platô e uma região de densificação do material. O primeiro estágio é representado pela linearidade da curva tensão x deformação e determina o módulo elástico da espuma. O segundo estágio é representado por um platô na curva tensão x deformação logo após a região linear; neste estágio, o material celular sofre extensiva deformação mecânica mediante um mínimo aumento de carga. A região plana da curva resulta de um colapso das paredes celulares, que muda o comportamento mecânico do polímero de elástico para plástico. O último estágio de deformação refere-se à densificação do material, em que o mesmo não oferece resistência à aplicação da carga. Neste estágio, a carga aplicada sobre o material se eleva exponencialmente (SILVA et al., 2013b; SERBAN et al., 2015).

A carga compressiva e o módulo estão relacionados à estrutura das paredes celulares do material, tamanho e forma das células, bem como do tipo de células presentes no material (que podem ser abertas ou fechadas). Sabe-se que um material contendo maior número de células abertas apresenta maior resistência à compressão do que um material cujas células fechadas já tiveram suas paredes rompidas. Após o colapso, as células rompidas não são capazes de contribuir com nenhum reforço para suportar a tensão devido à carga compressiva (SERBAN et al., 2015).

Em geral, existem duas maneiras para melhorar as propriedades mecânicas das espumas poliméricas, a primeira consiste em aumentar a sua densidade e outra consiste em reforçar a sua estrutura celular. A literatura reporta o emprego de polióis alternativos na formulação da espuma de poliuretano com o objetivo de reduzir a dependência dos

correspondentes reagentes petroquímicos ou obter materiais com melhores propriedades (NARINE et al., 2007; SILVA et al., 2013a; ZIELENIEWSKA et al., 2015; BENHAMOU et al., 2015; ZHOU; SAIN; OSKMAN, 2015; MAHMOOD et al., 2016).

Mahmood, Yuan e Schimidt (2016) revisaram os principais casos de incorporação de lignina, importante subproduto da indústria de papel e celulose, em formulações de espumas de poliuretano (EPU's). A lignina configura-se como um potencial substituto para os atuais polióis utilizados por apresentar uma estrutura rica em grupos alifáticos e aromáticos assim como inúmeros sítios reativos. Segundo os autores, a lignina sem tratamento prévio pode ser incorporada na formulação das espumas; no entanto, a sua despolimerização pode ser a chave para a obtenção de produtos de baixo peso molecular e alta funcionalidade que podem viabilizar o aumento da fração correspondente aos polióis de origem renovável nas atuais formulações de EPU's.

Zieleniewska et al. (2015) conduziram um estudo baseado na utilização de um poliol derivado do óleo de canola em substituição ao poliol de origem petroquímica na formulação de espumas de poliuretano para aplicação na indústria de cosméticos. Devido à menor funcionalidade do poliol de origem renovável (282 mg KOH/g) em relação ao correspondente petroquímico (300 mg KOH/g), os polímeros com maior fração de poliol de canola apresentaram menor resistência à tensão compressiva, o que pode ser explicado pela menor densidade, estrutura das células e quantidade de ligações de hidrogênio do novo material.

Narine et al. (2007) investigaram as propriedades de espumas rígidas de poliuretana sintetizadas a partir de três polióis derivados de óleos vegetais: canola, rícino e soja. Para atingir o número de hidroxilas suficiente para conferir rigidez ao material de interesse (450 – 500 mg KOH/g), glicerina e água foram adicionadas em quantidades previamente definidas nas diferentes formulações testadas. As espumas resultantes da formulação contendo poliol derivado do óleo de rícino apresentaram melhor resistência à compressão e maior módulo elástico, o que pode estar associado ao teor de células fechadas do polímero, inferior ao dos polímeros obtidos em outras formulações. As melhores propriedades mecânicas do material também relacionam-se às paredes celulares mais espessas, observadas por meio de micrografias.

Zhou, Sain e Oskman (2015) sintetizaram uma espuma semirrígida de poliuretano utilizando um poliol derivado do óleo de palma, com funcionalidade igual a 98 mg KOH/g, além de nanocristais de celulose na formulação da espuma, como aditivo. Outra espuma foi sintetizada a partir de um poliol de origem petroquímica para comparação das propriedades.

Por se tratar de uma espuma semirrígida, o poliol de origem não-renovável foi selecionado em função do seu número de hidroxilas, 165 mg KOH/g. A espuma obtida do poliol petroquímico apresentou paredes celulares mais espessas e maiores do que a espuma biopolimérica. Entre as espumas que utilizaram o poliol de origem renovável, observou-se diferenças no tamanho, distribuição e morfologia das células de acordo com o teor de aditivo incorporado, que variou de zero a 8 partes de aditivo por parte de poliol. Na espuma contendo 4 partes de nanocristais, foi constatado um aumento da área das paredes do material, o que justifica a melhoria de propriedades como tensão compressiva e módulo elástico do compósito, em relação à espuma sem aditivo.

Silva et al. (2013b) estudaram a síntese de uma espuma de poliuretano a partir do poliol derivado do óleo de pinhão manso, utilizando-se cinzas de casca de arroz como aditivo na formulação da espuma. Para viabilizar a reação de polimerização, foi adicionado etileno glicol ao poliol de origem vegetal com o objetivo de reduzir a viscosidade do meio reacional. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação do aditivo provocou o aumento da viscosidade do sistema, impedindo a expansão do material, o que afetou a sua densidade final. Observou-se que a tensão correspondente à região de platô foi menor para os materiais com maior teor de aditivo, no entanto, a tensão de compressão e o módulo compressivo aumentaram com o aumento da densidade do material devido à maior compactação da estrutura polimérica celular, em que há maior quantidade de material por área.

Outra maneira de conseguir melhores propriedades mecânicas para as espumas rígidas é lançar mão do uso de aditivos, pois os mesmos, além de reforçar a estrutura celular do material, podem contribuir para o aumento da densidade do material celular (BENHAMOU et al., 2015; ARANGUREN et al., 2013; SERBAN et al., 2016; SANCHES et al., 2014; SILVA et al., 2013b).

Li e Ragauskas (2010) abordaram o comportamento mecânico de compósitos de poliuretano reforçados com nanocristais de celulose em concentrações que variavam de 0,25% a 1,00% em massa de aditivo. Para todos os teores de aditivo incorporados, foram observadas melhoras nas propriedades mecânicas como o aumento do módulo compressivo e da tensão compressiva, em relação ao poliuretano puro. Ao adicionar 1,00% do agente de reforço proposto, o ganho em propriedades foi de 210,0% para o módulo e 269,7% para a tensão compressiva.

Serban et al. (2016) obtiveram materiais compósitos de poliuretano reforçados com fibra de vidro de diferentes comprimentos e avaliaram a influência deste parâmetro na morfologia e nas propriedades mecânicas dos materiais gerados, variou-se também os teores de aditivos incorporados à matriz polimérica. Os resultados obtidos mostraram que o teor de agente de reforço incorporado à matriz exerce maior influência nas propriedades mecânicas do material compósito do que o comprimento das fibras utilizadas. Com a adição do agente de reforço, observou-se o aumento da rigidez do material, caracterizado pela transição brusca da região elástica para a região plástica.

3 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência de um aditivo híbrido orgânico/inorgânico no comportamento térmico e mecânico de materiais compósitos com matriz de espuma de poliuretano rígido para aplicação na indústria automobilística.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

• Avaliar a influência do tratamento químico empregado nas fibras vegetais na sua estrutura química e estabilidade térmica;

• Sintetizar e caracterizar através de TGA/DTG, DRX, MEV e FTIR, materiais híbridos orgânico/inorgânicos com matriz celulósica e diferentes teores mássicos de óxido de magnésio hidratado, incorporado à fase orgânica por meio de precipitação convencional;

• Sintetizar materiais compósitos de matriz poliuretano, utilizando diferentes aditivos (celulose isolada / MgO.nH₂O / híbrido de celulose/MgO.nH₂O) com o objetivo de melhorar a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas da matriz polimérica original;

• Caracterizar através de FTIR, TG, DSC, MEV e ensaios de compressão as amostras dos materiais poliméricos, PU rígido e os compósitos obtidos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização dos experimentos e das caracterizações dos materiais gerados, foram utilizados os reagentes, soluções e equipamentos listados na sequência.

4.1.1 Materiais

Para a síntese dos materiais estudados neste trabalho, foram utilizados os seguintes insumos:

- Folha de bananeira seca Laboratório de Novos Materiais EEL/USP;
- Ácido Acético Glacial Merck P.A.;
- Ácido Nítrico 65% m/v Synth P.A.;
- Hidróxido de Sódio Merck P.A.;
- Cloreto de Magnésio Hexahidratado Synth P.A.;
- Mistura Fase A Fornecida pela Dow Chemical Company;
- Mistura Fase B Fornecida pela Dow Chemical Company.

4.1.2 Soluções

Para o desenvolvimento dos experimentos, foram utilizadas as seguintes soluções:

- Solução de Ácido Acético (CH3COOH) 80% v/v;
- Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 1,0 mol.L⁻¹;
- Solução de Nitrato de Prata (AgNO3) 0,05 mol.L⁻¹.

4.1.3 Equipamentos

Para o desenvolvimento do trabalho experimental, síntese e caracterização dos materiais gerados, foram utilizados os seguintes equipamentos:

• Balança analítica;

- Placa de agitação e aquecimento;
- Estufa;
- Bomba de vácuo;
- Agitador manual pressurizado;
- Termobalança Laboratório de Novos Materiais EEL/USP;

• Equipamento de análises térmicas simultâneas DSC-TGA – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais;

• Microscópio Eletrônico de Varredura – Departamento de Engenharia de Materiais – EEL/USP;

- Difratômetro de Raios-X Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais;
- Espectrômetro de Infravermelho Departamento de Biotecnologia EEL/USP;

• Máquina Universal de Ensaios Mecânicos – Departamento de Engenharia de Materiais – EEL/USP.

4.2 METODOLOGIA

O trabalho experimental foi desenvolvido no Laboratório de Novos Materiais, no Departamento de Engenharia Química (DEQUI) e algumas caracterizações foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), no Departamento de Biotecnologia (DEBIQ) da EEL-USP e no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), de acordo com as etapas constantes no fluxograma a seguir e descritas detalhadamente nas próximas seções.

4.2.1 Fluxograma das etapas de trabalho

A Figura 7 representa esquematicamente a sequência das etapas realizadas do trabalho experimental.



Figura 7 - Fluxograma das etapas do trabalho experimental.

Fonte: próprio autor.

4.2.2 Isolamento da celulose da fibra de bananeira

As fibras vegetais utilizadas neste trabalho são provenientes das folhas da bananeira (*Musa sapientum*). Após a coleta, as folhas foram lavadas, secas a temperatura ambiente e trituradas.

Foi realizado o tratamento químico descrito por Brendel, Iannetta e Stewart (2000), adaptado por Santos et al. (2013). Em um erlenmeyer de 500 mL foram colocados 10,0 g de folhas trituradas de bananeira às quais foram adicionados 200 mL de solução 80% (v/v) de CH₃COOH e 23 mL de solução 65% (v/v) de HNO₃. A mistura foi colocada em um banho de glicerina a 120°C sob agitação constante de 300 rpm durante 20 min. Logo após, a mistura foi filtrada à vácuo e lavada com água deionizada até atingir pH neutro, após o que procedeuse a lavagem com etanol para a remoção de resíduos orgânicos. O procedimento foi repetido

na sequência e após a última lavagem com etanol o material isolado foi seco em estufa a 50 °C até peso constante e seu tamanho foi reduzido a uma granulometria de 20 mesh.

4.2.3 Síntese do MgO.nH2O por precipitação convencional

O meio reacional foi preparado diluindo-se o sal de partida, MgCl₂.6H₂O em 50,0 mL de água deionizada. Um estudo foi realizado em três diferentes pH's (9, 10 e 11) para avaliar o melhor rendimento da reação (SANTOS, 2015).

Como agente precipitante, utilizou-se solução 1M de NaOH. A formação do óxido de magnésio hidratado obedece a reação química abaixo:

$$MgCl_2.6H_2O_{(s)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow MgO.nH_2O \downarrow + Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$
(1)

Devido ao fato da precipitação do Mg(OH)₂ envolver íons hidroxila, sua concentração é decisiva para a precipitação. A formação do hidróxido é delimitada pelo pH 10, pois abaixo deste valor os íons (OH⁻) estão dissolvidos e acima, estão precipitados (AMARAL et al., 2007).

Após atingir o pH 11, a suspensão foi aquecida até 90 °C e permaneceu nesta temperatura durante 10 min. Após atingir a temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada à vácuo e o MgO.nH₂O formado foi lavado até a total eliminação dos íons Cl⁻. A presença dos íons cloreto na água de lavagem foi detectada por meio de teste com solução 0,05 mol.L⁻¹ de AgNO₃. Após o fim da lavagem, a torta foi seca em estufa a 50 °C até peso constante.

4.2.4 Síntese dos materiais híbridos (HB 97:3 e HB 98:2)

Para síntese dos materiais híbridos orgânico/inorgânicos, o meio reacional foi preparado de maneira semelhante ao meio para precipitação do MgO.nH₂O, utilizando-se o sal de partida MgCl₂.6H₂O.

Após passar por processo de intumescimento em recipiente contendo água deionizada, a celulose isolada da folha de bananeira foi adicionada ao recipiente contendo o MgCl₂.6H₂O dissolvido.

Por meio de uma bureta, adicionou-se solução 1 mol.L⁻¹ de NaOH, lentamente ao meio reacional até atingir pH 11. O material foi lavado até completa retirada dos íons cloreto e posto em estufa a 50°C até atingir peso constante.

A Figura 8 ilustra o procedimento experimental de síntese dos materiais híbridos de celulose/ MgO.nH₂O.

Figura 8 - Fluxograma indicativo da metodologia utilizada para a síntese de híbridos de celulose e MgO.nH₂O.



4.2.5 Síntese dos materiais compósitos

A espuma poliuretana foi sintetizada por meio do processo conhecido como "oneshot", que envolve as etapas mostradas na Figura 9: Figura 9 - Etapas do processo "one-shot".



Fonte: Adaptado de Soares (2012).

Os reagentes foram recebidos na forma de misturas prontas, nas quais a fase A, contendo o poliol poliéter e aditivos, recebe o nome comercial de VoracorTM CR 873 Poliol e a fase B, contendo o isocianato PMDI, recebe o nome comercial de VoracorTM CE 101 Isocianato.

Os componentes foram pesados, de acordo com a formulação fornecida pelo fabricante e a fase A foi inicialmente despejada em recipiente adequado para a ocorrência da reação de polimerização, a fase B foi então adicionada e o sistema foi imediatamente agitado a 3000 rpm, durante 10 s. Nesta etapa utilizou-se um agitador manual pressurizado, preso por meio de uma garra metálica num suporte universal. Após a formação do creme, a mistura foi vertida em um molde cúbico para as etapas posteriores de expansão e cura do material.

O procedimento para síntese dos materiais compósitos poliméricos seguiu as etapas anteriormente descritas do processo "*one-shot*". No recipiente contendo a fase A foi dispersa uma quantidade de aditivo, correspondente a 1% da massa total da fase A. A homogeneização da mistura ocorreu sem dificuldade, apenas movimentando-se o recipiente contendo os componentes até a dispersão completa do sólido na fase líquida.

Por fim, foi adicionada a massa correspondente à fase B e o sistema foi agitado para formação do creme e posteriormente despejado no molde cúbico com dimensões iguais a 15 cm. O procedimento foi realizado para a síntese dos materiais compósitos contendo todos os aditivos estudados: celulose isolada, MgO.nH₂O e HB 98:2 nas razões 1%, 2%, 3%, 4% e 5% (m _{aditivo}/m _{fase A}).

4.3.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de caracterização por Difratometria de Raios-X é muito utilizada para determinação das estruturas cristalinas dos materiais. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado às intensidades relativas desses picos. Os picos de alta intensidade ocorrem quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos (JAMES; SKOOG; CROUCH, 2009).

No presente trabalho, foram obtidos os difratogramas de raios-X dos materiais gerados, utilizando-se um difratômetro de Raios-X PANalytical, modelo X'Pert Powder. As análises foram realizadas variando-se o ângulo de difração (2θ) de 10° a 90°, com varredura de 0,02 ($2\theta/10$ s), corrente de 40 mA e voltagem de aceleração de 45 kV.

4.3.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Assim como ocorre em outros processos de absorção de energia, as moléculas, quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas até atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no infravermelho corresponde a alterações de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol, o que equivale às frequências vibracionais naturais da molécula em questão. A espectrometria de absorção no infravermelho determina as posições e intensidades relativas de todas as absorções, ou picos, na região do infravermelho. O gráfico de intensidade de absorção versus número de onda/comprimento de onda é chamado de espectro infravermelho do composto. As formas das bandas e as intensidades dos picos exibidos no espectro permitem que o analista identifique os grupos funcionais presentes na amostra por comparação com as tabelas de correlação no infravermelho (PAVIA et al., 2010).

As análises de FTIR foram realizadas no espectrômetro de infravermelho da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX, na faixa de comprimento de onda entre 400 e 4000 cm⁻¹.

4.3.3 Teste de absorção de água

Para os testes de absorção de água, foram preparadas 6 amostras contendo $1 \pm 0,0001$ g de cada material: fibra de bananeira, celulose e híbrido de celulose/MgO.nH₂O. As amostras foram imersas em 100,0 mL de água destilada e deixadas em repouso durante intervalos de tempo definidos, após os quais os materiais foram filtrados, secos por contato do papel de filtro com papel absorvente e pesado novamente. Os intervalos de tempo adotados foram: 1, 2, 4, 6, 12 e 24 h.

Os resultados para absorção de água foram calculados por meio da Equação 2 (LOPES et al., 2011):

Absorção de água (%) =
$$\frac{(Pf - Pi)}{Pi} x \ 100$$
 (2)

Sendo: Pf = peso final; Pi = peso inicial.

4.3.4 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura. A curva termogravimétrica (TGA), mostra o perfil de resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma variação de temperatura. A partir da derivada da curva TGA (DTG), é possível a melhor visualização dos eventos térmicos e os intervalos de temperatura correspondentes (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

As análises termogravimétricas dos materiais precursores dos compósitos poliméricos foram realizadas em uma termobalança do Laboratório de Novos Materiais da EEL-USP, modelo Shimadzu TGA 50 e as análises dos compósitos obtidos foram realizadas no equipamento de análises térmicas simultâneas DSC-TGA, modelo TA SDT Q600 do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE. Todas as

medidas foram realizadas sob atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 20°C/min no intervalo entre a temperatura ambiente e 900°C.

4.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A espuma de poliuretano rígido e os compósitos gerados foram analisados por DSC com o objetivo de avaliar o comportamento dos materiais durante as etapas de sua decomposição térmica e estimar as entalpias relacionadas a estas etapas para os diferentes compósitos. As análises foram realizadas simultaneamente às análises TGA, no equipamento de análises térmicas DSC-TGA, sob as mesmas condições descritas no item anterior.

Os valores das entalpias foram calculados com base nas áreas correspondentes a cada evento de liberação de calor apresentado pela curva DSC da amostra. Para isto, utilizou-se um software gráfico e a definição dos intervalos de cada evento foi realizada segundo critério visual. Para conversão das medidas de área em valores estimados de entalpia, foi realizada uma análise dimensional, levando em conta a massa das diferentes amostras, os intervalos de temperatura definidos e as variações de tempo dadas pelo equipamento de análises térmicas. É importante ressaltar que os valores calculados para as entalpias foram utilizados para fins comparativos.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura tornou-se um importante método de caracterização de superfícies, pois fornece imagens de morfologia externa similar àquelas vistas pelo olho humano. Na obtenção de uma imagem em MEV, um feixe eletrônico finamente focalizado incide na superfície da amostra sólida e se movimenta segundo um conjunto de lentes eletromagnéticas. Vários tipos de sinais são produzidos a partir da superfície da amostra neste processo, incluindo elétrons retroespalhados, secundários, Auger, fótons de raios-X e outros fótons de várias energias. Através de espectrômetros acoplados ao microscópio é possível realizar análises qualitativas e semi-quantitativas a respeito da composição química do material.

As micrografias apresentadas neste trabalho foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura, modelo Hitachi 3000, utilizando o detector de elétrons secundários. As amostras não condutoras de elétrons foram recobertas com uma camada metálica para a realização da análise e fixadas em um porta amostra com fita de carbono.

4.3.7 Ensaios de Compressão

Os ensaios de compressão dos materiais compósitos gerados foram realizados em uma Máquina Universal para Testes Mecânicos EMIC, modelo DL 3000, de acordo com a norma ASTM D1621 – 10 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2010).

Os corpos de prova foram preparados sob a forma de cubos, com dimensões iguais a 45 mm e a carga compressiva foi aplicada no sentido contrário ao da expansão do material (eixo Z). Para a realização dos ensaios, utilizou-se uma célula de carga de 5 kN com velocidade de 2,5 mm/min.

Para cada amostra foram preparados cinco (5) corpos de prova (CP). Para o primeiro CP de cada amostra analisada, foi realizada a compressão até o limite de segurança do ensaio para a avaliação da capacidade de absorção do esforço recebido e recuperação do material celular. Para os demais CP, a carga compressiva foi aplicada até 25% de deformação.

A densidade das espumas foi calculada como a razão entre a massa e o volume da amostra cúbica. A massa foi medida em balança analítica com precisão de \pm 0,0001 g e as dimensões lineares da amostra foram medidas utilizando-se um paquímetro analógico com precisão de \pm 0,1 mm. Foram analisadas, no mínimo, cinco amostras para cada tipo de material gerado e os dados de densidade média foram correlacionados com as propriedades compressivas dos materiais na seção 5.7.

5 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

5.1 MORFOLOGIA DOS MATERIAIS

Nas Figuras 10 a 12 é possível visualizar a morfologia dos materiais sintetizados de acordo com os procedimentos experimentais abordados na seção 4. A Figura 10 mostra o aspecto da fibra de bananeira, da qual a celulose foi isolada, a Figura 11 mostra os materiais envolvidos na síntese do HB 98:2: a celulose isolada, o MgO.nH₂O e o próprio HB 98:2 e a Figura 12 mostra duas amostras dos materiais poliméricos obtidos, a imagem (1) é referente ao PU puro e a imagem (2) refere-se ao compósito PU + 5% cel.

Figura 10 - Fibra natural da folha de bananeira.



Fonte: próprio autor.



Figura 11 - Materiais envolvidos na síntese do HB 98:2 - celulose (1), MgO.nH₂O (2) e HB 98:2 (3).

Fonte: próprio autor.



Figura 12 - Amostras dos materiais obtidos: PU puro (1) e PU + 5 cel (2).

Fonte: próprio autor.

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

5.2.1 Fibra de bananeira e celulose

A celulose obtida após tratamento ácido da fibra de bananeira com CH₃COOH, catalisado por HNO₃, foi caracterizada por DRX para verificar a eficiência do tratamento na remoção da fração amorfa da fibra.

As Figuras 13 e 14 mostram os difratogramas da fibra bruta de bananeira e da celulose obtida após tratamento ácido da fibra. É possível identificar os principais picos, em regiões correspondentes nos espectros de ambos os materiais. No entanto, no material isolado os mesmos aparecem com maior intensidade. Nota-se também o surgimento de um novo pico, menos intenso, na celulose isolada.



Figura 13 - Curva DRX da fibra de bananeira.



Figura 14 - Curva DRX da celulose.



Fonte: próprio autor.

Os picos mais intensos registrados nos difratogramas encontram-se próximos dos valores $2\theta = 15^{\circ}$ e $2\theta = 22^{\circ}$, referentes aos planos cristalográficos (101) e (002), respectivamente. Na celulose acetilada, surge um pico em $2\theta = 35^{\circ}$, referente ao plano cristalográfico (040) (SILVA, 2013). Para o cálculo do índice de cristalinidade dos materiais, utilizou-se a equação a seguir:

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{am}}{I_{(002)}} x 100$$
(3)

Sendo $I_{(002)}$ a intensidade do pico mais intenso, referente ao plano cristalográfico (002) e I_{am} a intensidade do vale referente à região amorfa do material, que ocorre em $2\theta = 18^{\circ}$, conforme mostrado nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Principais picos do difratograma da fibra de bananeira e seu Índice de Cristalinidade (Ic).

20	Plano cristalográfico	Intensidade (cps)	Ic (%)
15	(101)	1116	
18		883	34,5
22	(002)	1348	

Fonte: próprio autor.

20	Plano cristalográfico	Intensidade (cps)	Ic (%)	-
15	(101)	1480		
18		1159		
22	(002)	3789	69,4	
35	(040)	621		

Tabela 4 – Principais picos do difratograma da celulose isolada e seu Índice de Cristalinidade (Ic).

Fonte: próprio autor.

O índice de cristalinidade calculado para a fibra de bananeira foi cerca de 34,5%, enquanto que da celulose foi de 69,4%. O aumento no índice de cristalinidade também foi observado por Santos, Nono e Silva (2014). O resultado mostrou que o tratamento adotado foi eficiente na remoção de parte da fração amorfa da fibra de bananeira, aumentando

assim a cristalinidade do material obtido. O maior índice de cristalinidade tem efeito positivo nas propriedades mecânicas e justifica o uso da celulose obtida como agente de reforço em matrizes poliméricas.

5.2.2 Óxido de magnésio

Os perfis das curvas DRX do óxido de magnésio hidratado e anidro foram plotados na Figura 15. Observando os dois difratogramas, é possível identificar alguns picos intensos e bem definidos, característicos dos materiais homogêneos e com estrutura cristalina.

Para a identificação da fase cristalina do material obtido na síntese descrita anteriormente, foi realizado um tratamento térmico do MgO.nH₂O em mufla, variando-se a temperatura de 25 °C (ambiente) até 600 °C, com taxa de aquecimento de 100 °C/h.

A curva DRX do MgO calcinado mostra três picos característicos nas regiões de 2θ = 37°, 43° e 62°. Por meio da Lei de Bragg (Eq. 4), foram calculadas as distâncias interplanares para a determinação da estrutura do material inorgânico.

$$\lambda = 2dsen(\theta) \tag{4}$$

Sendo: λ o comprimento de onda da radiação incidente na amostra (Cu Kα); d a distância interplanar;

 θ a metade do ângulo de difração.

Constatou-se por comparação entre as distâncias interplanares características que o óxido de magnésio sintetizado apresenta a estrutura cristalina da periclase, constante na ficha JCPDS 4-829 e os picos presentes correspondem aos planos cristalográficos (111), (200) e (220) (MESHKANI; REZAEI, 2009; DANTAS et al., 2014; ICCD, 1987).



Figura 15 – Curvas DRX do MgO.nH₂O e MgO (----MgO.nH₂O; --- MgO).

Fonte: próprio autor.

5.2.3 Materiais híbridos (HB 97:3 e HB 98:2)

Os materiais híbridos de celulose e óxido de magnésio hidratado foram sintetizados, pulverizados e fracionados a 20 mesh e caracterizados por DRX. A Figura 16 mostra as curvas DRX dos materiais HB 97:3 e HB 98:2 sobrepostas às curvas DRX da celulose e do MgO.nH₂O para comparação dos materiais.



Figura 16 - Curvas DRX do MgO.nH₂O, celulose e dos híbridos ($-MgO.nH_2O$, – celulose, – HB 97:3, – HB 98:2).

Fonte: próprio autor.

Pela Figura 16, observa-se que as curvas DRX dos híbridos se assemelham ao da celulose isolada. A semelhança se deve ao fato de que a celulose constitui a maior fração mássica do material híbrido. A manutenção dos picos característicos da fase orgânica é um indicativo de que a incorporação do MgO.nH₂O na celulose não gerou separação de fases no material obtido.

Ao comparar os picos característicos dos materiais HB 97:3 e HB 98:2, percebe-se uma pequena variação na intensidade dos mesmos, o que pode ser justificado pela quantidade de material orgânico presente em cada espécie. No material contendo a maior fração orgânica, os picos em $2\theta = 15^{\circ}$ e $2\theta = 22^{\circ}$ apresentam maior intensidade, o que indica a maior semelhança do HB 98:2 com a celulose isolada.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

5.3.1 Fibra de bananeira e celulose

A fibra bruta da folha de bananeira e a celulose obtida através de tratamento ácido da fibra foram analisadas por FTIR para identificar os grupos funcionais presentes antes e depois do tratamento.

A espectroscopia de absorção identifica os grupos funcionais presentes na constituição dos materiais analisados, por meio da presença das bandas de absorção características no espectro. Os espectros da fibra de bananeira e da celulose são mostrados nas Figuras 17 e 18.





Fonte: próprio autor.



Figura 18 - Espectro de absorção no infravermelho da celulose.

Fonte: próprio autor.

Observando-se as Figuras 17 e 18, é possível identificar uma banda proeminente na região de 3600 cm⁻¹, que pode ser atribuída ao estiramento da ligação entre O e H dos grupos hidroxila (-OH), presentes em ambos os materiais. No espectro da celulose isolada (Figura 18) surge outra banda significativa na região de 1740 cm⁻¹, característica da ligação C=O, mais especificamente, das carbonilas presentes nos grupos éster (acetato) (LOPES et al., 2011; TELI; VALIA, 2013). Devido à acetilação parcial da fibra, as carbonilas substituem parte das hidroxilas do material e absorvem maior radiação, dando origem a uma banda mais pronunciada na região dos 1740 cm⁻¹, enquanto que a banda referente aos grupos (-OH) em 3400 cm⁻¹ é atenuada na celulose (SANTOS et al., 2013; TELI; VALIA, 2013).

5.3.2 Óxido de magnésio

O espectro de absorção no infravermelho do MgO.H₂O foi plotado na Figura 19.



Figura 19 - Espectro de absorção no infravermelho para o MgO.nH₂O.

Fonte: próprio autor.

A análise do espectro obtido possibilita a identificação de algumas bandas específicas do material, todas elas relacionadas à presença dos grupos hidroxila na constituição do óxido hidratado. A banda estreita e intensa na região de comprimento de onda 3700 cm⁻¹ refere-se ao estiramento da ligação do grupo hidroxila ligado ao magnésio (WYPYCH; ARÍZAGA, 2005; MESHKANI; REZAEI, 2009), a banda em 3400 cm⁻¹ está relacionada com a vibração característica da tensão v (OH) dos grupos hidroxila na estrutura da brucita e na região de comprimento de onda igual a 1630 cm⁻¹ aparece uma terceira banda, proveniente da vibração da flexão dos grupamentos –OH provenientes das moléculas de água adsorvidas na superfície dos óxidos metálicos (WYPYCH; ARÍZAGA, 2005). É possível observar ainda uma banda estreita e intensa na região de 440 cm⁻¹, correspondente à vibração de estiramento da ligação Mg-O no Mg(OH)₂ (MESHKANI; REZAEI, 2009).

5.3.3 Materiais híbridos (HB 97:3 e HB 98:2)

Os espectros de absorção no infravermelho dos materiais HB 97:3 e HB 98:2 são mostrados nas Figuras 20 e 21.



Figura 20 - Espectro de absorção no infravermelho para o HB 97:3.

Fonte: próprio autor.

Figura 21 - Espectro de absorção no infravermelho para o HB 98:2.



Fonte: próprio autor.

Por se tratarem de materiais constituídos majoritariamente por celulose, os materiais híbridos absorvem energia em regiões correspondentes às regiões de absorção do espectro da celulose (Figura 18) e apresentam semelhança entre os seus próprios espectros, visto que o acréscimo de material inorgânico não gerou separação de fases em nenhuma das proporções estudadas. A maior banda de absorção presente no espectro corresponde à presença dos grupos hidroxila, na região de 3600 cm⁻¹. A banda referente à presença dos

grupos carbonila continua presente nos materiais após a incorporação do MgO.nH₂O, não sendo possível identificar nenhuma banda relacionada aos grupos presentes no espectro do óxido de magnésio hidratado.

5.3.4 Poliuretano rígido (PU)

A Figura 22 mostra o espectro de absorção no infravermelho da espuma rígida de poliuretano.



Figura 22 - Espectro de absorção no infravermelho do PU.

Fonte: próprio autor.

No espectro do PU são observadas algumas bandas características do material. Em 3320 cm⁻¹ está localizada a banda referente às vibrações das ligações N-H nos grupos uretano, a banda que representa as vibrações características da ligação C-H aparece no espectro na região de 2920 cm⁻¹ (KUMARI; CHAUHAN; AHN, 2016; SILVA et al., 2013). Em 2270 cm⁻¹ tem-se a banda característica das ligações N=C=O, o que indica à presença de isocianato livre, proveniente da adição de excesso da fase A na síntese do PU (KONG; ZHAO; CURTIS, 2016).

Em 1700 cm⁻¹ encontra-se a banda relacionada à presença do grupo carbonila (C=O) de amida. Em 1520 cm⁻¹ tem-se a banda de deformação da ligação N-H do isocianureto, proveniente das reações entre os grupos isocianato e uretano, nas regiões de 1220 cm⁻¹ e

1090 cm⁻¹ aparecem ainda bandas de absorção relativas às deformações das ligações C-O-C dos ésteres (SILVA et al., 2013a; HADJADJ et al., 2016).

5.3.5 Materiais compósitos de celulose (PU + cel)

A análise de FTIR é importante para verificar a existência de ligações covalentes e interações secundárias como ligações de hidrogênio entre a matriz PU e as fibras celulósicas (HADJADJ et al., 2016). Com o objetivo de avaliar as possíveis alterações químicas causadas na estrutura do material original (PU), a partir da incorporação dos aditivos estudados, utilizou-se a técnica FTIR para caracterizar os materiais compósitos com os maiores teores de aditivo.

A Figura 23 mostra um comparativo entre os espectros de absorção do PU puro e do compósito contendo 5% de celulose. É possível observar a semelhança entre os perfis das curvas, com as bandas de absorção de energia características do PU localizadas nas mesmas regiões do espectro do compósito PU + 5 cel.



Figura 23 - Espectros de absorção no infravermelho do PU (-----) e do PU + 5 cel (----).

Hadjadj et al. (2016) observaram a ocorrência do alargamento da banda na região de 3320 cm⁻¹ e intensificação da banda em 1700 cm⁻¹, o que atribuíram à formação de pontes de hidrogênio entre os grupos N-H e C=O do uretano com os grupos O-H da celulose, no

Fonte: próprio autor.

entanto, estas alterações foram observadas para compósitos com maiores quantidades de celulose (5 – 30% m/m). Pela Figura 23, pode-se observar que a adição de 5% de celulose não alterou significativamente as bandas de absorção de energia do espectro.

5.3.6 Materiais compósitos de MgO.nH2O (PU + MgO.nH2O)

A Figura 24 mostra os espectros de absorção obtidos por meio das análises de FTIR do PU puro e do compósito PU + 5 MgO.nH₂O.

Figura 24 - Espectros de absorção no infravermelho do PU (-----) e do PU + 5 MgO.nH₂O (----).



Fonte: próprio autor.

Pela Figura 24, é possível observar que a banda correspondente ao N=C=O, em 2270 cm⁻¹ aparece mais intensa no espectro do PU + 5 MgO.nH₂O do que no espectro do PU puro. Esta intensificação está relacionada à presença de maior quantidade de isocianato livre no compósito.

Durante a síntese dos materiais compósitos, observou-se experimentalmente que o aumento da quantidade de aditivo inorgânico, MgO.nH₂O, prejudicou a sua dispersão na mistura reacional, o que não ocorreu para os aditivos fibrosos (celulose e HB 98:2). Com base no fato observado, pode-se prever que as partículas de MgO.nH₂O não foram distribuídas uniformemente na mistura das fases A e B no momento da aditivação, o que pode ter dificultado, em algumas regiões do material, a reação de polimerização. A maior

quantidade de N=C=O livre, detectada por FTIR, pode ser justificada pela distribuição desigual de aglomerados de partículas de MgO.nH₂O ao longo do material (ESTRAVÍS et al.,2016).

5.3.7 Materiais compósitos de HB 98:2 (PU + HB 98:2)

A Figura 25 mostra os espectros de absorção no infravermelho obtidos das análises de FTIR para o PU puro e para o compósito PU + 5 HB 98:2.





Fonte: próprio autor.

Os espectros da Figura 25 refletem a semelhança entre as composições químicas do PU puro e do PU + 5 HB 98:2. Observa-se que a adição de 5% deste aditivo não modificou significativamente as bandas de absorção de energia do material compósito.

Nota-se que a banda referente ao isocianato livre, na região de 2270 cm⁻¹ não se modificou com a adição do HB 98:2, como havia ocorrido com a adição do MgO.nH₂O na matriz polimérica. Assim, pode-se dizer que a celulose presente no HB 98:2 constitui um veículo eficiente para a incorporação do MgO.nH₂O na matriz polimérica, pois facilita a sua dispersão e não dificulta o andamento da reação de polimerização, visto que o sinal referente ao isocianato não reagido no espectro do PU + 5 HB 98:2 é muito semelhante ao sinal correspondente do espectro do PU puro.

5.4 TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TGA/DTG)

5.4.1 Fibra de bananeira e celulose

A fibra de bananeira e a celulose isolada foram caracterizadas por TGA/DTG para avaliar a influência do tratamento ácido nas propriedades térmicas da fibra. O perfil de perda de massa em função do aquecimento dos materiais em atmosfera oxidativa possibilita avaliar a sua estabilidade térmica. Por meio dos perfis das curvas TGA e DTG, identificou-se a presença de três eventos térmicos, conforme mostrado na Tabela 5. As Figuras 26 e 27 mostram o perfil das curvas TGA/DTG da fibra e da celulose isolada após o tratamento químico, respectivamente.



Figura 26 - Curvas TGA/DTG da fibra de bananeira (-----TGA, ---DTG).

Fonte: próprio autor.


Figura 27 - Curvas TGA/DTG da celulose (----- TGA,--- DTG).

Tabela 5 – Resultado de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti), temperatura final de degradação (Tf) e resíduo (R) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para a fibra de bananeira e celulose.

Material	Ti (°C)	Tf (°C)	m (%)	dT (°C)	R (%)
Fibra de Bananeira	25	167	8,07	76	
	167	428	48,34	322	11,73
	428	900	31,86	458	
Celulose	25	138	4,78	63	
	138	299	8,17	294	10,97
	299	451	67,05	346	
	451	900	9,03	551	

Fonte: próprio autor.

Por meio das curvas TGA das Figuras 26 e 27, três estágios de perda de massa foram observados para a fibra de bananeira e quatro estágios para a celulose. O primeiro estágio de decomposição de ambos os materiais refere-se à sua desidratação. Na fibra de bananeira, esta etapa ocorre a temperatura de 76 °C, e para a celulose isolada, a 63 °C, conforme Tabela 5.

Para a fibra de bananeira, o segundo estágio de decomposição consiste na perda da maior quantidade de material. Este evento ocorre em temperatura inferior a 500 °C e refere-se à decomposição térmica da celulose, fração cristalina do material. A temperatura característica do evento é próxima de 322 °C (Tabela 5). Para a celulose isolada, o segundo evento térmico reflete a decomposição da fração de hemicelulose remanescente no material isolado. Esta etapa ocorre em temperatura inferior à 300 °C, com velocidade máxima de perda de massa em 294°C. A maior quantidade da celulose isolada (~ 67%) é perdida no terceiro evento representado na curva TGA (Figura 27), em temperaturas inferiores à 451 °C. Nesta etapa ocorre a decomposição térmica da celulose (MONTEIRO et al., 2012).

O terceiro estágio de perda de massa da fibra de bananeira ocorre em temperatura inferior a 800 °C e refere-se à decomposição dos constituintes da fração amorfa do material, principalmente lignina (MONTEIRO et al., 2012). Este evento ocorre em temperatura próxima de 460 °C. Para a celulose isolada, tem-se um quarto evento de perda de massa em temperaturas mais elevadas, caracterizada pela decomposição térmica dos componentes mais estáveis da celulose e próxima a 540 °C. Esta etapa consiste na decomposição do material que apresenta estruturas mais complexas, como é o caso da lignina (MONTEIRO et al., 2012).

Comparando-se as Figuras 26 e 27 pode-se observar que o primeiro estágio mostra uma redução de perda de massa decorrente da menor absorção de umidade por parte da fibra devido ao tratamento químico empregado. A substituição parcial dos grupos hidroxila por acetila reduz a natureza higroscópica da fibra. O segundo evento térmico corresponde à decomposição da hemicelulose, que se reduziu a um "ombro" na curva DTG. O terceiro evento apresenta um intervalo de temperatura melhor definido, resultante do isolamento da celulose.

5.4.2 Óxido de magnésio

O óxido de magnésio hidratado foi caracterizado por termogravimetria e a curva TGA/DTG encontra-se na Figura 28.

Por meio da curva DTG, é possível visualizar uma única etapa de perda de massa do material, esta etapa ocorre em temperatura próxima de 70 °C e pode ser atribuída à liberação das moléculas de água presentes na estrutura do MgO.nH₂O, mediante

mecanismo análogo ao descrito por Tagliaferro et al. (2005). Estas moléculas encontram-se ligadas ao óxido metálico por meio de ligações covalentes coordenadas.



Figura 28 - Curvas TGA/DTG do MgO.nH₂O (----- TGA, --- DTG).

Fonte: próprio autor.

A Tabela 6 sumariza os resultados obtidos por meio das curvas TGA/DTG da Figura 28.

Tabela 6 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti), temperatura final de degradação (Tf) e resíduo (R) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o MgO.nH₂O.

Material	Ti (°C)	Tf (°C)	m (%)	dT (°C)	R (%)
MgO.nH ₂ O	25,0	900	0,137	70,4	71,3

Fonte: próprio autor.

As análises de TGA/DTG possibilitaram o cálculo do grau de hidratação do MgO.nH₂O, conforme Equação 5 [65].

$$18n = x \frac{(M+18n)}{100} \tag{5}$$

Sendo: n o grau de hidratação do MgO.nH₂O;

M a massa molar do MgO;

X a soma das perdas de massa a partir da curva TGA.

Para o MgO.nH₂O analisado, determinou-se que n = 0,902. Dessa forma, tem-se que o material sintetizado é o óxido de magnésio mono-hidratado, MgO.H₂O.

5.4.3 Materiais híbridos (HB 97:3 e HB 98:2)

Os materiais híbridos de celulose e óxido de magnésio hidratado sintetizados foram caracterizados por TGA/DTG. As Figuras 29 e 30 mostram as curvas TGA/ DTG dos materiais HB 97:3 e HB 98:2.



Figura 29 – Curvas TGA/DTG do HB 97:3 (---- TGA, --- DTG).





As curvas TGA evidenciaram a ocorrência de três eventos de perda de massa nos materiais híbridos de celulose e MgO.H₂O. A Tabela 7 identifica os intervalos de temperatura referentes a cada estágio de decomposição térmica dos materiais analisados (TGA), bem como a temperatura na qual a taxa de perda de massa tem seu valor máximo (DTG).

Tabela 7 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti), temperatura final de degradação (Tf) e resíduo (R) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o HB 97:3 e o HB 98:2.

Material	Ti (°C)	Tf (°C)	m (%)	dT (°C)	R (%)	
HB 97: 3	25,0	171	3,09	65		
	171	461	75,7	382	11,6	
	461	900	21,3	499		
HB 98: 2	25,0	171	3,20	66		
	171	442	71,6	388	11,0	
	442	900	25,2	591		

A maior fração do material híbrido é constituída de celulose. Por este motivo, os perfis das curvas TGA dos híbridos gerados são semelhantes ao perfil da curva TGA da celulose. A ausência do "ombro" característico da decomposição da hemicelulose, observado na Figura 27 pode ser atribuída ao agente precipitante utilizado (NaOH) na preparação dos materiais híbridos. Por se tratar de uma base forte a hemicelulose remanescente pode ter sido solubilizada no meio.

O perfil de decomposição térmica dos materiais analisados mostra a influência da adição de carga inorgânica na estabilidade térmica do material híbrido formado. A partir da curva DTG é possível observar que o segundo evento térmico dos materiais híbridos gerados teve início em temperaturas mais elevadas, quando comparado à decomposição da fração celulósica na celulose isolada. Entre os materiais híbridos analisados, o HB 98:2 apresentou o perfil mais parecido com o perfil de decomposição da celulose, no entanto, seu segundo evento térmico ocorreu em temperatura mais elevada (acréscimo de 44 °C) e o mesmo ocorreu para o terceiro evento térmico (acréscimo de 51 °C). O segundo evento que na celulose aconteceu em 346 °C, nos híbridos passa a acontecer em 382 e 388 °C, para o HB 97:3 e para o HB 98:2, respectivamente. Com isto, é possível afirmar que o óxido de magnésio hidratado utilizado como aditivo da matriz orgânica de celulose atribui maior estabilidade térmica ao material híbrido.

Com base no maior incremento de temperatura observado para o material híbrido com 2% de MgO.H₂O, foi constatado que o HB 98:2 apresentou maior estabilidade térmica do que o HB 97:3. Portanto, definiu-se que o HB 98:2 é o híbrido selecionado para o propósito de aditivação da matriz PU.

5.4.4 Poliuretano rígido (PU)

Análises termogravimétricas foram realizadas tanto no poliuretano rígido quanto nos compósitos poliméricos para avaliar a influência do aditivo incorporado na estabilidade térmica dos materiais obtidos. A estabilidade térmica dos poliuretanos depende, principalmente, do equilíbrio entre polimerização e despolimerização de grupos funcionais e de ligações presentes nas cadeias poliméricas (SILVA et al., 2013a).

A Figura 31 mostra as curvas TGA/DTG para a espuma de poliuretano rígido.



Figura 31 – Curvas TGA/DTG do PU (-TGA,----DTG).

Fonte: próprio autor.

Por meio da curva TGA da Figura 31, é possível observar a presença de três eventos de decomposição térmica para a espuma rígida de poliuretano, uma vez que as análises foram realizadas em presença de oxigênio. O primeiro evento refere-se à evaporação da água adsorvida na superfície do polímero e à volatilização de compostos simples, como monômeros remanescentes da reação de polimerização. A segunda etapa de degradação corresponde à decomposição do segmento rígido da espuma e decorre da quebra das ligações uretânicas. Por fim, ocorre a decomposição do segmento flexível do polímero, representado pela fração de material correspondente ao poliol (SANCHES et al., 2014; KUMARI; CHAUHAN; AHN, 2016).

Os dados associados aos eventos de degradação térmica da espuma de poliuretano rígido (Figura 31) estão sumarizados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) e temperatura final de degradação (Tf) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o poliuretano rígido.

Material	Ti (°C)	Tf (°C)	m (%)	dT (°C)
	25,0	219	3,35	180
PU	219	426	47,3	316
	426	900	43,2	571

Por meio da Tabela 8, é possível quantificar as perdas de massa em cada evento de decomposição térmica, bem como identificar a temperatura característica do evento, dada pela curva DTG da Figura 31. Para a primeira etapa de decomposição, tem-se uma perda de massa mínima, em temperatura inferior a 200 °C. A maior fração do material é perdida na segunda etapa, na qual também tem início a liberação de pequenas frações moleculares em fase gasosa, decorrentes da quebra das fracas ligações covalentes C-NH presentes no segmento rígido do polímero. Nesta etapa de decomposição são formados: isocianato, álcool, aminas primárias, secundárias, olefinas e gás carbônico. Esta etapa ocorre em temperatura próxima dos 316 °C. O terceiro evento de perda de massa refere-se à termólise das frações remanescentes no polímero, sendo predominante a fração mássica de poliol (YANG et al., 2015). Esta etapa ocorre em temperatura próxima a 571 °C.

5.4.5 Compósitos de poliuretano/celulose (PU + cel)

As Figuras 32 a 36 mostram as curvas TGA/DTG dos compósitos contendo 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de celulose, respectivamente. É possível identificar em todos os perfis de perda de massa os três principais eventos de decomposição térmica do poliuretano, fração predominante do material compósito.



Figura 32 – Curvas TGA/DTG do PU + 1 cel (---TGA,----DTG).

Fonte: próprio autor.



Figura 33 - Curvas TGA/DTG do PU + 2 cel (---TGA,----DTG).

Figura 34 – Curvas TGA/DTG do PU + 3 cel (---TGA,----DTG).



Fonte: próprio autor.



Figura 35 – Curvas TGA/DTG do PU + 4 cel (---TGA,----DTG).

Figura 36 – Curvas TGA/DTG do PU + 5 cel (---TGA, -----DTG).



Fonte: próprio autor.

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos por meio das curvas TGA/DTG do PU e dos compósitos de celulose. É possível identificar, em todas as amostras analisadas, as três etapas de decomposição térmica características do poliuretano.

Material	Ti (°C)	Tf (°C)	m (%)	dT (°C)
PU	25,0	219	3,35	180
	219	426	47,3	316
	426	900	43,2	571
PU + 1% cel	25,0	221	2,07	162
	221	422	50,5	324
	422	900	47,4	572
PU + 2% cel	25,0	226	2,51	186
	226	436	49,5	315
	436	900	44,5	575
PU + 3% cel	25	217	2,69	170
	217	430	50,2	320
	430	900	46,4	572
PU + 4% cel	25,0	217	2,46	183
	217	427	48,8	324
	427	900	46,6	571
PU + 5% cel	25,0	217	2,68	176
	217	431	49,6	318
	431	900	43,3	572

Tabela 9 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) e temperatura final de degradação (Tf) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o PU e os materiais compósitos PU + cel.

Os resultados da curva TGA da Tabela 9 mostram que o primeiro evento térmico afeta uma fração mássica (m) menor nos materiais compósitos quando comparado ao poliuretano puro. A análise da curva DTG indicou que esta etapa da decomposição térmica dos materiais ocorrem em temperaturas que vão de 162 °C a 186 °C.

Um efeito típico da incorporação de um aditivo sólido ao meio reacional da síntese da espuma de poliuretano é o aumento da viscosidade do sistema, o que pode prejudicar a dispersão do aditivo na mistura à medida que se aumenta o teor de aditivo (SILVA et al., 2013a). Por se tratar de um material sólido e volumoso, a celulose adicionada à mistura de reagentes na síntese dos compósitos gerados neste trabalho poderia interferir na reação de polimerização, o que refletiria na maior quantidade de material não reagido presente na estrutura das espumas obtidas. No entanto, o que se observa com a análise das curvas TGA para todos os compósitos de celulose são perdas mínimas de material no primeiro evento,

inferiores à perda de massa observada para o primeiro evento do PU puro. Assim, pode-se dizer que a incorporação do aditivo sólido não prejudicou a reação de polimerização.

O segundo estágio de decomposição térmica dos materiais analisados refere-se à quebra das ligações uretânicas do segmento rígido do polímero. Correlacionando os resultados das curvas DTG (dT) mostrados na Tabela 9, observa-se que as temperaturas características do segundo estágio de decomposição dos compósitos de celulose são próximas à dT do PU (316 °C). Os compósitos PU + 1 cel e PU + 4 cel apresentaram as maiores dT (324 °C), o que pode ser explicado pelo aumento da concentração de ligações cruzadas no sistema, decorrente da interação do aditivo com a matriz, que promove a estabilização da fração mássica referente ao segmento rígido do poliuretano.

Com base nos resultados extraídos da curva DTG da celulose, mostrados na Tabela 5, é esperado que a influência deste aditivo no comportamento térmico dos materiais compósitos se restrinja aos eventos que ocorrem em temperaturas inferiores à da sua decomposição, ou seja, temperaturas inferiores a 450 °C.

Os resultados da curva DTG para o terceiro estágio de decomposição térmica dos compósitos apresentou grande semelhança com os resultados do PU puro, sem grandes alterações para os valores de dT, como mostra a Tabela 9. Para os compósitos analisados, a dT varia entre 572 °C e 575 °C. A presença do aditivo não exerce influência sobre os valores de dT do terceiro evento, uma vez que, a estas temperaturas, toda a celulose já sofreu decomposição.

5.4.6 Compósitos de poliuretano/óxido de magnésio (PU + MgO.H₂O)

As Figuras 37 a 41 mostram as curvas TGA/DTG dos compósitos contendo 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de óxido de magnésio hidratado, respectivamente. É possível identificar em todos os perfis de perda de massa os três principais eventos de decomposição térmica do poliuretano, fração predominante dos materiais compósitos.



Figura 37 – Curvas TGA/DTG do PU + 1 MgO.H₂O (---TGA,-----DTG).

Figura 38 – Curvas TGA/DTG do PU + 2 MgO.H₂O (---TGA,-----DTG).



Fonte: próprio autor.



Figura 39 – Curvas TGA/DTG do PU + 3 MgO.H₂O (---TGA,-----DTG).







Figura 41 – Curvas TGA/DTG do PU + 5 MgO.H₂O (---TGA,----DTG).

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos por meio das curvas TGA/DTG do PU e dos compósitos de MgO.H₂O. É possível identificar os intervalos em que as etapas de decomposição térmica dos materiais ocorrem, as perdas de massa correspondentes e as temperaturas características de cada etapa.

Tabela 10 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) e temperatura final de degradação (Tf) dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o PU e os compósitos contendo MgO.H₂O.

Material	Ti (°C)	Tf (°C)	m (%)	dT (°C)
PU	25,0	219	3,35	180
	219	426	47,3	316
	426	900	43,2	571
PU + 1% MgO.H ₂ O	25,0	199	2,58	163
	199	424	46,8	318
	424	900	39,3	572
PU + 2% MgO.H ₂ O	25,0	216	-	172
	216	429	52,1	316
	429	900	44,1	572
PU + 3% MgO.H ₂ O	25,0	211	2,04	177
	211	427	48,2	322
	427	900	45,5	571
PU + 4% MgO.H ₂ O	25,0	198	2,35	162
	198	423	47,0	321
	423	900	44,1	572
PU + 5% MgO.H ₂ O	25,0	217	0,90	169
	217	421	48,9	316
	421	900	43,1	572

Com base nos resultados das curvas TGA do PU e dos compósitos de MgO.H₂O (Tabela 10), foi observado que a incorporação do óxido hidratado na matriz polimérica reduziu a perda de massa do primeiro evento de degradação térmica do material. A análise da curva DTG indicou que esta etapa da decomposição térmica dos materiais ocorrem em temperaturas que vão de 162 °C a 177 °C.

O segundo evento de perda de massa ocorre para os materiais compósitos de forma análoga à decomposição térmica do PU. Os resultados de temperatura dados pelas curvas DTG mostram que o material compósito PU + 3 MgO.H₂O apresentou a maior dT entre os materiais listados na Tabela 10, com uma dT referente ao segundo estágio igual a 322 °C. Como o PU + 3 MgO.H₂O apresentou uma dT maior do que a do PU puro (316 °C), podese dizer que a adição desta fração de MgO.H₂O promoveu a estabilização térmica da matriz polimérica, mais precisamente do segmento rígido do poliuretano.

Com base nos resultados extraídos da curva DTG do MgO.H₂O, mostrados na Tabela 6, é esperado que a influência deste aditivo no comportamento térmico dos materiais compósitos se restrinja aos eventos que ocorrem em temperaturas inferiores à da sua desidratação total, ou seja, temperaturas inferiores a 500 °C.

Os resultados da curva DTG para o terceiro estágio de decomposição térmica dos compósitos, relativo à degradação do seu segmento flexível, apresentou grande semelhança com os resultados do PU, sem grandes alterações para os valores de dT, como mostra a Tabela 10. Para os compósitos analisados, dT varia entre 571 °C e 573 °C. A presença do aditivo não exerce influência sobre os valores de dT, uma vez que, a estas temperaturas, o MgO.H₂O já se encontra na sua forma mais estável.

5.4.7 Compósitos de poliuretano/híbrido 98 cel/2 MgO.H₂O (PU + HB 98:2)

As Figuras 42 a 46 mostram as curvas TGA/DTG dos compósitos contendo 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de HB 98:2, respectivamente. É possível identificar em todos os perfis de perda de massa os três principais eventos de decomposição térmica do poliuretano, fração predominante do material compósito.



Figura 42 – Curvas TGA/DTG do PU + 1 HB 98:2 (---TGA,---DTG).



Figura 43 – Curvas TGA/DTG do PU + 2 HB 98:2 (--- TGA,---- DTG).

Figura 44 – Curvas TGA/DTG do PU + 3 HB 98:2 (---TGA,----DTG).





Figura 45 – Curvas TGA/DTG do PU + 4 HB 98:2 (—TGA, •••• DTG).





Fonte: próprio autor.

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos por meio das curvas TGA/DTG do PU e dos compósitos de HB 98:2. É possível identificar os intervalos em que as etapas de decomposição térmica dos materiais ocorrem, as perdas de massa correspondentes e as temperaturas características de cada etapa.

Tabela 11 – Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação
(Ti) e temperatura final de degradação (Tf) dados pela curva TGA e temperatura de maior
velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o PU e os compósitos
contendo HB 98:2.

Material	Ti (°C)	Tf (°C)	m (%)	dT (°C)
PU	25,0	219	3,35	180
	219	426	47,3	316
	426	900	43,2	571
PU + 1% HB 98:2	25,0	212	1,74	168
	212	421	52,7	316
	421	900	42,1	570
PU + 2% HB 98:2	25,0	186	1,88	169
	186	417	53,1	317
	417	900	43,4	570
PU + 3% HB 98:2	25,0	205	2,07	167
	205	423	51,3	322
	423	900	46,5	569
PU + 4% HB 98:2	25,0	202	1,87	161
	202	418	53,9	319
	418	900	44,7	571
PU + 5% HB 98:2	25,0	219	1,45	175
	219	429	52,4	315
	429	900	41,5	571

Com base nos resultados das curvas TGA do PU e dos compósitos de HB 98:2 (Tabela 11), observa-se que a incorporação do óxido hidratado na matriz polimérica reduziu a perda de massa do primeiro evento de degradação térmica do material. A análise da curva DTG indicou que esta etapa da decomposição térmica dos materiais ocorrem em temperaturas que vão de 161 °C a 175 °C.

O segundo evento de perda de massa ocorre para os materiais compósitos de forma análoga à decomposição térmica do PU. Os resultados de temperatura dados pelas curvas DTG mostram que o material compósito PU + 3 HB 98:2 apresentou a maior dT entre os materiais listados na Tabela 11, com uma dT referente ao segundo estágio igual a 322 °C. Como o PU + 3 HB 98:2 apresentou uma dT maior do que a do PU (316 °C), pode-se dizer que a adição desta fração de híbrido promoveu a estabilização térmica da matriz polimérica, mais precisamente do segmento rígido do poliuretano.

Com base nos resultados extraídos da curva DTG do HB 98:2, mostrados na Tabela 7, é esperado que a influência deste aditivo no comportamento térmico dos materiais compósitos se restrinja aos eventos que ocorrem em temperaturas inferiores à da sua decomposição, ou seja, temperaturas inferiores a 500 °C.

Os resultados da curva DTG para o terceiro estágio de decomposição térmica dos compósitos apresentou grande semelhança com os resultados do PU puro, sem grandes alterações para os valores de dT, como mostra a Tabela 11. Para os compósitos analisados, dT varia entre 569 °C e 571 °C. A presença do aditivo não exerce influência sobre os valores de dT, uma vez que, a estas temperaturas, a maior fração do HB 98:2 já sofreu decomposição.

5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

5.5.1 Poliuretano rígido (PU)

A Figura 47 mostra a curva DSC da espuma rígida de poliuretano, com dois principais eventos exotérmicos do material.



Figura 47 - Curva DSC do PU.

Fonte: próprio autor.

O primeiro evento de liberação de calor é resultante da oxidação dos fragmentos originados na degradação dos componentes do segmento rígido da espuma após a quebra das ligações covalentes do isocianato. No ambiente, os pequenos fragmentos inflamáveis gerados evaporam, difundem-se na superfície do poliuretano e se misturam com o ar. Quando a temperatura do sistema e a concentração desta mistura excedem os limites de inflamabilidade, tem início a queima do material. Com base nos argumentos de Yang et al. (2015) e Zieleniewska et al. (2015), a incorporação de alguns aditivos à matriz PU podem inibir a formação de compostos voláteis no primeiro momento da degradação térmica e, com isto, a quantidade de energia decorrente da sua oxidação que é liberada no sistema é inferior à da matriz pura. Portanto, esta etapa é determinante para a definição da melhor incorporação do aditivo.

O segundo evento exotérmico atribuído ao poliuretano refere-se à termólise dos componentes mais estáveis termicamente, que constituem principalmente os segmentos flexíveis do polímero.

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos nas análises de DSC para a espuma rígida de poliuretano. Por meio da curva DSC, foram definidos os intervalos em que ocorrem os eventos exotérmicos decorrentes da oxidação da amostra e as quantidades de energia liberadas nos respectivos eventos.

Tabela 12 – Resultados de liberação de calor (Q), temperatura de início do evento exotérmico (Ti), temperatura final do evento exotérmico (Tf) e temperatura máxima (Tmáx) para o poliuretano rígido dados pela curva DSC.

Material	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmáx (°C)	Q (J/g)
PU	250	465	359	379
	465	635	574	1622

Fonte: próprio autor.

Para o poliuretano, uma grande quantidade de calor é liberada na temperatura de 359 °C, o que configura o primeiro evento exotérmico do polímero. Esta grande quantidade de energia liberada (379 J/g) é resultante da oxidação dos pequenos fragmentos gerados após a quebra das ligações covalentes que unem os segmentos rígidos da cadeia. É neste momento da degradação do material que os aditivos contendo grupos multifuncionais podem atuar de forma a criar uma barreira energética, através do aumento da quantidade de

ligações cruzadas do polímero e estabilização da estrutura em rede, o que retarda o início da oxidação (YANG et al., 2015).

O segundo evento exotérmico ocorre em temperatura igual à 574 °C e está relacionado à oxidação dos componentes de maior massa molecular, como os polióis e outros compostos presentes nos segmentos flexíveis do polímero; nesta etapa são liberados cerca de 1622 J/g. Sendo assim, a oxidação dos componentes do segmento flexível do polímero é responsável pela maior quantidade de energia liberada.

5.5.2 Compósitos de poliuretano e celulose (PU + cel)

As Figuras 48 a 52 mostram as curvas DSC dos materiais compósitos contendo celulose como aditivo. Os perfis dos materiais compósitos são semelhantes ao perfil do poliuretano, com a presença de dois picos exotérmicos em todas as curvas DSC.



Figura 48 – Curva DSC do PU + 1 cel.





Figura 50 – Curva DSC do PU + 3 cel.



Figura 51 – Curva DSC do PU + 4 cel.



Fonte: próprio autor.

Figura 52 – Curva DSC do PU + 5 cel.



Fonte: próprio autor.

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos nas análises de DSC do PU e dos compósitos de celulose. A partir da curva DSC, é possível identificar, para cada intervalo definido, a temperatura em que há maior liberação de calor do sistema (Tmáx) e a quantidade de calor liberada por amostra em cada evento térmico (Q), bem como

correlacionar os resultados dos diferentes materiais compósitos com os resultados obtidos para o poliuretano.

Tabela 13 – Resultados de liberação de calor (Q), temperatura de início do evento exotérmico (Ti), temperatura final do evento exotérmico (Tf) e temperatura máxima (Tmáx) para o PU e os compósitos de celulose dados pela curva DSC.

Material	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmáx (°C)	Q (J/g)
PU	250	465	359	379
	465	635	574	1622
PU + 1% cel	238	475	361	342
	475	645	586	1267
PU + 2% cel	260	455	363	326
	455	630	574	1569
PU + 3% cel	260	450	365	353
	450	660	573	2181
PU + 4% cel	260	460	360	305
	460	665	572	1810
PU + 5% cel	265	460	369	381
	460	630	571	1363

Fonte: próprio autor.

Para os compósitos de PU + cel, o primeiro evento exotérmico ocorre em uma faixa estreita de temperatura que vai de 360 °C a 369 °C. Os compósitos contendo 2% e 4% de celulose liberaram nesta etapa de decomposição as menores quantidades de energia, iguais a 326 J/g e 305 J/g, respectivamente. Tendo em vista que a queima dos componentes mais estáveis termicamente é impulsionada pela energia liberada na primeira etapa de degradação, a sequência de decomposição térmica dos materiais será dificultada em sistemas onde o aditivo for mais eficiente em reduzir a quantidade de energia liberada, como foi observado para o PU + 2 cel e o PU + 4 cel.

O segundo evento exotérmico ocorre em temperaturas que vão de 571 °C a 586 °C. Os compósitos contendo 1%, 2% e 5% de celulose liberaram nesta etapa de decomposição as menores quantidades de energia, iguais a 1267 J/g, 1569 J/g e 1363 J/g, respectivamente. Da mesma maneira que para o poliuretano, o segundo evento exotérmico dos materiais compósitos de celulose libera maior quantidade de energia do que o primeiro evento.

Dentre os materiais avaliados, o compósito contendo 4% de celulose atende melhor aos objetivos do trabalho: melhorar a estabilidade térmica dos materiais e inibir a formação de compostos voláteis tóxicos, pois a quantidade de energia liberada (Q) no primeiro evento foi a menor entre todos os materiais.

5.5.3 Compósitos de poliuretano/óxido de magnésio hidratado (PU + MgO.H₂O)

As Figuras 53 a 57 mostram as curvas DSC dos materiais compósitos contendo MgO.H₂O como aditivo. Os perfis dos materiais compósitos são semelhantes ao perfil do poliuretano, com a presença de dois picos exotérmicos em todas as curvas DSC.



Figura 53 – Curva DSC do PU + 1 MgO.H₂O.

Fonte: próprio autor.





Figura 55 – Curva DSC do PU + 3 MgO.H₂O.



Figura $56 - Curva DSC do PU + 4 MgO.H_2O.$



Fonte: próprio autor.

Figura 57 – Curva DSC do PU + 5 MgO.H₂O.



Fonte: próprio autor.

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos nas análises de DSC do PU e dos compósitos de MgO.H₂O. A partir da curva DSC, é possível identificar, para cada intervalo definido, a temperatura em que há maior liberação de calor do sistema (Tmáx) e a quantidade de calor liberada por amostra em cada evento térmico (Q), bem como

correlacionar os resultados dos diferentes materiais compósitos com os resultados obtidos para o poliuretano.

Tabela 14 – Resultados de liberação de calor (Q), temperatura de início do evento exotérmico (Ti), temperatura final do evento exotérmico (Tf) e temperatura máxima (Tmáx) para o PU e os compósitos de MgO.H₂O dados pela curva DSC.

Material	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmáx (°C)	Q (J/g)
PU	250	465	359	379
	465	635	574	1622
PU + 1% MgO.H ₂ O	275	460	368	454
	460	635	571	1617
PU + 2% MgO.H ₂ O	275	460	366	429
	460	625	570	1393
PU + 3% MgO.H ₂ O	280	450	361	311
	450	665	572	1671
PU + 4% MgO.H ₂ O	295	450	362	343
	450	630	570	1646
PU + 5% MgO.H ₂ O	290	460	367	680
	460	645	574	1579

Fonte: próprio autor.

Para os compósitos de PU + MgO.H₂O, o primeiro evento exotérmico ocorre em uma faixa estreita de temperatura que vai de 361 °C a 368 °C, como pode ser observado na Tabela 14. Os compósitos contendo 3% e 4% de MgO.H₂O liberaram nesta etapa de decomposição as menores quantidades de energia, iguais a 311 J/g e 343 J/g, respectivamente. Assim como no poliuretano, este evento está relacionado à oxidação de fragmentos gerados a partir do rompimento das ligações C-NH, presentes nos segmentos rígidos da cadeia polimérica do PU.

O segundo evento exotérmico ocorre em temperaturas que vão de 570 °C a 574 °C. Os compósitos contendo 1%, 2% e 5% de MgO.H₂O liberaram nesta etapa de decomposição as menores quantidades de energia, iguais a 1617 J/g, 1393 J/g e 1579 J/g, respectivamente. Da mesma maneira que para o PU puro, o segundo evento exotérmico dos materiais compósitos de MgO.H₂O libera maior quantidade de energia do que o primeiro evento.

Dentre os materiais avaliados, o compósito contendo 3% de MgO.H₂O atende melhor aos objetivos do trabalho: melhorar a estabilidade térmica do material e inibir a formação de compostos voláteis tóxicos, pois a quantidade total de energia liberada (Q) no primeiro evento foi a menor entre todos os materiais.

5.5.4 Compósitos de poliuretano/ híbrido 98 cel/2 MgO.H₂O (PU + HB 98:2)

As Figuras 58 a 62 mostram as curvas DSC dos materiais compósitos com HB 98:2. Os perfis dos materiais compósitos são semelhantes ao perfil do poliuretano, com a presença de dois picos exotérmicos em todas as curvas DSC.







Figura 59 – Curva DSC do PU + 2 HB 98:2.

Fonte: próprio autor.

Figura 60 – Curva DSC do PU + 3 HB 98:2.







Fonte: próprio autor.

Figura 62 – Curva DSC do PU + 5 HB 98:2.



Fonte: próprio autor.

A Tabela 15 mostra os resultados obtidos nas análises de DSC do PU e dos compósitos de HB 98:2. A partir das curvas DSC, é possível identificar, para cada intervalo definido, a temperatura em que há maior liberação de calor do sistema (Tmáx) e a quantidade de calor liberada por amostra em cada evento térmico (Q), bem como

correlacionar os resultados dos diferentes materiais compósitos com os resultados obtidos para o poliuretano.

	1		1		
Material	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmáx (°C)	Q (J/g)	
PU	250	465	359	379	
	465	635	574	1622	
PU + 1% HB 98:2	280	475	371	481	
	475	625	569	1212	
PU + 2% HB 98:2	290	460	370	469	
	460	640	570	1526	
PU + 3% HB 98:2	290	450	363	369	
	450	640	568	1612	
PU + 4% HB 98:2	290	460	370	459	
	460	635	570	1512	
PU + 5% HB 98:2	290	440	372	347	
	440	640	571	1432	

Tabela 15 – Resultados de liberação de calor (Q), temperatura de início do evento exotérmico (Ti), temperatura final do evento exotérmico (Tf) e temperatura máxima (Tmáx) para o PU e os compósitos de HB 98:2 dados pela curva DSC.

Fonte: próprio autor.

Para os compósitos de PU + HB 98:2, o primeiro evento exotérmico ocorre em uma faixa estreita de temperatura que vai de 363 °C a 372 °C, como pode ser observado na Tabela 15. Os compósitos contendo 3% e 5% de HB 98:2 liberaram nesta etapa de decomposição as menores quantidades de energia, iguais a 369 J/g e 347 J/g, respectivamente. Assim como no poliuretano, este evento está relacionado à oxidação de fragmentos gerados a partir do rompimento das ligações C-NH, presentes nos segmentos rígidos da cadeia polimérica do PU.

O segundo evento exotérmico ocorre em temperaturas que vão de 568 °C a 571 °C. Os compósitos contendo 1%, 4% e 5% de HB 98:2 liberaram nesta etapa de decomposição as menores quantidades de energia, iguais a 1212 J/g, 1512 J/g e 1432 J/g, respectivamente. Conforme discutido anteriormente, o segundo evento exotérmico de todos os materiais compósitos liberaram maiores quantidades de energia do que o primeiro evento, visto que os perfis das curvas DSC se mantiveram semelhantes. Vale destacar que não existe uma coerência entre a energia liberada com a quantidade de aditivo incorporada, isto pode estar relacionado ao caráter heterogêneo do compósito gerado. Esses dados não estão concordantes com os dados observados pelas curvas TGA.

Dentre os materiais avaliados, o compósito contendo 5% de HB 98:2 atende melhor aos objetivos do trabalho, pois a quantidade total de energia liberada (Q) no primeiro evento foi a menor entre todos os materiais.

5.5 TESTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

As fibras naturais são constituídas principalmente de componentes hidrofílicos como celulose e hemicelulose, o que faz com que sejam materiais altamente higroscópicos (SPINACÉ et al., 2009). A absorção de água pelas fibras vegetais é uma característica que pode prejudicar a estabilidade dimensional do material, facilitar a sua degradação e prejudicar a adesão com a matriz hidrofóbica, fatores que podem inviabilizar a sua aplicação como aditivo em compósitos poliméricos (LOPES et al., 2011).

Com base no exposto, os tratamentos químicos propostos para o isolamento das fibras de bananeira e a hibridização da celulose isolada buscaram possibilitar a utilização deste material como aditivo em uma matriz de poliuretano, de natureza hidrofóbica.

Desta forma, foram feitos testes de absorção de água nas mesmas condições para os três materiais estudados (fibra natural, celulose isolada e híbrido) com o objetivo de avaliar a influência do tratamento químico e da incorporação do aditivo inorgânico na fibra lignocelulósica. A Tabela 16 mostra os resultados obtidos nos testes de absorção de água dos materiais avaliados.

Tempo (h)	<u>Massa água</u> (g/g) Massa fibra	<u>Massa água</u> Massa cel	<u>Massa água</u> Massa HB 98:2 (g/g)	R (%)
1	4,64	4,25	1,39	67,29
2	5,56	4,49	1,65	63,25
4	5,87	4,54	1,05	76,87
6	5,59	5,03	1,10	78,13
24	6,99	4,45	1,76	60,45

Tabela 16 – Resultados de absorção de água para os materiais fibrosos e redução do teor de umidade do HB 98:2 em relação à celulose isolada (R).

Comparando-se os resultados dos testes da fibra de bananeira com os da celulose mostrados na Tabela 16, verificou-se que, em todos os tempos analisados, a celulose isolada apresentou os menores resultados, com redução da ordem de 19% do teor de umidade em relação à fibra bruta. Isto decorre do tratamento químico empregado nas fibras, que promove a substituição parcial de grupos hidrofílicos (O-H) por grupos hidrofóbicos como as carbonilas de éster (C=O), conforme discutido na seção 5.3.1. Esta substituição reduz a capacidade de absorção de água da celulose isolada, o que, neste caso, configura-se como uma vantagem relacionada à escolha do tratamento químico utilizando CH₃COOH e HNO₃.

Comparando-se os resultados da celulose e do HB 98:2 da Tabela 16, constatou-se que a incorporação do aditivo MgO.H₂O à matriz celulósica foi o processo mais impactante na redução da absorção de umidade pelo material, em média 69% inferior à da celulose isolada. A incorporação do aditivo inorgânico na matriz orgânica ocorreu via precipitação convencional, empregando-se como agente precipitante uma base forte (NaOH), muito utilizada no tratamento químico de fibras naturais, ao qual se dá o nome de mercerização. Assim, é provável que a adição de NaOH durante a síntese do HB 98:2 tenha atuado como um segundo tratamento químico da celulose isolada, incorrendo na remoção de maior quantidade de componentes hidrofílicos presentes nas frações amorfas do material. Vale destacar que o tratamento alcalino da fibra promove o aumento da rugosidade do material, o que impacta positivamente na adesão do aditivo à matriz polimérica (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013).
Comparando-se os resultados da fibra de bananeira e do HB 98:2, tem-se uma redução média total da ordem de 75 % da capacidade de absorção de água. Com base nos resultados dos testes de absorção, tem-se que o híbrido gerado configura-se como a melhor opção de aditivo para matrizes poliméricas entre os materiais fibrosos estudados.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 5.6

Os materiais híbridos de celulose e óxido de magnésio hidratado foram sintetizados, pulverizados e caracterizados por MEV/EDS para avaliar a morfologia da superfície do material gerado e verificar a incorporação do material inorgânico à fração orgânica.

As micrografias da celulose isolada e do MgO.H₂O podem ser vistas na Figura 63, sendo: (a) a celulose isolada ampliada 250 vezes e (b) o MgO.H₂O ampliado 1000 vezes.

Figura 63 - Materiais precursores dos híbridos fibrosos: celulose isolada (a) e MgO.H₂O (b).



Celulose

MgO.H2O

Fonte: próprio autor.

A Figura 63 (a) mostra a morfologia da celulose isolada das fibras de bananeira, em que podem ser visualizadas as microfibrilas características do material.

A micrografia do Mg(OH)₂ da Figura 63 (b) mostra um aglomerado de microestruturas globulares, diferentes da estrutura conhecida de plaquetas hexagonais relativas à sua estrutura cristalina. As estruturas globulares podem ser descritas como grandes agregados de unidades esféricas com diâmetros da ordem de 300 nm (HENRIST et al.; 2003).

A microestrutura observada nas micrografias pode ser explicada pela escolha do agente precipitante, NaOH. O pH do meio reacional e a natureza dos íons presentes na síntese tem grande influência sobre o crescimento dos cristais. O pH elevado aumenta o nível de supersaturação da solução devido à grande quantidade de íons hidroxila e acelera o processo de nucleação, gerando inúmeros núcleos pequenos e mal formados (HENRIST et al., 2003).

Por meio de análises com EDS, foram encontradas quantidades mínimas de sódio na composição do $Mg(OH)_2$ obtido. Henrist et al. (2003) observaram que, em pH's elevados, é esperado que a carga residual na superfície das partículas seja negativa. Somado a isto, existe uma grande concentração de pequenos íons Na⁺ dispersos no meio aquoso. Assim, Os íons Na⁺ presentes na solução são facilmente adsorvidos na superfície das partículas de Mg(OH)₂ sem qualquer seletividade, inibindo a formação de novos núcleos e prejudicando o crescimento dos núcleos existentes.

Figura 64 – Materiais híbridos fibrosos: HB 97:3 (a) HB 98:2 (b).



EEL - USP HB 97 cel/3 MgO.H2O 5 x250 300 um EEL - USP HB 98 cel/2 MgO.H2O 1 D8.4 X250 300 um

Fonte: próprio autor.

Por meio de uma avaliação macroscópica dos materiais fibrosos, foi observado um aumento de área superficial após a adição do MgO.H₂O. A celulose isolada apresentou maior tendência em se aglomerar, formando blocos contendo maiores quantidades de material, o que pode ser observado pela micrografia da Figura 63 (a). Esta tendência está relacionada à sua maior higroscopicidade em relação aos materiais híbridos, que se

encontram mais fragmentados, sob a forma de placas menores sobrepostas umas às outras, o que pode ser observado na Figura 64 (a e b).

Em trabalho anterior do grupo de pesquisa do Laboratório de Novos Materiais, Santos (2015) detectou, por meio de análises com EDS, a presença de sódio na composição do material híbrido HB 97:3. Com base nos argumentos de Henrist et al. (2003), este fenômeno pode estar associado à escolha do agente precipitante e ao pH utilizado na síntese (pH = 11).

Figura 65 – Materiais poliméricos: PU puro (a), PU + 2 cel (b), PU + 5 MgO.H₂O (c) e PU + 5 HB 98:2 (d).



Fonte: próprio autor.

As micrografias apresentadas na Figura 65 foram feitas com ampliação de 40 vezes. Por meio das imagens obtidas, é possível observar as estruturas celulares dos materiais estudados e o predomínio das células fechadas. A presença dos aditivos estudados não pode ser detectada por EDS na superfície dos compósitos, o que sugere que as partículas estejam presas no interior das células da espuma, uma vez que as dimensões dos aditivos são inferiores às dimensões dos poros da EPU obtida.

Alguns autores observaram por meio de MEV alterações no formato das células da EPU e no seu tamanho médio após a adição de cargas nanométricas nas respectivas matrizes (SAHA; KABIR; JEELANI, 2008; ESTRAVÍS et al., 2016). SILVA et al. (2013b) atribuíram a redução do tamanho médio das células da espuma à ação nucleante do aditivo incorporado.

Tais alterações não foram observadas para os materiais compósitos estudados no presente trabalho, o que pode ser atribuído à diferença entre as dimensões dos aditivos reportados na literatura, que apresentavam granulometria muito inferior (escalas micrométrica e nanométrica).

5.7 ENSAIOS DE COMPRESSÃO

5.7.1 Poliuretano rígido e compósitos de poliuretano/celulose

Os materiais poliméricos obtidos foram submetidos ao ensaio mecânico de compressão. A Figura 66 (a) mostra a curva tensão-deformação do PU rígido que foi comprimido até o seu limite, a Figura 66 (b) mostra os CP's de PU rígido antes e depois do ensaio de compressão.







Por meio da Figura 66, é possível observar que o perfil da curva do PU rígido apresentou as três regiões características de deformação mecânica (região elástica, plástica linear e região de adensamento), como indicado na Seção 2.8. O mesmo foi observado nas curvas das amostras dos compósitos que foram ensaiadas até o limite.

As curvas tensão-deformação representativas de cada conjunto de amostras foram plotadas nas Figuras 67, 68 e 69. Os resultados para tensão e módulo compressivos estão sumarizados nas Tabelas 16,17 e 18.



Figura 67 – Curvas tensão-deformação típicas do PU e PU + cel.

Fonte: próprio autor.

112

Os resultados da Tabela 17 permitem correlacionar as densidades médias dos materiais com as suas propriedades compressivas e comparar as propriedades dos materiais contendo diferentes teores de aditivo.

Material	Densidade (kg/m ³)	Resistência à compressão (kPa)	Módulo de elasticidade em compressão (kPa)
PU	$27,9 \pm 1,0$	$119,4 \pm 2,8$	$39,1 \pm 1,8$
PU + 1% cel	$28,8 \pm 0,3$	$89,8 \pm 4,7$	$41,4 \pm 4,2$
PU + 2% cel	$28,8 \pm 1,2$	$117,7 \pm 4,2$	$40,0 \pm 1,1$
PU + 3% cel	$29,5 \pm 0,6$	$113,9 \pm 4,5$	$37,5 \pm 1,8$
PU + 4% cel	$28,9 \pm 0,4$	$106,0 \pm 3,7$	$36,2 \pm 2,5$
PU + 5% cel	$29,5 \pm 0,9$	$116,6 \pm 2,3$	37,8 ± 1,2

Tabela 17 – Propriedades compressivas do PU rígido e dos compósitos PU + cel.

Fonte: próprio autor.

Como observado por Estravís et al. (2016), a densidade dos compósitos tende a aumentar com a incorporação dos aditivos sólidos, que aumentam a viscosidade da mistura reacional anterior ao momento da reação de polimerização. Esta tendência pode ser detectada para os materiais compósitos contendo celulose (PU + cel), conforme mostrado na Tabela 17.

Os resultados para resistência à compressão e módulo dos materiais PU + 1 cel e PU + 4 cel apresentaram maior divergência dos resultados de tensão compressiva em relação ao PU puro. Os outros compósitos analisados, contendo 2%, 3% e 5% de celulose, apresentaram resultados semelhantes aos do PU, uma vez que as diferenças estatísticas entre eles são desprezíveis. A área sob a curva tensão-deformação do PU + 2 cel é a maior entre as curvas da Figura 66, o que significa que este material é capaz de absorver uma quantidade maior de energia que o PU puro durante o processo de deformação.

Com base no exposto, é possível inferir que as incorporações de 3% e 5% não alteraram as propriedades compressivas da matriz de poliuretano e as aditivações com 1% e 4% de celulose influenciaram negativamente o seu comportamento mecânico. Dentre as amostras avaliadas, a que apresentou o melhor conjunto de propriedades compressivas é a amostra de PU + 2 cel.

5.7.2 Poliuretano rígido e compósitos de poliuretano/MgO.H2O

A Figura 68 mostra os perfis das curvas tensão-deformação mecânica típicas dos materiais compósitos PU/MgO.H₂O, submetidos aos ensaios de compressão. Os resultados para resistência à compressão e módulo dos materiais avaliados são apresentados na Tabela 18.



Figura 68 - Curvas tensão-deformação típicas do PU e PU + MgO.H₂O.

Fonte: próprio autor.

Os materiais aditivados com o óxido de magnésio hidratado apresentaram valores de densidade muito próximos entre si, independente do teor de carga adicionado à matriz de PU. No entanto, a densidade média de todos os compósitos PU/MgO.H₂O é superior à densidade do PU puro, conforme pode ser observado na Tabela 18.

Material	Densidade (kg/m ³)	Resistência à compressão (kPa)	Módulo de elasticidade em compressão (kPa)
PU	$27,9 \pm 1,0$	$119,4 \pm 2,8$	$39,1 \pm 1,8$
PU + 1% MgO.H ₂ O	$30,0 \pm 0,5$	$92,6 \pm 5,4$	$47,4 \pm 5,1$
PU + 2% MgO.H ₂ O	$30,0 \pm 0,7$	$94,7 \pm 4,3$	$47,1 \pm 4,7$
PU + 3% MgO.H ₂ O	$30,2 \pm 1,3$	$101,0 \pm 3,9$	$51,2 \pm 2,3$
PU + 4% MgO.H ₂ O	$29,5 \pm 0,8$	$89,3 \pm 3,7$	$43,3 \pm 2,6$
PU + 5% MgO.H ₂ O	$29,8 \pm 1,2$	$99,9 \pm 5,0$	$45,1 \pm 3,4$

Tabela 18 – Propriedades compressivas do PU rígido e dos compósitos de PU + MgO.H₂O.

Fonte: próprio autor.

Os valores de resistência à compressão dos materiais compósitos são significativamente inferiores aos resultados apresentados pelo PU puro para todas as amostras estudadas. O aumento nos valores dos módulos de elasticidade dos materiais compósitos relaciona-se com as menores deformações causadas nestas amostras pela aplicação de força compressiva.

Com isto, tem-se que a incorporação de qualquer fração de MgO.H₂O na matriz de PU prejudica as propriedades compressivas das espumas e reduz a sua capacidade de absorção de energia, devido ao fato de sofrer menor deformação mecânica.

5.7.3 Poliuretano rígido e compósitos de poliuretano/HB 98:2

As curvas tensão-deformação típicas dos materiais compósitos PU/HB 98:2 estão plotadas na Figura 69 e os resultados para as propriedades mecânicas destes materiais estão sumarizados na Tabela 19.



Figura 69 – Curvas tensão-deformação típicas do PU e PU + HB 98:2.

Fonte: próprio autor.

A partir da Figura 69, é possível estimar que as áreas sob as curvas do PU + 1 HB 98:2 e do PU + 2 HB 98:2 sejam maiores do que a área sob a curva do PU puro, o que reflete na maior capacidade de absorção de energia por parte dos materiais compósitos contendo HB 98:2.

Tabela 19 – Propriedades compressivas do PU rígido e dos compósitos PU+ HB 98:2.

Material	Densidade (kg/m ³)	Resistência à compressão (kPa)	Módulo de elasticidade em compressão (kPa)
PU	$27,9 \pm 1,0$	$119,4 \pm 2,8$	$39,1 \pm 1,8$
PU + 1 HB 98:2	$33,2 \pm 1,0$	$121,8 \pm 4,3$	$47,8 \pm 2,4$
PU + 2 HB 98:2	$33,8 \pm 0,6$	113,8 ± 3,5	$51,8 \pm 2,5$
PU + 3 HB 98:2	$35,2 \pm 1,6$	$119,8 \pm 6,4$	$52,2 \pm 5,6$
PU + 4 HB 98:2	$34,1 \pm 1,6$	$112,3 \pm 11,1$	$50,8 \pm 13,7$
PU + 5 HB 98:2	$32,9 \pm 1,1$	$104,6 \pm 5,5$	$46,2 \pm 2,6$

Fonte: próprio autor.

Os materiais compósitos contendo HB 98:2 apresentaram os maiores valores de densidade entre todos os materiais poliméricos gerados neste trabalho, no entanto, não é possível identificar uma tendência relacionada ao aumento do teor de aditivo incorporado à matriz de PU.

Os resultados de resistência à compressão da Tabela 19 mostram que os compósitos de HB 98:2 apresentaram melhor resposta mecânica do que ou outros materiais compósitos, com destaque para o PU + 1 HB 98:2, que apresentou tensão compressiva ligeiramente superior à do PU puro. Os resultados de módulo compressivo indicam que a presença do material inorgânico no aditivo, mesmo em quantidades mínimas, tem influência na sua resposta mecânica e limita a deformação do compósito, o que é observado pelos valores de módulo elástico, maiores do que do PU.

Dentre os compósitos de HB 98:2, o que apresentou o melhor conjunto de propriedades mecânicas foi o PU + 1 HB 98:2.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram que:

O tratamento químico empregado nas fibras de bananeira promoveu o isolamento da celulose de maneira eficaz e resultou em um material isolado mais cristalino. A celulose resultante foi parcialmente acetilada, apresentou menor higroscopicidade e maior estabilidade térmica do que a fibra original;

A hibridização da matriz celulósica com o MgO.nH₂O pode ser considerada um tratamento químico complementar ao tratamento ácido aplicado nas fibras de bananeira. Esta etapa do processo originou materiais fibrosos menos higroscópicos e mais estáveis termicamente que a celulose isolada. Estudos realizados indicaram que as fases orgânica e inorgânica nos materiais híbridos gerados encontram-se ligadas quimicamente.

Estudos térmicos utilizando as técnicas TGA/DTG mostraram que a ação dos aditivos estudados nos materiais compósitos gerados se restringe à primeira etapa da decomposição térmica da matriz PU. A adição de 1% e 4% (m/m) de celulose à matriz polimérica promoveu a estabilização da estrutura do polímero e aumentou a sua estabilidade térmica. O mesmo ocorreu para os materiais compósitos contendo 3% de MgO.H₂O e 3% de HB 98:2.

Estudos térmicos utilizando a técnica DSC mostraram que a adição de 4% de celulose à matriz de espuma rígida inibiu a evolução de calor no sistema. O mesmo foi observado para os compósitos contendo 3% de MgO.H₂O e 5% de HB 98:2.

Os resultados dos ensaios mecânicos dos polímeros obtidos mostraram que a celulose utilizada como aditivo na matriz de PU não influenciou significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos PU/cel. O aditivo MgO.H₂O prejudicou as propriedades mecânicas dos compósitos PU/MgO.H₂O e o aditivo HB 98:2 influenciou positivamente o comportamento mecânico dos compósitos PU/HB 98:2. Dentre os materiais compósitos gerados, o PU + 1% HB 98:2 apresentou o melhor conjunto de propriedades mecânicas.

REFERÊNCIAS

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova.** v. 36, n. 1, p. 114–122, 2013.

ALMACO, Associação Latino-Americana de Materiais Compósitos. **Faturamento do** setor de compósitos recuou 15% no 1° T, Mai. 2015. Disponível em: <http://www.almaco.org.br/noticias_anteriores_det.cfm?ID=3315>. Acesso em 08 set. 2015.

AMARAL, L. F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V. C. Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio (Mechanisms of magnesium oxide hydration). **Cerâmica**, v. 53, p. 368–372, 2007.

ANDRADE, G. S. S.; FREITAS, L.; OLIVEIRA, P. C.; DE CASTRO, H. F. Screening, immobilization and utilization of whole cell biocatalysts to mediate the ethanolysis of babassu oil. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzimatic,** v. 84, p. 183-188, 2012.

ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E.; SALGUEIRO, W.; SOMOZA, A. Effect of the nano-cellulose contente on the properties of reinforced polyurethanes. A study using mechanical tests and pósitron anihilation spectroscopy. **Polymer Testing**, v. 32, p. 115-122, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1621-10:** standard test method for compressive properties of rigid cellular plastics, 2010.

AZWA, Z. N.; YOUSIF, B. F.; MANALO, A. C.; KARUNASENA, W. A review on degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**, v. 47, p. 424-442, 2013.

BHATTACHARYA, D., GRMINARIO, L. T., WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibers obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 371–377, 2008.

BENHAMOU, K.; KADDAMI, H.; MAGNIN, A.; DUFRESNE, A.; AHMAD, A. Biobased polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: a comprehensive investigation on the effect of interface. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 202–211, 2015.

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

BRENDEL, O.; IANNETTA, P. P. M.; STEWART, D. A Rapid and simple method to isolate pure alpha-cellulose. **Phytochemical Analysis**, v. 11, p. 7-10, 2000.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiai**s: uma abordagem integrada. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 704 p.

CHATTOPADHYAY, D.K.; WEBSTER, D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethane. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1068-1133, 2009.

CINELLY, P.; ANGUILLESI, I.; LAZZERI, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 1174-1184, 2013.

DANTAS, T. C. M.; MORAIS, L. A.; BATISTA, A. P. S.; BEZERRA, F. A.; ALVES, A. P. M.; ARAÚJO, A. A. Síntese, caracterização e modificação de hidróxidos duplos lamelares para a aplicação na adsorção de gás carbônico. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 10., 2014, Guarujá. **Anais...** Guarujá: UNIFESP, 2014.

ELANTHIKKAL, S.; GOPALAKRISHNAPANICKER, U.; VARGHESE, S.; GUTHRIE, J. T. Cellulose microfibres produced from banana plant wastes : Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 852–859, 2010.

ESTRAVÍS, S.; TIRADO-MEDIAVILLA, J.; SANTIAGO-CALVO, M.; RUIZ-HERRERO, J. L.; VILLAFAÑE, F.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, M. A. Rigid polyurethane foams with infused nanoclays: relationship between cellular structure and thermal conductivity. **European Polymer Journal**, v. 80, p. 1-15, 2016.

EUROSTAT. End-of-life vehicle statistics. **Eurostat Statistics Explained.** Disponível em: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/End-of-life_vehicle_statistics-. Acesso em: 20 set. 2016.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers : 2000 – 2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

FERREIRA, F. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 623–638, 2009.

FINK J. K. Reactive polymers fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers. Austria: Plastics Designs Library (PDL), 2005.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites: Part A**, v. 77, p. 1-25, 2015.

HADJADJ, A.; JBARA, O.; TARA, A.; GILLIOT, M.; MALEK, F.; MAAFI, E. M.; TIGHZERT, L. Effects of cellulose fiber content on physical properties of polyurethane based composites. **Composite Structures**, v. 135, p. 217-223, 2016.

HAO, T; XIAO-BAI, Z; XIAO-LU, L. I. U. Effect of magnesium hydroxide on the flame retardant properties of unsaturated polyester resin. **Procedia Engineering**, v. 52, p. 336–341, 2013.

HE, J.; JIANG, L.; SUN, J.; LO, S. Thermal degradation study of pure rigid polyurethane in oxidative and non-oxidative atmospheres. **Journal os Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 269-283, 2016.

HENRIST, C.; MATHIEU, J. P.; VOGELS, C.; RULMONT, A.; CLOOTS, R. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, p. 321-330, 2003.

IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A.; EL-ZAWAWI, W. K.; AGBLEVOR, F. A. Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 811-819, 2010.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA - ICCD. **Powder diffraction file, inorganic phases: alphabetical index (chemical and mineral name).** Canadá: 1987, 792 p.

JAMES, J. H.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6 Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.

JAWAID, M.; KHALIL, H. P. S. A. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 1–18, 2011.

JIAO, L.; XIAO, H.; WANG, Q.; SUN, J. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and volatile products analysis with TG-FTIR-MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 2687-2696, 2013.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.

JOSÉ, N. M.; ALMEIDA PRADO, L. A. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nov**a, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

KABIR, M. M.; LAU, H. W. K. T.; CARDONA, F. Composites : part b chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites : an overview. **Composites Part B,** v. 43, n. 7, p. 2883–2892, 2012.

KIM, B.H.; YOON, K.; MOON, D. C. Thermal degradation behavior of rigid and soft polyurethanes based on methylene diphenyl diisocyanate using evolved gas analysis-(gas chromatography)-mass spectrometry. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 98, p. 236-241, 2012.

KONG, X.; ZHAO, L.; CURTIS, J. M. Polyurethane nanocomposites incorporating biobased polyols and reinforced with a low fraction of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 487-495, 2016.

KONZ, R. J. The end-of-life vehicle (ELV) directive: the road to responsible disposal. **Missesota Journal of Int'l Law.** v. 18, n.2, Mar. 2009. Disponível em: http://www.law.umn.edu/uploads/BX/fw/BXfwZTM0VoxN2BtOQ7E2Vg/Konz-Final-Online-PDF-03.30.09.pdf>. Acesso em: 08 set. 2015.

KULESZA, K.; PIELICHOWSKI, K.; GERMAN, K. Thermal decomposition of bisphenol A-based polyetherurethanes blown with pentane Part I: thermal and pyrolytical studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p.243-248, 2006.

KUMARI, S.; CHAHUAN, G. S.; AHN, J. Novel cellulose nanowhiskers-based polyurethane foam for rapid and persistant removal of methylene blue from its aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 728-736, 2016.

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 94-99, 2009.

LI, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Cellulose nano whiskers as a reinforcing filler in polyurethanes. 2010. Disponível em: http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/14372.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2015.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R. Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental,** v. 15, p. 316-321, 2011.

MAHMOOD, N.; YUAN, Z.; SCHIMIDT, J.; XU, C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 60, p. 317-329, 2016.

MASCHIO, L. J.; PEREIRA, P. H. F.; SILVA, M. L. C. P. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 3, p. 992–996, 2012.

MESHKANI, F.; REZAEI, M. Facile synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area. **Powder Technology**, v. 196, p. 85-88, 2009.

MONTEIRO, S. N.; CALADO, V.; RODRIGUEZ, R. J. S.; MARGEM, F. M. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites: an overview. **Materials Science and Engineering: A**, v. 557, p. 17–28, 2012.

MOTHÉ, C. G; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. São Paulo: Artliber, 2009.

NARINE, S. S.; KONG, X.; BOUZIDI, L. SPORNS, P. Physical properties of polyurethane produced from polyols from seed oils: II. Foams. Journal of American Oil Chemical Society, v. 84, p. 65-72, 2007.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 700 p.

PEREIRA, P.H.F. **Preparação e caracterização de híbridos originados a partir de bagaço de cana-de-açúcar/ NbOPO₄.nH₂O e sua aplicação em membranas como elemento filtrante. 2011. 135f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.**

PLASTIRENE. **O** Poliuretano. Disponível em: http://www.plastiprene.com.br/opoliuretano/. Acesso em: 08 set. 2015.

RAABE, J.; FONSECA, A. S.; BUFALINO, L.; RIBEIRO, C.; MARTINS, M. A.; MARCONCINI, J. M.; TONOLI, G. H. D. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 424–431, 2014.

ROTHON, R. N; HORNSBY, P. R. Flame retardant effects of magnesium hydroxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 54. P. 383-385, 1996.

SAHA, M. C.; KABIR, M. E.; JEELANI, S. Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles. **Materials Science and Engineering A**, v. 479, p. 213-222, 2008.

SANCHES, A. O.; RICCO, L. H. S.; MALMONGE, L. F.; SILVA, M. J.; SAKAMOTO, W. K.; MALMONGE, J. A. Influence of cellulose nonofibrils on soft and hard segments of polyurethane/cellulose nanocomposites and effect of humidity on their mechanical properties. **Polymer Testing**, v. 40, p. 99-105, 2014.

SANCHEZ, C.; JULIAN, B.; BELLEVILLE, F.; POPALL, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v.15, p. 3559–3592, 2005.

SANTOS, E. P.; RINALDI, R.; NONO, M. C.; SILVA, M. L. C. P. Estudo do tratamento químico para isolamento da celulose da fibra de bananeira e sua caracterização físicoquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12., 2013 [S.I]. **Trabalho Completo...** INPE, 2013. p. 20–23.

SANTOS, J. P. **Preparação de materiais híbridos utilizando fibra natural de folha de bananeira e óxido de magnésio hidratado.** 2015. 30 p. Lorena, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Relatório de Iniciação Científica.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers: an overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

SCOPEL, F. **Caracterização da fabricação e uso de compósitos poliméricos contendo fibras naturais com ênfase no polipropileno/sisal a partir da análise de documentos de patentes.** 2012. 132 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

SERBAN, D.; WEISSENBORN, O.; GELLER, S.; MARSAVINA, L.; GUDE, M. Evaluation of the mechanical and morphological properties of long fibre reinforced polyurethane rigid foams. **Polymer Testing**, v. 49, p. 121-127, 2016.

SERVE, V. **Espumas flexíveis de poliuretano a base de polióis de óleo de mamona etoxilado.** 2007. 89 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

SERVE, V. **Espumas flexíveis de poliuretano a base de polióis de óleo de mamona etoxilado.** 2007. 89 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **Química inorgânica.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848 p.

SILVA, L. P. **Preparação e caracterização de híbridos de celulose do bagaço de canade-açúcar e óxido de alumínio hidratado para aplicação em membranas.** 2013. 169 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2013.

SILVA, S.S.; FERREIRA, R. A. S.; FU, L.; CARLOS, L. D.; MANO, J.F.; REIS, R. L.; ROCHA, J. Functional nanostructured chitosan–siloxane hybrids. **Journal of Materials Chemistry**, v.15, p. 3952–3961, 2005.

SILVA, V. R.; MOSIEWICKI, M. A.; YOSHIDA, M. I.; SILVA, M. C.; STEFANI, P. M.; MARCOVICH, N. E. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical characterization. **Polymer Testing**, v. 32, p. 438-445, 2013.

SILVA, V. R.; MOSIEWICKI, M. A.; YOSHIDA, M. I.; SILVA, M. C.; STEFANI, P. M.; MARCOVICH, N. E. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash II: Mechanical characterization. **Polymer Testing**, v. 32, p. 665-672, 2013.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SOARES, M. S. Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel. 2012. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2012.

SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; PAOLI, M. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers,** v. 77, p. 47-53, 2009.

TAGLIAFERRO, G. V.; SILVA, M. L. C. P.; SILVA, G. L. J. P. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 250-254, 2005.

TELI, M. D.; VALIA, S. P. Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 328–333, 2013.

THAKUR, S.; KARAK, N. Castor oil-based hyperbranched polyurethanes as advanced surface coating materials. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 1, p. 157–164, 2013.

WYPYCH, F.; ARÍZAGA, G. G. C. Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 24-29, 2005.

XU, W.; WANG, G.; ZHENG, X. Research on highly flame-retardant rigid PU foams by combination of nanostructured additives and phosphorus flame retardants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 111, p. 142-150, 2015.

YANG, H.; WANG, X.; YU, B.; YUAN, H.; SONG, L.; HU, Y.; YUEN, R. K. K.; YEOH, G. H. A novel polyurethane prepolymer as toughening agent: preparation, characterization, and its influence on mechanical and flame retardant properties of phenolic foam. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, p. 2720–2728, 2013.

YANG, R.; HU, W.; XU, L.; SONG, Y.; LI, J. Synthesis, mechanical properties and fire behaviors of rigid polyurethane foam with a reactive flame retardant containing phosphazene and phosphate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 122, p. 102-109, 2015.

ZHOU, X.; SAIN, M. M.; OKSMAN, K. Semi-rigid biopolyurethane foams based on palm-oil polyol and reinforced with cellulose nanocrystals. **Composites: Part A,** v. 83, p. 56-62, 2016.

ZIELENIEWSKA, M.; LESZCZYNSKI, M. K.; KURANSKA, M.; PROCIAK, A.; SZCZEPKOWSKI, L.; KRZYZOWSKA, M.; RYSZKOWSKA, J. Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using rapeseed oil-based polyol. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 887-897, 2015.

ZULUAGA, R.; PUTAUX, J.; RESTREPO, A.; MONDRAGON, I.; GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana farming residues: Isolation and characterization. **Cellulose**, v. 14, p. 585–592, 2007.