



Universidade Federal do ABC



Curso de pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados

EDUARDO GONÇALVES DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANOS OBTIDOS DE FONTE
RENOVÁVEL E APLICADO COMO MATRIZ EM COMPÓSITO REFORÇADO
POR MICROFIBRAS DE POLIPROPILENO**

Santo André

2016



Universidade Federal do ABC



EDUARDO GONÇALVES DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANOS OBTIDOS DE FONTE
RENOVÁVEL E APLICADO COMO MATRIZ EM COMPÓSITO REFORÇADO
POR MICROFIBRAS DE POLIPROPILENO**

Texto apresentado como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Mestre em Nanociências e
Materiais Avançados.

Santo André

2016

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, ____ de _____ de 20____.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____ 0

DEDICATÓRIA

A minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Dr. Demétrio Jackson dos Santos, por toda a confiança, orientação e incentivo nos momentos que pensei em desistir, por tornar esse sonho realidade.

À UFABC pela oportunidade de realizar este trabalho e utilizar seus laboratórios e conceder seus recursos.

Aos meus pais, Gerson Gonçalves da Silva e Célia Regina Gonçalves da Silva, por tudo o que sempre me ensinaram.

Ao meu filho Leandro que chegou durante essa caminhada.

Aos meus irmãos e esposa pelo apoio de sempre.

RESUMO

Poliuretanos (PU) são materiais poliméricos vastamente utilizados como matriz de compósitos. Um desafio em sua produção, no entanto, reside em sua dependência de matérias primas derivadas do petróleo. Esse trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um poliuretano proveniente de fontes renováveis que apresente características semelhantes às de poliuretanos tradicionais desenvolvidos a partir de fontes não renováveis. Para isso, diferentes composições de PU foram sintetizadas e analisadas, combinando difenilmetano diisocianato (MDI) a diferentes porcentagens de lignina Kraft e óleo de mamona modificado e não modificado. A primeira etapa consistiu na seleção da matriz com base em ensaios mecânicos, espectroscopia de absorção no espectro do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmico mecânica (DMA). Os resultados obtidos indicaram que a lignina aumentou a temperatura de transição vítrea e resistência a tração do poliuretano, especialmente para as amostras preparadas com óleo de mamona modificado (300 mg KOH/g), o qual apresentou um aumento de resistência à ruptura em tração de 8,2 MPa (sem lignina) para 23,5 MPa (30% de lignina). Posteriormente, a matriz selecionada foi aplicada na obtenção de compósito estrutural reforçado com diferentes frações volumétricas de microfibras ramificadas de polipropileno. Propriedades do compósito foram investigadas por ensaios uniaxiais de tração, impacto Izod e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos mostraram o decréscimo das propriedades mecânicas com adição das microfibras, possivelmente devido à baixa adesão entre matriz e reforço, como indicado pelas imagens obtidas por MEV.

Palavras-chave: Poliuretano, Óleo de Mamona, Renovável, Lignina Kraft, Compósitos.

ABSTRACT

Polyurethanes (PU) are polymeric materials largely applied as composite matrix. A challenge in its production, however, relies on the dependency of petroleum-based materials for its synthesis. The present study focuses on the development of a bio-based polyurethane obtained from renewable resources that presents characteristics comparable to petroleum-based PUs, aiming its application as a matrix for composite materials. Therefore, different compositions of green polyurethane-type materials were prepared by combining diphenylmethane diisocyanate (MDI) to different amounts of Kraft lignin and castor oil (modified and unmodified). Firstly, the polymeric matrix was selected based on results obtained from mechanical analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis and dynamic mechanical analysis (DMA). The obtained results indicate that the addition of lignin enhances the glass transition temperature and ultimate stress, especially for those prepared from modified castor oil (300 mg KOH/g), which had an improvement from 8.2 MPa (lignin free) to 23.5 MPa (30% lignin). The selected matrix was then applied in a structural composite reinforced with different fiber volume content of ramified polypropylene microfibers. The composite was analyzed by mechanical tests (uniaxial tensile and Izod impact) and scanning electron microscopy (SEM). The results show the decrease of mechanical properties with the addition of polypropylene reinforcements, possibly due to the low adhesion between matrix and reinforcement, as verified through SEM images.

Key-words: Polyurethane, Castor Oil, Renewable, Kraft Lignin, Composites.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
3. POLIURETANO	17
3.1 Isocianatos.....	23
3.2 Polióis	26
3.2.1. Polióis obtidos de óleos naturais	28
3.2.1.1 Polióis derivados do óleo de mamona	29
3.3 Lignina	31
4. MATERIAIS COMPÓSITOS.....	34
4.1. Matriz	36
4.2 Reforço - Fibras	36
4.3 Interface Fibra/Matriz - Adesão.....	38
5. COMPÓSITOS NATURAIS.....	40
6. MATERIAIS E MÉTODOS	42
6.1 Materiais utilizados	42
6.2 Preparação dos corpos de prova	43
6.2 Caracterização da poliuretanos (matrizes)	44
6.3 Caracterização dos compósitos	45
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
7.1 Poliuretanos - Análises PUs e PUs/Lignina	47
7.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	47
7.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	50
7.1.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	53
7.1.4. Propriedades mecânicas PU/Lignina.....	56
7.2. COMPÓSITO PU-OMM2/Lignina/Fibra de Polipropileno.....	58
7.2.1. Análise Mecânica.....	58
7.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
9. CONCLUSÕES	63
10. TRABALHOS FUTUROS	64

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
-------------------------------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura unitária característica de poliuretanos.	17
Figura 2: Reação entre isocianato e álcool para formação de um grupo uretano.	17
Figura 3: Reação entre poliéster diol e diisocianato para formação de poliuretano.	18
Figura 4: Consumo mundial de PU por segmento ²³	19
Figura 5: Classificação de poliuretanos em função da densidade de reticulação e dureza ²	20
Figura 6: Representação da reação geral de síntese de poliuretanos.	21
Figura 7: Domínios <i>hard</i> e <i>soft</i> de poliuretanos.....	22
Figura 8: Reação de obtenção de um isocianato.	22
Figura 9: Estruturas de MDI (a) Puro (b) 'Bruto' (c) Polimérico.	24
Figura 10: Principais reações possíveis entre isocianatos e grupos presentes durante a polimerização do PU.....	25
Figura 11: Reação entre diisocianato e compostos com hidrogênio ativo.	25
Figura 12: Representação geral de um polioli.....	26
Figura 13: Etapas da reação de obtenção do PPG (Vilar, 2005)	27
Figura 14: Estrutura química do óleo de mamona (Vilar, 2005)	30
Figura 15: Transesterificação do óleo de mamona com glicerina (Vilar,2005).....	31
Figura 16: Celulose rodeada por hemicelulose e lignina. (Araujo, 2014)	31
Figura 17: Estruturas primárias da lignina (Kosikova, 2005)	32
Figura 18: Estrutura da lignina, proposta por Nimtz	33
Figura 19: Esquema de classificação para os compósitos.	34
Figura 20: Classificação quanto à forma e dispositivo do reforço: a) fibras contínuas; b) dispersas; c) dispersão de partículas; d) fibras em trama-urdume (Amateau, 1998)	35
Figura 21: Representação esquemática de compósitos reforçados com: (a) fibras curtas orientadas, (b) fibras curtas com distribuição aleatória e (c) fibras contínuas orientadas. (Callister, 2007)	37
Figura 22: Efeito da deformação ao redor da fibra na matriz sob tensão: (a) fibra contínua, (b) fibra sem deformação e (c) fibra descontínua ⁴³	38
Figura 23: Espectro FT-IR para os óleos OM, OMM1 e OMM2 (a) de 3600 a 600 cm ⁻¹ , (b) de 3700 a 3000cm ⁻¹	47
Figura 24: Espectro FT-IR para os polímeros PU-OM, PU-OMM1 e PU-OMM2 (a) de 3600 a 600 cm ⁻¹ , (b) de 3700 a 3000cm ⁻¹	48
Figura 25: Espectro FT-IR para os polímeros, PU-OMM1 e PU-OMM2 (a) PU-OM com diferentes porcentagens de lignina (b) PU-OM/lignina e lignina de 3600 a 3000 cm ⁻¹ , (c) PU-OMM1 com diferentes porcentagens de lignina (d) PU- OMM1/lignina e lignina de 3600 a 3000 cm ⁻¹ , (e) PU-OMM2 com diferentes porcentagens de lignina (f) PU-OMM2/lignina e lignina de 3600 a 3000 cm ⁻¹ ,.....	49
Figura 26: Curva (a) TGA e (b) Derivada para os poliuretanos puros.....	51

Figura 27: TGA (a,c,e) e DTG (b,d,f) para PU-OM/lignina, PU-OMM1/lignina e PU-OMM2/lignina.	52
Figura 28: Evolução de $\tan \delta$ em função da temperatura para (a) PU-OM/lignina (b) PU-OMM1/lignina (c) PU-OMM2/lignina	54
Figura 29: Resultados mecânicos de amostras com diferentes frações mássicas de lignina: (a) tensão de ruptura (b) deformação máxima (c) módulo de Young e (c) deformação elástica.	57
Figura 30: Resultados de ensaios mecânicos para os compósitos (a) Tração - tensão máxima (MPa) (b) Tração - deformação máxima (%) (c) Impacto - resistência ao impacto (J/m)	59
Figura 31: Imagens de MEV para PU-OMM2/PP	60
Figura 32: Imagens MEV para PU-OMM2/L10/PP	61
Figura 33: Imagens MEV para PU-OMM2/L30/PP	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Demanda mundial de PU por região (1000 toneladas)	19
Tabela 2: Propriedades dos óleos de mamona.....	42
Tabela 3: Propriedades físicas e químicas do MDI	43
Tabela 4: Propriedades das fibras	43
Tabela 5: Composição de matrizes avaliadas.....	44
Tabela 6: Configuração dos compósitos avaliados	46
Tabela 7: Módulo de armazenamento no plateau elástico e densidade de reticulação calculados para as amostras poliméricas analisadas.	55

1. INTRODUÇÃO

Poliuretanos (PU) são materiais poliméricos que possuem grupos uretanos presentes em sua unidade de repetição e são vastamente utilizados como matriz de compósitos. Um desafio em sua produção reside, no entanto, em sua dependência de matérias primas derivadas do petróleo^{1,2}. Desta forma, vários biomateriais obtidos de fontes renováveis estão recebendo considerável atenção em um crescente número de desenvolvimento de PUs resultando em positivos impactos sociais, de meio ambiente e energia, diminuindo o número de resíduos e consumo de materiais não renováveis³.

Dentre esses biomateriais, os óleos vegetais (mamona, soja, palma, etc) têm sido amplamente estudados durante a última década como uma fonte renovável de poliol, e consequentemente desenvolvimento de PUs³⁻⁷. Destes, o óleo de mamona e óleo de mamona modificado têm sido estudados de forma exaustiva, gerando um grande número de publicações sobre a obtenção de PU e suas diferentes aplicações: adesivos⁸, revestimentos⁹, espumas^{1,10}, e espumas rígidas^{11,12}.

Motivados pelo grande mercado e o desafio científico/tecnológico, alguns biomateriais, como a lignina, foram investigados como possíveis matérias-primas para poliol na obtenção de espumas de PU^{5,13,14}. A lignina é um composto derivado de madeira, plantas e algas, o qual é um dos mais abundantes biopolímeros encontrados no mundo. A lignina é amorfa, reticulada e um polímero fenólico tridimensional consistindo em estruturas fenilpropanometoxiladas^{13,15-19}. Grandes quantidades de lignina são geradas pelos fabricantes de papel e celulose como subproduto de suas manufaturas, sendo que em 2010 foram estimadas 50 milhões de toneladas de lignina geradas por empresas produtoras de papel e celulose. Desta quantidade, apenas aproximadamente 2% foi reutilizada em aplicações industriais, sendo que os outros 98% foram queimados como fonte de geração de energia^{2,5}.

Com base neste cenário, decidiu-se pela realização deste trabalho, que tem por objetivo o desenvolvimento de um poliuretano de fonte renovável (óleo de mamona modificado e lignina como poliol) para possível aplicação como matriz

em compósitos estruturais. A matriz proposta se apresenta como uma alternativa competitiva para a substituição de matrizes poliméricas sintéticas, como poliéster e epóxi. Adicionalmente, investigou-se a viabilidade de aplicação de microfibras de polipropileno como reforço para síntese de um compósito estrutural de matriz de fonte renovável.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um poliuretano de fonte renovável para aplicação como matriz em compósitos, utilizando uma blenda de óleo de mamona modificado e lignina como poliol. Os efeitos da aplicação de microfibras ramificadas de polipropileno como reforço foram investigados visando a obtenção de um compósito estrutural.

3. POLIURETANO

Poliuretanos (PUs) são um grupo característico de polímeros com cadeias heterogêneas, formados por ligações uretânicas e caracterizados pela estrutura unitária representada na Figura 1^{2,20}.

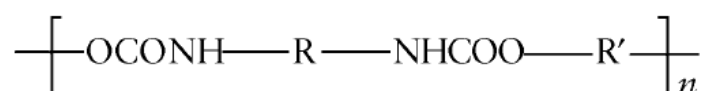


Figura 1: Estrutura unitária característica de poliuretanos.

Os grupos uretano -NH-COO- são ésteres de ácido carbâmico, um ácido instável e de obtenção não viável em condições normais (R-NH-COOH). É possível sintetizar grupos uretano por vários métodos, mas a reação mais importante é a realizada entre um grupo isocianato e um álcool, como presente na Figura 2^{2,21}.

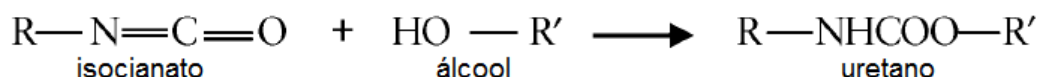


Figura 2: Reação entre isocianato e álcool para formação de um grupo uretano.

Esta reação, formação do grupo uretano, foi primeiramente realizada por Wurtz, em 1849. O primeiro poliuretano foi sintetizado por Dr. Otto Bayer, em 1937, pela reação entre um poliéster com dois grupos hidroxilas (OH) terminais (também chamado poliéster diol) e um diisocianato (Figura 3)².

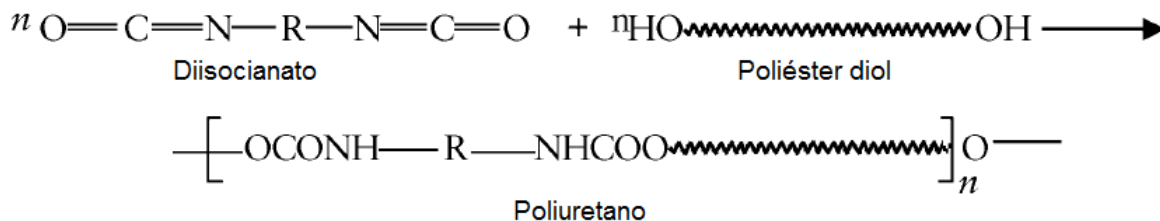


Figura 3: Reação entre poliéster diol e diisocianato para formação de poliuretano.

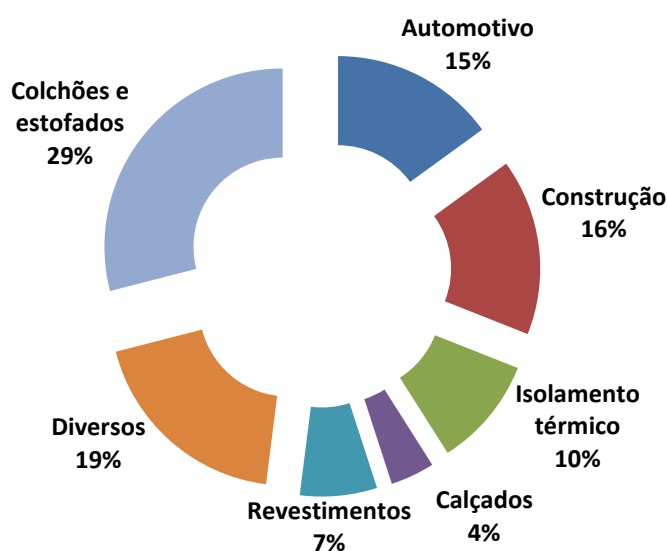
Este método abriu um novo caminho na indústria: a síntese de polímeros por meio da polimerização por etapas e em cadeia. Sendo de extrema importância tecnológica, especialmente quando levadas em consideração a pureza e morfologia do composto macromolecular resultante^{21,22}.

Poliuretanos, em sua relativa curta história de vida, tem se tornado um dos mais aplicados grupos de polímeros, sendo utilizados em praticamente todos os campos de aplicação polimérica: espumas, elastômeros, termoplásticos, termorrígidos, adesivos, revestimentos e outros mais. Atualmente, no entanto, ocupam a sexta posição em volume, com cerca de 5% do mercado de polímeros mais vendidos no mundo. A dinâmica da aplicação de PU, porém, mostra-se em constante crescimento, como pode ser observado na Tabela 1 pela diferença de toneladas consumidas mundialmente entre 2000 e 2010. Esta tabela também apresenta a distribuição por região do consumo de PUs no mundo. Os maiores centros consumidores de poliuretanos são América do Norte, Europa e o Continente Asiático. As economias asiáticas, principalmente a China, tem sido a grande contribuinte para o aumento do consumo dos PUs²³.

O consumo dos PUs também pode ser descrito considerando o setor de aplicação final, como representado na Figura 4. Essa informação é muito utilizada para definição de estratégias de negócios de mercado, bem como a abordagem nos seus diferentes setores²³.

Tabela 1: Demanda mundial de PU por região (1000 toneladas)

Região	2000	2005	2010
América do Norte	2.946	3.745	4.114
América do Sul	475	470	568
Oriente Médio e África	491	796	1.175
Ásia Pacífica	1.143	1.932	2.300
China	1.679	2.910	4.300
Europa Ocidental	2.831	3.295	3.626
Europa Oriental	356	602	825
Total	9.923	13.752	16.907

Figura 4: Consumo mundial de PU por segmento²³

O principal setor de aplicação dos PUs é a indústria moveleira, sendo 29% do poliuretano produzido mundialmente aplicado na produção de espumas em bloco flexíveis para colchões e estofados. No segmento automotivo, poliuretanos flexíveis e semiflexíveis são aplicados em estofados de bancos a isolamentos acústicos. A expectativa é de crescimento do consumo de poliuretanos neste setor acima do crescimento do mercado, tendo em vista o

desejável aumento no consumo de materiais poliméricos para a diminuição de peso de veículos e atendimento das demandas de legislação do setor²⁴. Poliuretanos rígidos são amplamente utilizados para isolamento térmico de construções e refrigeradores, isolamento de encanamentos e isolamento térmico de indústrias químicas. Já poliuretanos de características elastoméricas são aplicados em solas de sapatos, revestimentos de bombas e tubulações, elastômeros microcelulares, entre outros. Adesivos de base poliuretano, selantes e fibras também representam grupos com aplicações específicas^{2,7,24,25}.

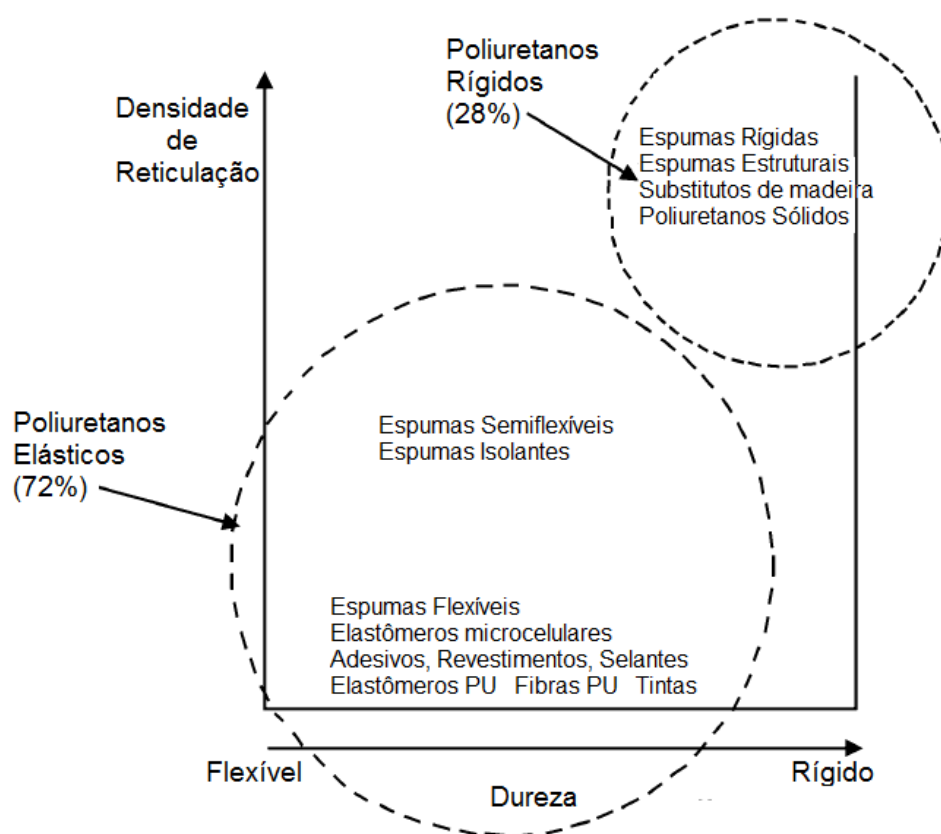


Figura 5: Classificação de poliuretanos em função da densidade de reticulação e dureza².

As aplicações de poliuretanos apresentam, portanto, um alto volume e relevância industrial, tecnológica e científica. Esse alto volume se deve principalmente à possibilidade de obtenção deste polímero em grande diversidade de propriedades físicas, com ampla diversidade de densidade, densidade de reticulações e dureza, variando de estruturas flexíveis a muito rígidas, como

representado na Figura 5. Estas diferentes propriedades são originárias de pequenas mudanças na natureza química dos polióis, isocianatos ou aditivos utilizados na síntese polimérica. Considerando aplicações, portanto, podemos dividir poliuretanos em duas categorias principais: poliuretanos viscoelásticos e poliuretanos rígidos (Figura 5). Esta classificação baseia-se principalmente na estrutura oligo-poliol do polímero^{2,20,22,23,26}.

Considerando a estrutura molecular, podemos representar a reação geral para a síntese de poliuretano na Figura 6^{2,21}.

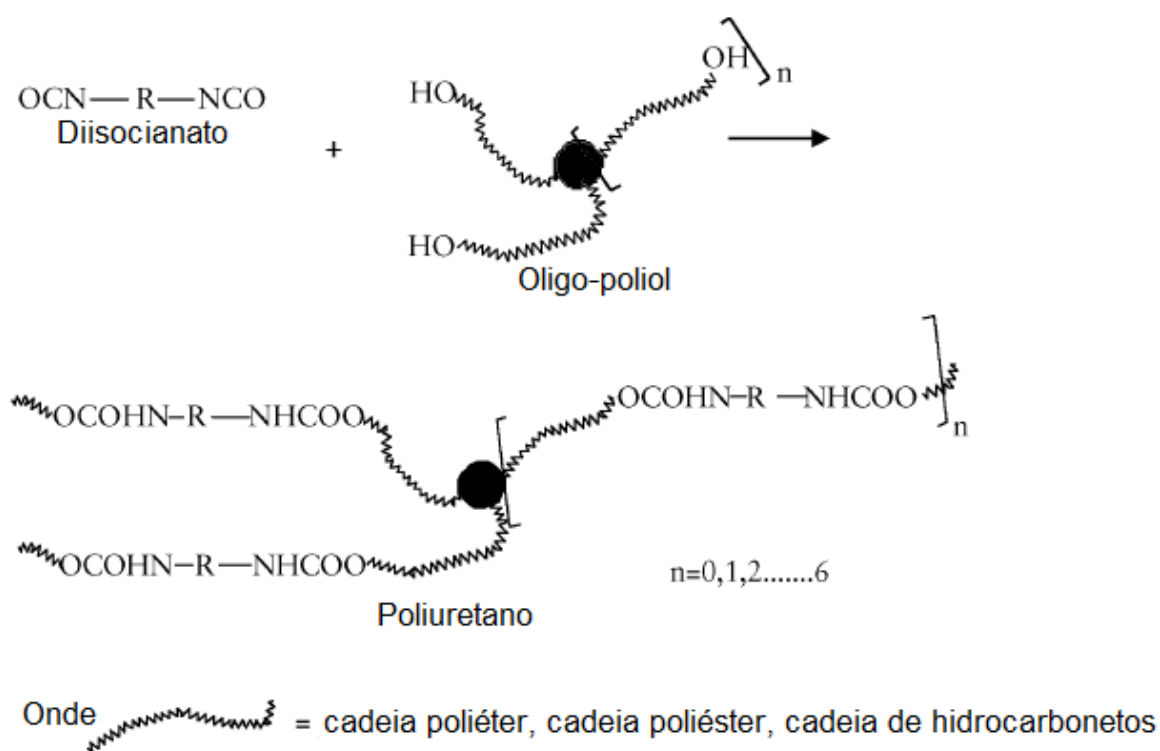


Figura 6: Representação da reação geral de síntese de poliuretanos.

Na formação de poliuretanos, as ligações uretânicas e ligações de uréia, pela possibilidade de associação por ligações de hidrogênio, geram domínios ou segmentos rígidos (*hard*). A alta mobilidade das cadeias polióis de alta massa molar representam os domínios ou segmentos flexíveis (*soft*) e asseguram a viscoelasticidade do poliuretano resultante. Estes segmentos são representados na Figura 7^{2,5,26}.

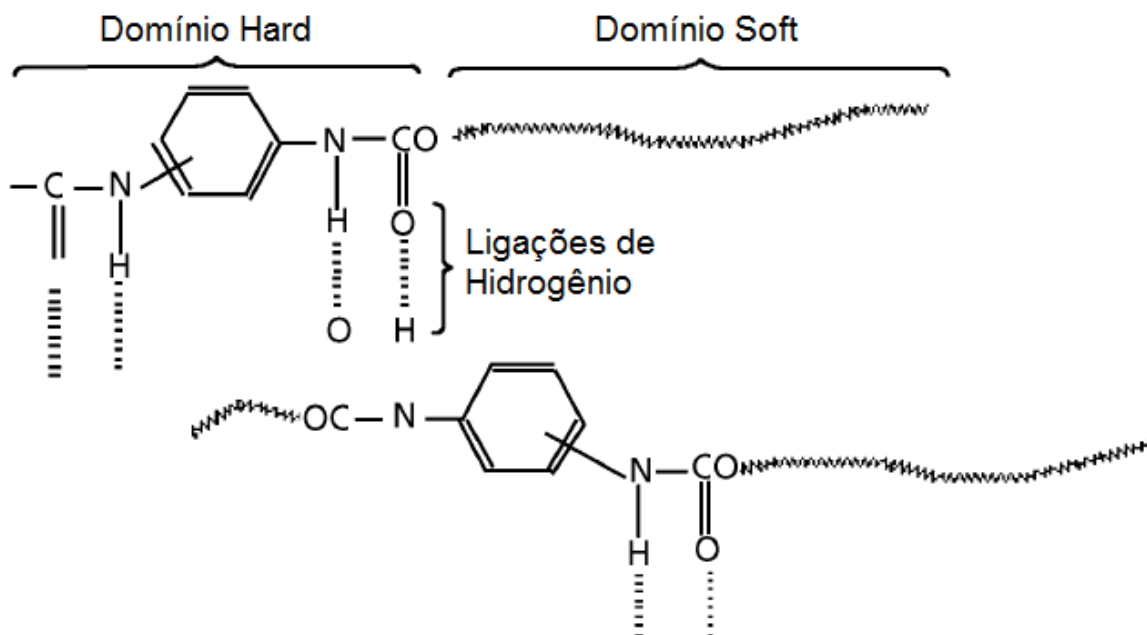


Figura 7: Domínios *hard* e *soft* de poliuretanos.

A massa molar de oligo-polióis utilizada na síntese de PUs pode variar de 300 a 1000 daltons, na região de baixa massa molar (oligômeros), com número de grupos hidroxilas por molécula (funcionalidade) entre 2 e 8 grupos OH/molécula. Um polioliol de baixa funcionalidade, com 2 a 3 grupos hidroxilas por mol, e alta massa molar (2000-10000 daltons) em reação com um diisocianato gera poliuretanos viscoelásticos de baixa densidade de reticulação. Já poliuretanos rígidos com alta densidade de reticulação são gerados a partir de polióis com baixa massa molar (150-1000 daltons) de alta funcionalidade (3 a 8 grupos OH/molécula) reagidos com diisocianatos ou poliisocianatos (com 2 a 3 grupos -NCO por molécula). Esta alta rigidez é consequência direta da alta densidade de reticulação gerada no poliuretano formado².

Assim, a natureza química dos polióis, isocianatos e aditivos utilizados na síntese de poliuretanos é de extrema importância para o alcance de propriedades finais desejáveis à aplicação almejada.

3.1 Isocianatos

O primeiro a sintetizar isocianatos pela reação de dietilsulfato e cianeto de potássio foi Wurtz em 1848. A primeira síntese de isocianato através da fosgenação de aminas foi mencionada por Hentschel em 1884. Embora exista uma variedade de métodos para a síntese de isocianatos, a fosfogenação de aminas tornou-se o processo de maior importância industrial. A Figura 8 mostra um exemplo de reação para obtenção de isocianatos².

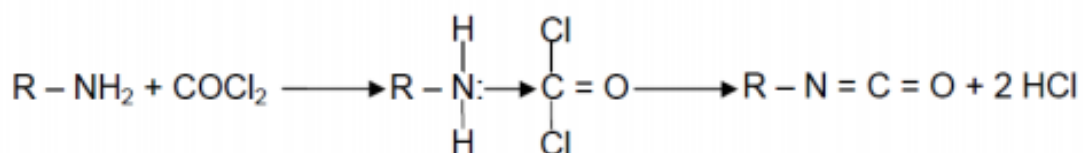


Figura 8: Reação de obtenção de um isocianato.

Quanto ao consumo, aproximadamente 95% de todos os isocianatos consumidos são isocianatos aromáticos derivados dos isômeros do tolueno diisocianato (TDI) e difenilmetano diisocianato (MDI). O TDI representa 34% do total de mercado, enquanto o MDI representa 61% do total²⁴.

O difenilmetano diisocianato (MDI) foi desenvolvido para aplicações nas quais a volatilidade do TDI causava problemas, tendo em vista sua toxicidade e consequentes problemas industriais. As diferentes necessidades levaram ao desenvolvimento de diversos tipos de MDI's, sendo os mais comercialmente utilizados: MDI puro, MDI 'bruto' e MDI polimérico (PAPI)^{2,20,27,28}.

Os MDI's puros possuem funcionalidade 2 (dois grupos -NCO/molécula) e são utilizados na produção de fibras e materiais elastoméricos de alto desempenho. O MDI 'bruto' é uma mistura do isômero 4,4' MDI (de 48 a 50%) e isômeros de alta massa molar, tendo 3, 4 ou 5 anéis aromáticos, com funcionalidades de 2 a 3 -NCO/molécula. Já os MDIs de alta funcionalidade ou poliméricos são obtidos após a combinação de isômeros puros 4,4' MDI, com alta

funcionalidade (perto de 3 -NCO/molécula). Os MDI 'bruto' e polimérico são adequados ao uso em espumas rígidas devido aos seus maiores valores de funcionalidade^{2,23,26}. As estruturas destes MDIs são representadas na Figura 9.

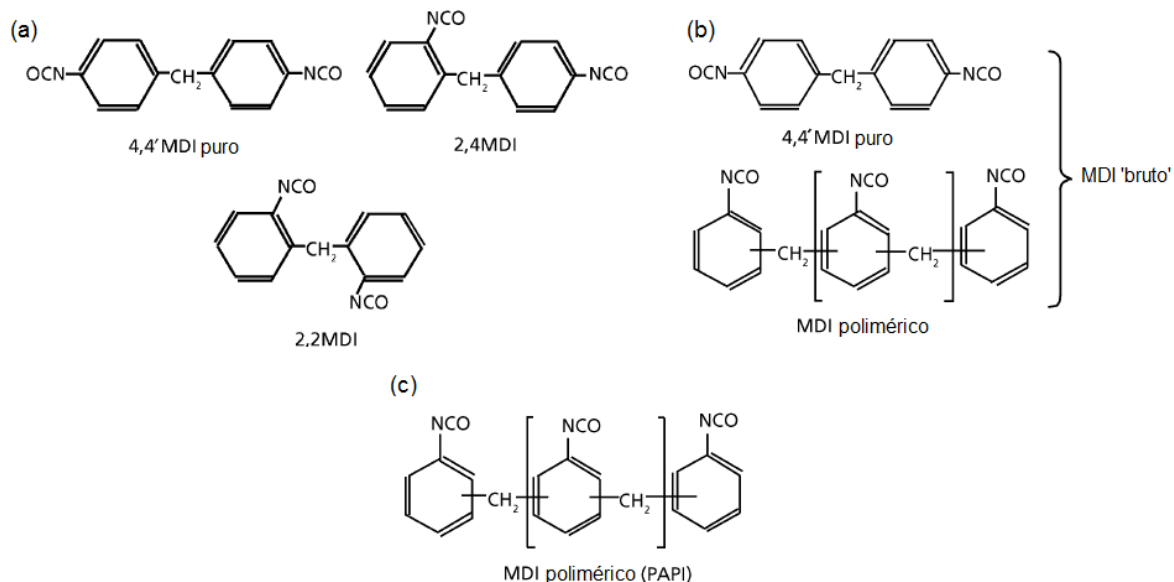


Figura 9: Estruturas de MDI (a) Puro (b) 'Bruto' (c) Polimérico.

Na polimerização do poliuretano, é importante considerar que, além da reação do isocianato com grupos hidroxilas formando grupos uretanos, este pode reagir com outros grupos existentes no meio, formando outros compostos. Estas reações surgem da alta reatividade entre grupos isocianato e compostos com hidrogênios ativos. A Figura 10 apresenta reação de formação do grupo uretano e outras reações que podem ocorrer com o isocianato durante a polimerização do poliuretano²⁰⁻²².

A primeira, chamada de reação de gelificação, ocorre entre o poliol polifuncional e o isocianato, formando a ligação uretânica^{22,27}. A reação do isocianato com o catalisador (aminas) é apresentada como reação "2". A terceira reação demonstra o isocianato reagindo com a água, dando origem a grupos uréia e gás carbônico que expandem a espuma. As reações 4 e 5 representam a reação do isocianato com grupos de hidrogênio ativos dos grupos uretano e uréia^{2,27,28}.

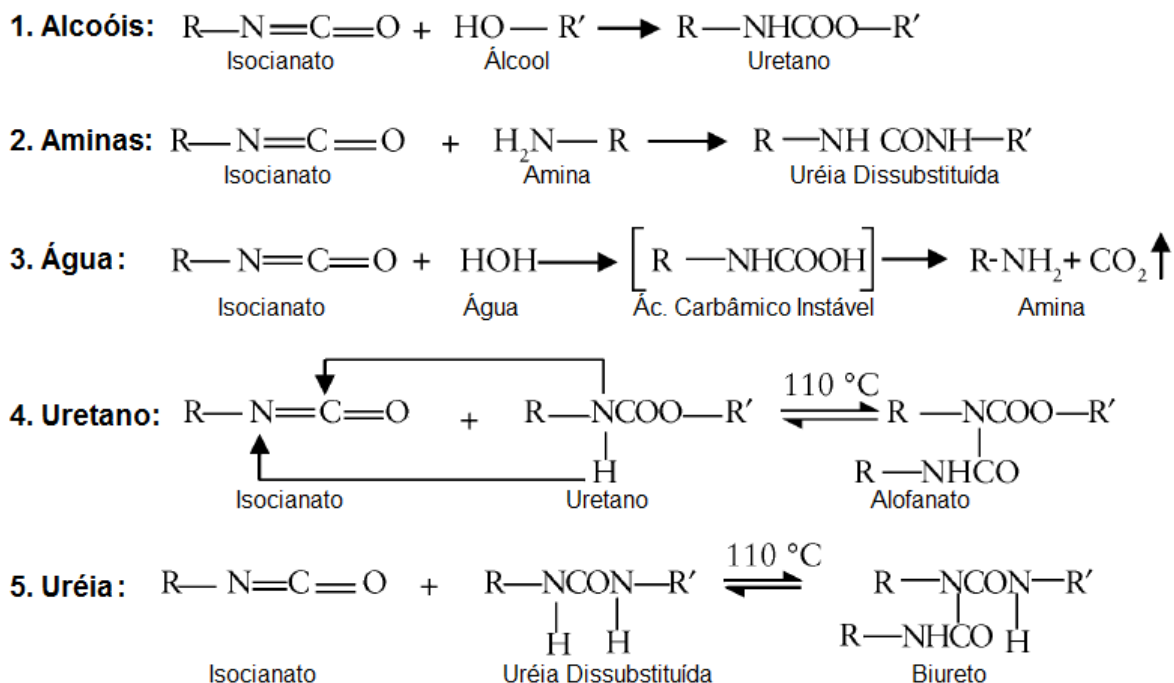


Figura 10: Principais reações possíveis entre isocianatos e grupos presentes durante a polimerização do PU.

A reatividade dos isocianatos com compostos com hidrogênios ativos, no entanto, é complexa. Como regra geral, os grupos -NCO em um diisocianato tem diferentes reatividades apesar da perfeita simetria da molécula. Este efeito se dá após a reação da primeira molécula do composto com hidrogênio ativo (um álcool, por exemplo), o diisocianato é primeiramente transformado em um isocianato-uretano. O segundo grupo isocianato, portanto, terá reatividade muito menor que o primeiro grupo, pelo grupo uretano presente, devido ao seu efeito de liberação de elétron, diminuir a reatividade da molécula^{2,26-28}. Esta reação é representada na Figura 11, com K_1 e K_2 representando as reatividades da reação.

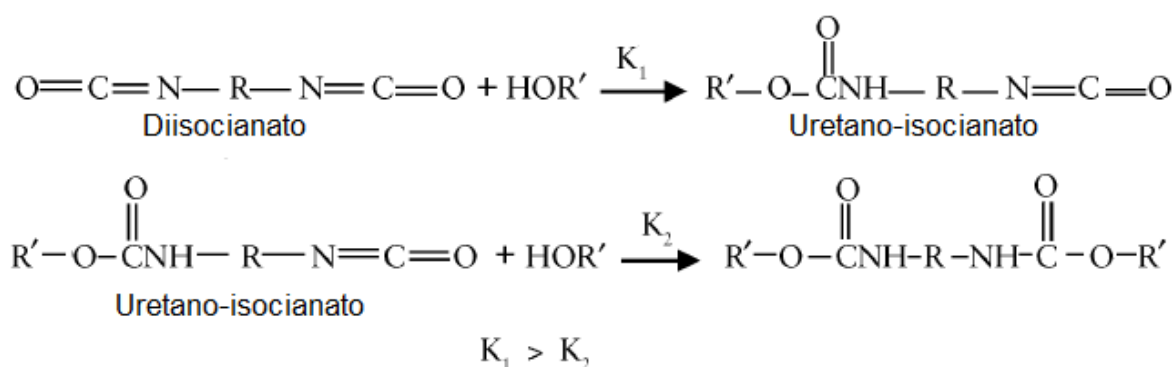


Figura 11: Reação entre diisocianato e compostos com hidrogênio ativo.

3.2 Polióis

Os polióis são compostos que contêm grupos hidroxilas, podendo variar a massa molar, natureza química e funcionalidade, com estrutura geral representada na Figura 12. Polióis aplicados na fabricação de poliuretanos são classificados em dois grupos principais, segundo o ponto de vista estrutura: polióis de baixa massa molar e polióis de alta massa molecular. Os polióis com alta massa molar (entre 1000 e 6000 g/mol) e funcionalidade entre 1,8 e 3,0 usualmente são utilizados na obtenção de espumas flexíveis e elastômeros. Já os polióis de menor massa molar (entre 250 e 1000 g/mol) e alta funcionalidade, entre 3,0 e 12,0, produzem estruturas de alta rigidez, com alta densidade de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas de alta performance, devido a alta densidade de reticulação^{2,27,29}.

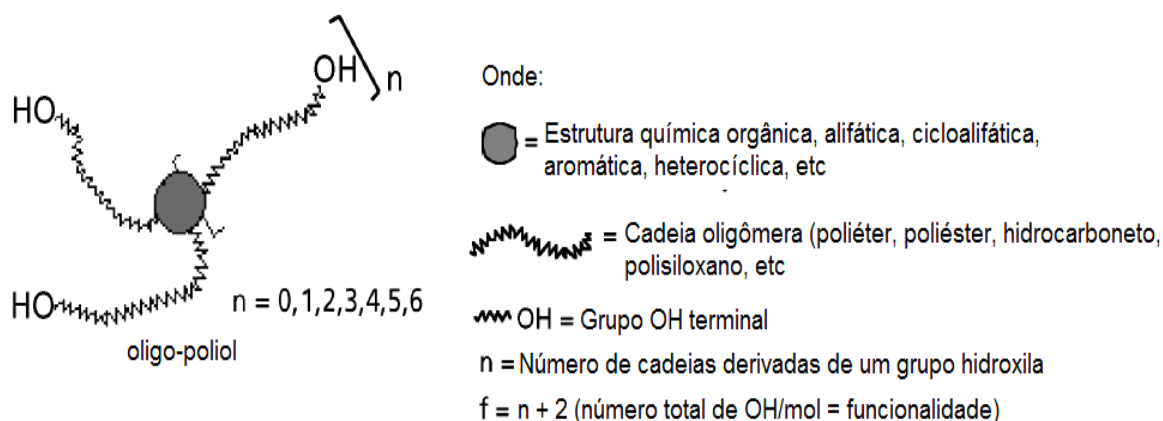


Figura 12: Representação geral de um políol.

Uma das características importantes de oligo-polióis é o índice ou número de hidroxila, que define a quantidade de grupos hidroxilas disponíveis para reação com isocianatos. Esta medida é expressa em miligramas de hidróxido de potássio equivalente a um grama da amostra (mg KOH/g). O método analítico mais importante para a determinação do número de hidroxilas consiste na reação entre grupos hidroxilas terminais e anidridos orgânicos (anidrido acético ou ftálico), formando ácidos carboxílicos. Os grupos ácido carboxílico resultantes

desta reação são então neutralizados com a quantidade equimolecular de hidróxido de potássio, originando a medida utilizada (mg KOH/g)^{2,26}.

Assim, considerando 1 mol de KOH (56,1 mg), a massa molar média do oligo-poliol (g/mol) e f sua funcionalidade (grupos/molécula), obtêm-se o número de hidroxilas (OH#) através da Equação 1:

$$OH\# = \frac{f \cdot 56100}{M_n} \left[mg \frac{KOH}{g} \right] \quad (1)$$

Dentre os diversos tipos de polióis disponíveis, os poliéteres são os mais utilizados, principalmente na produção de espumas flexíveis, sendo normalmente derivados do poli (óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli (óxidos de propileno/etileno) glicóis (PPG's)^{1,10,30}. A Figura 13 mostra uma representação da obtenção de um poliéter. Em polióis a base de poliéter, a quantidade de óxido de etileno na cadeia do poliol tem grande influência nas propriedades do PU, sendo que um aumento da quantidade de óxido de etileno no poliol, acarretará em um aumento do caráter hidrofóbico do PU final^{2,26,27}.

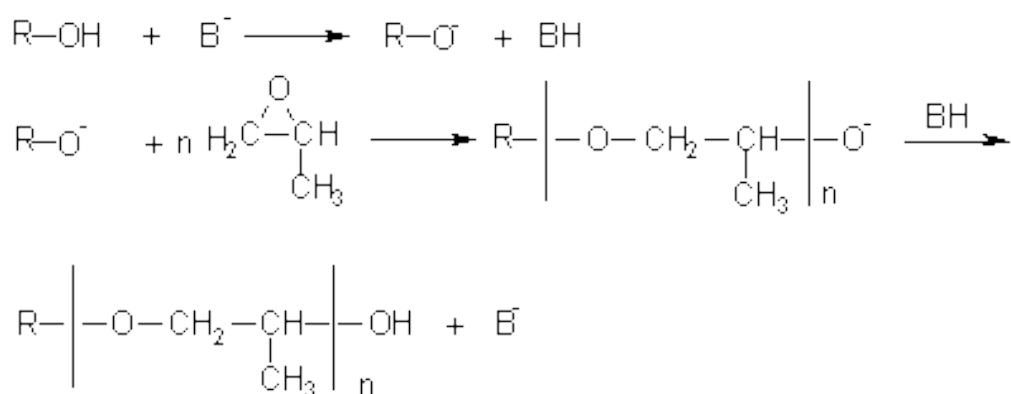


Figura 13: Etapas da reação de obtenção do PPG (Vilar, 2005)

Oligo-polióis para fabricação de poliuretanos rígidos devem ter duas características principais: alta funcionalidade (3 a 8 OH/molécula) e curta (baixa massa molar) cadeia derivada de grupos hidroxilas. Com isso, a reação entre estes polióis e diisocianatos leva à formação de estruturas com alta densidade de ligações cruzadas, gerando poliuretanos de elevado módulo. Portanto, oligo-polióis para obtenção de PUs rígidos possuem número de hidroxilas muito maior que os utilizados para obtenção de PUs flexíveis, apresentando geralmente valores de 300 a 600 mg KOH/g.

A alta concentração de grupos hidroxila eleva a densidade de ligações de hidrogênio entre estes grupos, o que conseqüentemente aumenta a interação entre cadeias de oligômeros e a viscosidade destes oligo-polióis. Geralmente, a viscosidade de oligo-polióis para PUs rígidos alcança valores entre 2000 e 50000 mPa-s a 25°C^{2,27,29,31}.

Os oligo-polióis de maior importância para obtenção de PUs rígidos são os poliéteres^{5,11,13}. Como exemplo de poliésteres podem ser mencionados os polióis aromáticos usados em espumas rígidas e os polióis obtidos de óleos naturais².

3.2.1. Polióis obtidos de óleos naturais

Recursos originários de petróleo são extensamente utilizados na indústria química. No entanto, recursos derivados de petróleo são limitados e não-renováveis. Com isso, esforços têm sido feitos para busca de alternativas a matérias primas petroquímicas. Uma alternativa reside na utilização de fontes renováveis.

Na indústria de poliuretanos, as fontes renováveis têm exercido um papel importante. O glicerol, por exemplo, responsável pela síntese de espumas de PU flexíveis, é produzido a partir da hidrólise de triglicerídeos naturais (ésteres de glicerol com ácidos graxos com 6 e 22 átomos de carbono), obtidos de fontes animais e vegetais^{2,27,28}. Outros estudos apontam resíduos naturais, como a lignina, como matérias-primas para a produção de PUs de estrutura rígida¹⁹. Além

disso, a substituição dos polióis petroquímicos sintéticos por polióis vegetais tem gerado grande interesse, tendo em vista a grande quantidade de artigos publicados sobre o tema. Assim, observa-se uma tendência à busca de opções para obtenção de poliuretanos “amigáveis ecologicamente” e redução de custos de produção^{2,26}.

3.2.1.1 Polióis derivados do óleo de mamona

Óleos vegetais são importantes fontes para polióis. Óleos como o óleo de soja, óleo de canola e óleo de mamona, além de milho, girassol, amendoim e oliva, possuem produção mundial de 110 milhões de toneladas/ano, sendo que 19,5% é destinado a aplicações técnicas (10,5% desta à produção de polióis)^{2,6}. Poliuretanos preparados a partir de óleos vegetais mantêm as características de natureza hidrofóbica e estabilidade térmica relativamente baixa, devido a presença de ligações uretânicas formadas. O início da dissociação da ligação uretânica está entre 150°C e 220°C, dependendo dos tipos de substituintes no isocianato e no poliol^{4,6,7}.

O óleo de mamona é um triglicerídeo derivado do ácido ricinoléico, com estrutura apresentada na Figura 14. Esse óleo é obtido da semente da planta “*Ricinus Communis*”, que é encontrada em regiões de clima tropical e subtropical. Sua produção mundial reside em torno de 1.200.000 - 1.800.000 toneladas/ano, sendo 64% produzido na Índia, 23% na China e 7% no Brasil. Caracteriza-se como um líquido viscoso obtido pela prensagem das sementes ou extração com solvente²³.

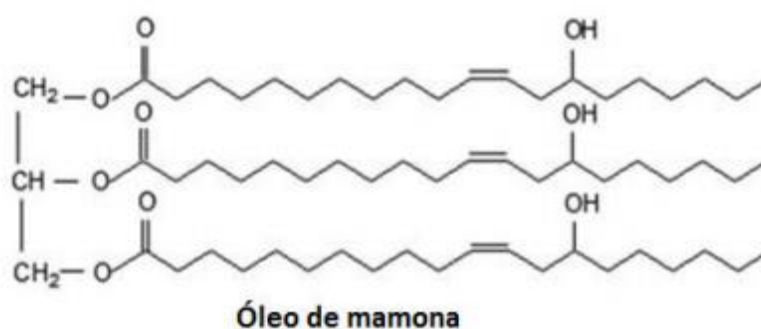


Figura 14: Estrutura química do óleo de mamona (Vilar, 2005)

Cerca de 90% do ácido graxo na molécula é o ácido ricinoléico, sendo os 10% restantes constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente ácidos oléicos e linoléicos. Com isso, a funcionalidade do óleo de mamona é aproximadamente 2,7. O valor de hidroxilas é aproximadamente 163 mg de KOH/g de produto. Por sua alta pureza, é recomendado para o emprego em poliuretanos (Veronese 2005). A presença das hidroxilas no ácido ricinoléico do óleo de mamona tornam este óleo a principal fonte natural para produção de poliuretano a partir de óleo vegetal^{1,4,10,12,31,32}.

Considerando sua aplicação para fabricação de poliuretanos rígidos, o óleo de mamona apresenta desvantagens relacionadas à sua baixa funcionalidade, baixo número de hidroxilas e consequente baixa reatividade. No entanto, estas limitações podem ser superadas por reações posteriores para modificar o óleo de mamona, usualmente visando o aumento do número de hidroxila, como por exemplo, reações de transesterificação. Essas reações podem ser realizadas com compostos polihidroxilados como a glicerina, resultando numa mistura de mono e diglicerídeos trifuncionais mostrada na Figura 15, com teor de hidroxilas podendo atingir 430 mg de KOH/g^{2,31}.

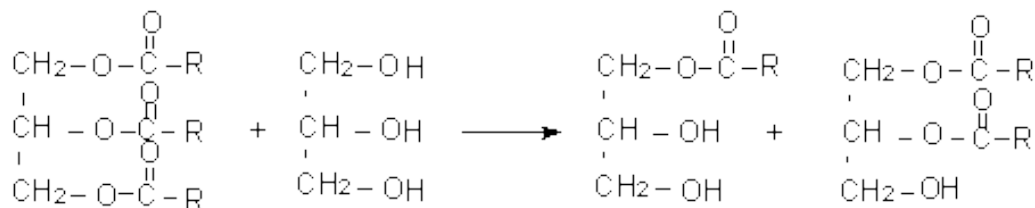


Figura 15: Transesterificação do óleo de mamona com glicerina (Vilar,2005)

3.3 Lignina

A expressão lignina é originária da palavra em latim *lignum*, que significa madeira. A lignina é caracterizada como um material amorfo, de natureza aromática e complexa, tornando-se interessante em diversos aspectos (científicos e econômicos). Hoje, este material tem se tornado uma promissora fonte para o desenvolvimento de materiais poliméricos sustentáveis^{2,13,17,33}.

A lignina foi descoberta originalmente por Anselme Payer em 1838, após o tratamento da madeira com ácido sulfúrico. A madeira é composta de três principais constituintes: celulose, lignina e hemicelulose. A celulose está embutida dentro de uma matriz de hemicelulose e lignina como mostrado na Figura 16. Como parte da estrutura, a lignina age como “adesivo” preenchendo os espaços entre e em torno da celulose e hemicelulose, por isso tem o papel de suporte na estrutura da biomassa, sendo responsável por sua rigidez^{17,34}.

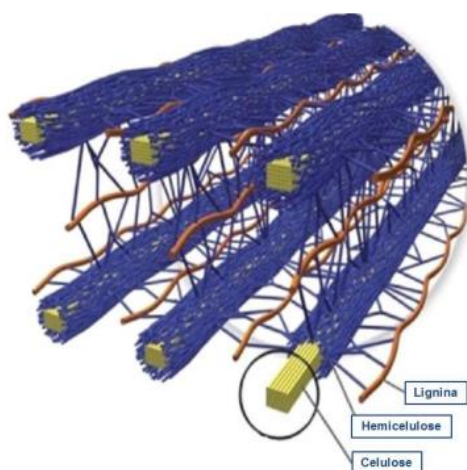


Figura 16: Celulose rodeada por hemicelulose e lignina. (Araujo, 2014)

Com relação à estrutura, a lignina é um polímero natural e complexo, formado por macromoléculas tridimensionais de origem fenilpropano e representa aproximadamente 30% da biomassa. Basicamente, ela é um polímero aromático com sistemas heterogêneos e ramificados. Três estruturas formam a base da macromolécula da lignina: *p*-hidroxilefenila (H) derivada do álcool, *p*-cumarílico (G) derivada do álcool coniferílico e a Siringila (S) do álcool sinapílico (Figura 17). Para a formação da lignina ocorrem ligações entre os átomos de carbono da lateral do propano, no núcleo aromático e na hidroxila fenólica^{15,35–37}.

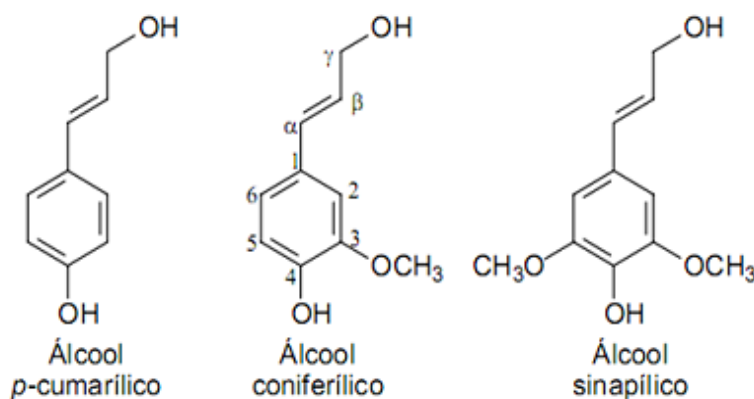


Figura 17: Estruturas primárias da lignina (Kosikova, 2005)

Outros grupos funcionais importantes são: metoxila, hidroxila, carboxila, éter, éster e carbonilas aromáticas e alifáticas. A Figura 18 representa uma estrutura da lignina de madeira de faia (*Fagus silvatica*) proposta por Nimtz. Sua estrutura fenilpropanóica e alta concentração de diversos grupos funcionais a tornam uma forte alternativa para substituição de polióis originados de petróleo na síntese de poliuretanos^{15,35–37}.

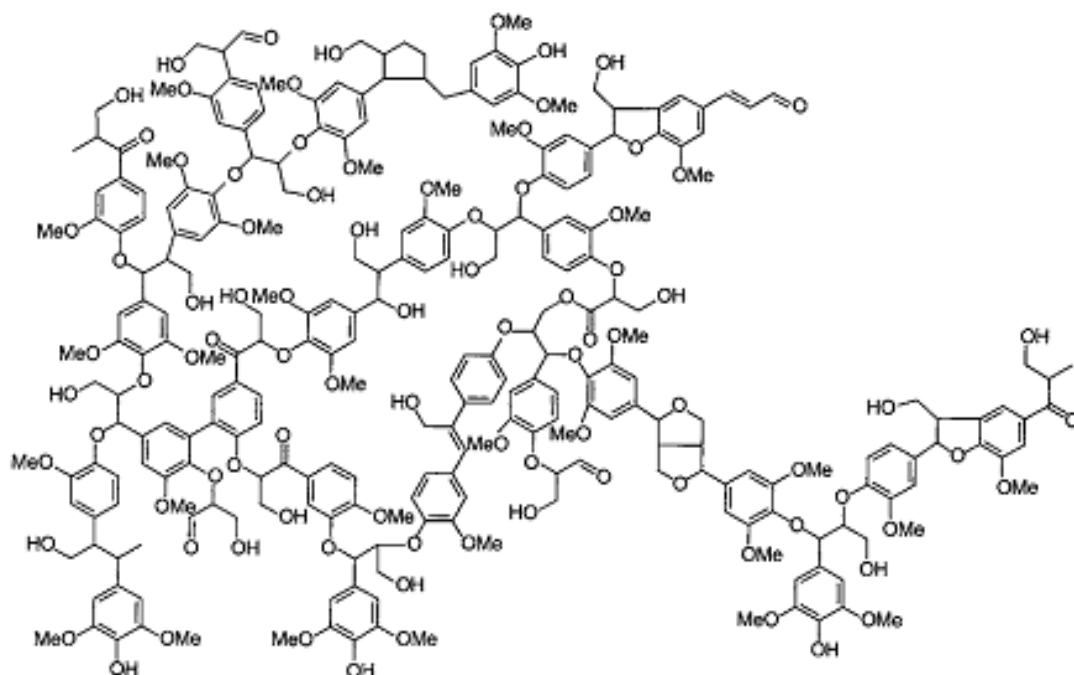


Figura 18: Estrutura da lignina, proposta por Nimtz

Muitas toneladas de lignina são obtidas como subproduto de processos na indústria de papel, madeira e celulose, sendo a maioria queimada como combustível para processos secundários. No entanto, a quantidade produzida excede o necessário para a geração de energia⁵.

O tipo de processo pelo qual a lignina é obtida modifica sua estrutura final. Com isso, processos de modificação química têm sido desenvolvidos para o aumento das aplicações de lignina na obtenção de materiais poliméricos. Isto, no entanto, aumenta consideravelmente os custos e etapas de processo para fabricação de polímeros. Assim, o uso direto da lignina obtida como resíduo industrial (lignina *Kraft* neste trabalho) se torna favorável por seu relativo baixo custo e facilidade de obtenção. Estas ligninas não modificadas apresentam, no entanto, baixa estabilidade e dificuldade de incorporação. Porém, um grande número de grupos tem realizado estudos para otimização da adição destas em materiais poliméricos, principalmente pela mistura da lignina com outros materiais de origem natural (como polióis de origem vegetal) em processos de síntese polimérica^{5,11,15,35–38}.

4. MATERIAIS COMPÓSITOS

Como definição, pode-se dizer que um material compósito é uma combinação de dois ou mais constituintes distintos existindo entre eles interfaces bem definidas, geralmente utilizados para obtenção de propriedades não atingidas com uso isolado de um dos constituintes, como o aumento de resistência mecânica. Sendo assim, os compósitos são de extrema importância para setores industriais, com destaque no segmento automotivo, aeronáutico e aeroespacial^{39,40}.

Os materiais compósitos são formados por uma fase responsável pela distribuição e transferência da solicitação aplicada (matriz), havendo uma segunda fase de elevada resistência mecânica, responsável por suportar este carregamento (reforço ou fase dispersa). Estes materiais podem surgir de combinações entre metais, cerâmicas e polímeros. Na Figura 19, pode-se ver a classificação mais comum para os compósitos²².

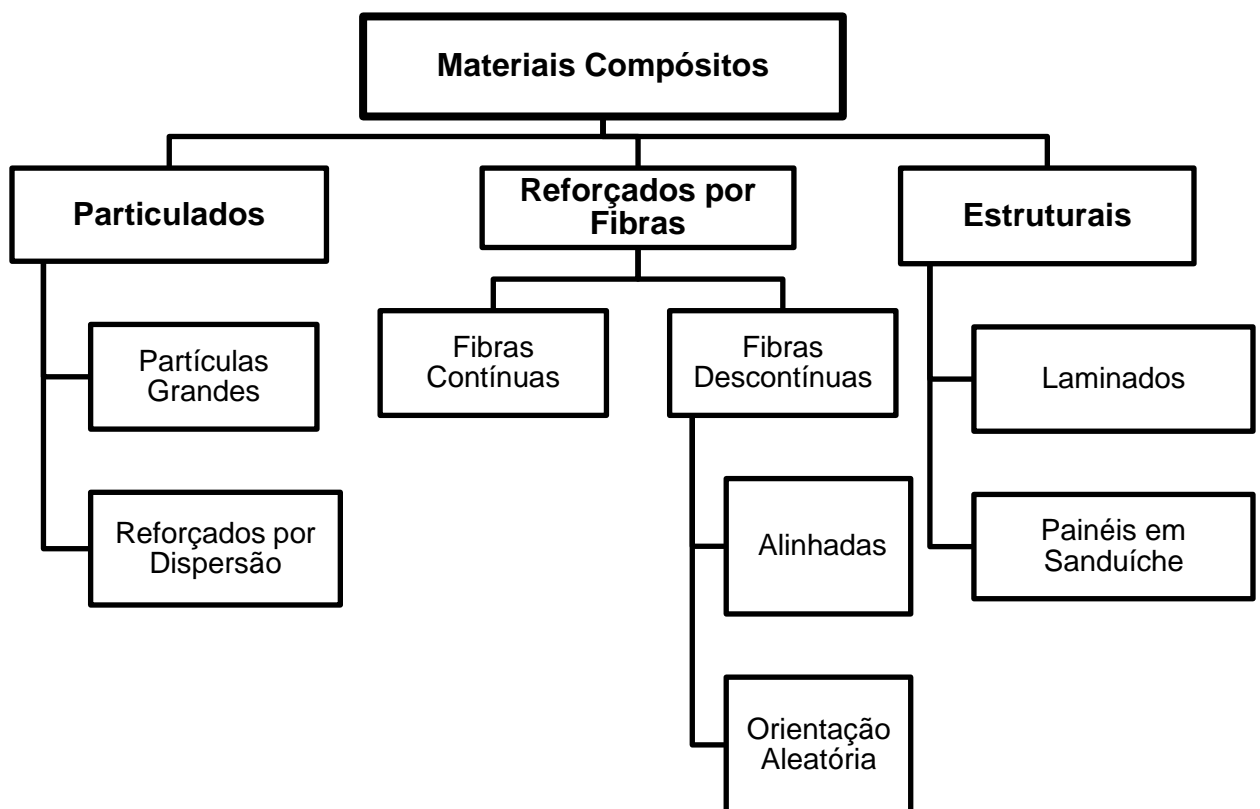


Figura 19: Esquema de classificação para os compósitos.

A origem do material utilizado como matriz divide a classificação dos compósitos em: i. compósitos de matriz polimérica (PMC); ii. compósitos de matriz cerâmica (CMC) e iii. compósitos de matriz metálica (MMC). Os poliuretanos tem obtido destaque no desenvolvimento de PMCs devido principalmente às específicas vantagens obtidas em termos de processabilidade, propriedades do material e velocidade da manufatura^{24,40}.

Quanto ao reforço, usualmente compósitos para aplicações estruturais usam fibras sintéticas ou naturais como agentes de reforço. As fibras podem ser contínuas ou descontínuas, alinhadas ou com distribuição aleatória. A orientação, fração volumétrica e distribuição destas também são utilizadas na classificação de compósitos²². Essas geometrias influenciam significativamente na resistência mecânica, que dependem das direções das fibras. Em relação à orientação pode-se ter fibras contínuas e alinhadas (Figura 20a), descontínuas aleatórias (Figura 20b), dispersas como partículas (Figura 20c), ou na forma de trama-urdume (Figura 20d).

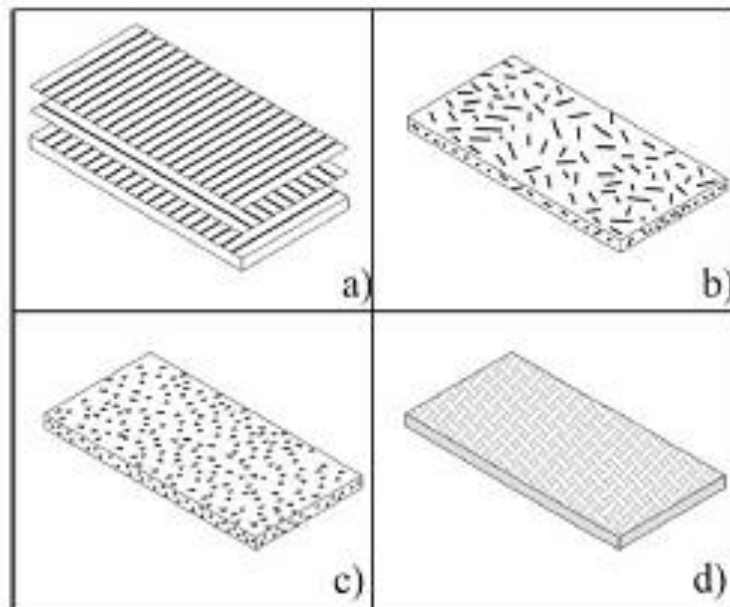


Figura 20: Classificação quanto à forma e dispositivo do reforço: a) fibras contínuas; b) dispersas; c) dispersão de partículas; d) fibras em trama-urdume (Amateau, 1998)

4.1. Matriz

A matriz é uma importante parte do compósito, realizando várias funções fundamentais. Ela provê uma barreira contra ambientes agressivos e transfere esforços mecânicos às fibras. Além disso, protege as fibras individuais em relação aos danos superficiais como um resultado da abrasão mecânica ou reações químicas com o ambiente. Tais interações poderiam introduzir falhas (defeitos) superficiais capazes de formar trincas, que podem conduzir à fratura, mesmo sob baixos níveis de tensão de tração^{22,41}.

Dentre os polímeros utilizados para o desenvolvimento de compósitos, destaca-se a aplicação de novos polímeros derivados de óleos naturais para a substituição dos derivados de petróleo. Assim, o já mencionado poliuretano derivado de óleo de mamona tem se mostrado como uma promissora opção para o desenvolvimento de compósitos naturais, tendo mostrado bons resultados com diferentes tipos de reforços aplicados^{3,5,17,42}.

4.2 Reforço - Fibras

Os reforços para materiais compósitos são apresentados de diversas formas, como fibras contínuas, fibras descontínuas e partículas. As fibras são elementos de reforço mais utilizados em compósitos estruturais, pois proporcionam à matriz melhora em suas características mecânicas, como rigidez ou resistência à ruptura em condições específicas de esforços^{41,43}.

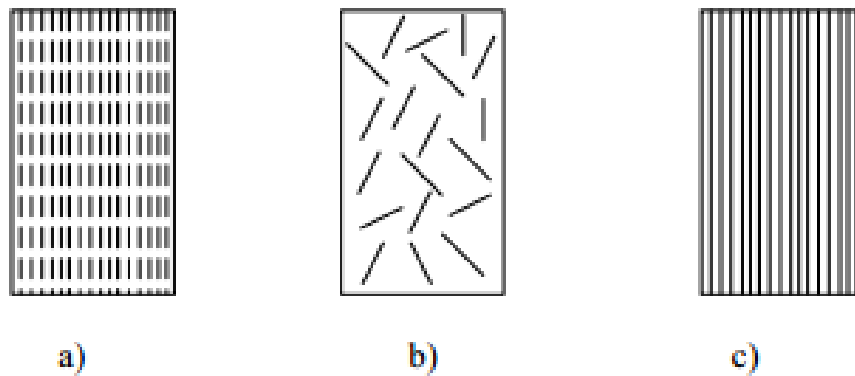


Figura 21: Representação esquemática de compósitos reforçados com: (a) fibras curtas orientadas, (b) fibras curtas com distribuição aleatória e (c) fibras contínuas orientadas. (Callister, 2007)

As fibras, no entanto, se não aglutinadas por uma matriz, não possuem utilidade estrutural. A configuração geométrica das fibras (razão de aspecto), ou seja, a razão entre diâmetro e comprimento e, por consequência, a área de interface entre fibra e matriz interfere diretamente nas propriedades dos compósitos. Assim, a seleção da fibra adequada para cada compósito depende das propriedades a serem otimizadas, as quais são relacionadas a fatores como comprimento de fibra, orientação, distribuição, dispersão e tipo de material constituinte conforme Figura 21.

Os compósitos com fibras curtas apresentam menor eficiência de reforço, menor tensão suportada até a ruptura, do que as fibras contínuas, porém possuem maior facilidade de processamento a um menor custo, com a possibilidade de serem conformados em formas complexas que dificilmente podem ser obtidas para os compósitos com fibras contínuas^{39,40,43}. Uma desvantagem da utilização de fibras curtas é que as extremidades das fibras são pontos de concentração de tensões, que induzem a tensões cisalhantes na interface⁴³. O efeito da deformação em compósitos com fibras contínuas e descontínuas é apresentado na Figura 22.

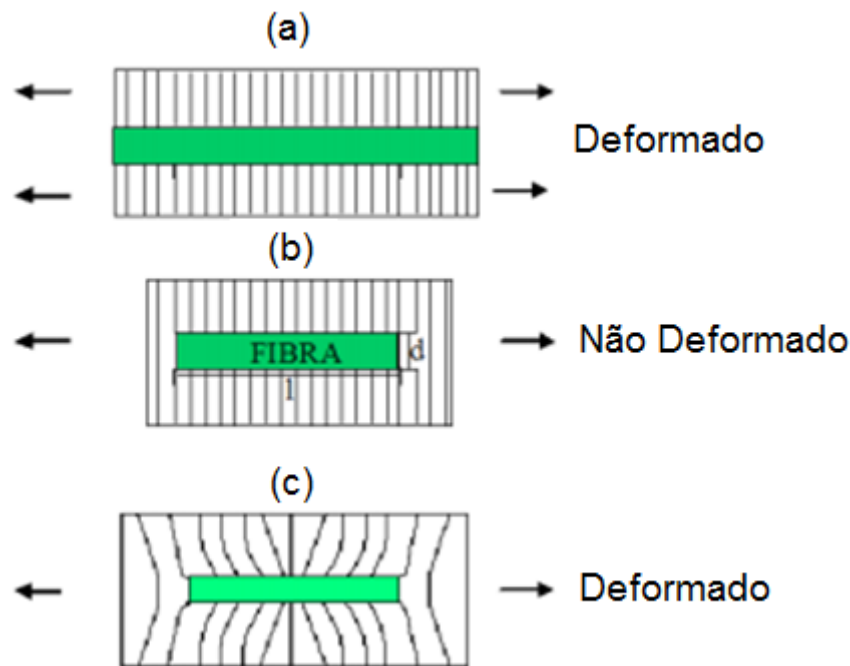


Figura 22: Efeito da deformação ao redor da fibra na matriz sob tensão: (a) fibra contínua, (b) fibra sem deformação e (c) fibra descontínua⁴³.

4.3 Interface Fibra/Matriz - Adesão

O termo adesão é geralmente utilizado para referir-se à atração entre fases condensadas, resultante de forças intermoleculares entre elas. Esta depende de fatores como: presença de grupos funcionais, morfologia, composição química, difusividade de elementos de cada uma das partes, entre outros. Para otimização das propriedades dos compósitos, é necessário que estes possuam boa interação entre todos os materiais que o compõem. A adesão entre os componentes de um compósito se mostra um dos pontos-chave para obtenção de um material final com propriedades mecânicas e físico-químicas desejadas^{7,44–}

46

A interação entre a fibra e a matriz tem um papel muito importante na transferência de solicitações mecânicas impostas ao compósito. A estrutura e as propriedades da interface fibra/matriz influenciam significativamente as propriedades mecânicas de materiais compósitos, pois é através da interface que os esforços atuantes na matriz são transferidos ao reforço. Com a melhora da adesão interfacial, ocorre um aumento da transferência de tensões da matriz para

as fibras, promovendo aumento das propriedades mecânicas, tais como, resistência a tração e módulo de elasticidade⁴⁷⁻⁵⁰.

Deve-se garantir portanto que a interação entre fibra e matriz do compósito seja eficiente de modo que a transferência de esforços mecânicos entre ambos ocorra otimizando as propriedades físicas do material. Desta forma, a variação da configuração geométrica das fibras e de sua distribuição na matriz são dois fatores importantes a serem analisados para que se atinjam as particularidades necessárias à estrutura em sua aplicação.

Existem diversos mecanismos de adesão que podem ser formados entre a matriz e a fibra em uma determinada combinação de materiais⁴³⁻⁴⁶. Os principais apresentam-se listados abaixo (1-4).

1) Ligação química: é a forma mais eficaz de adesão em compósitos, podendo ocorrer principalmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície do reforço, os quais servem de elo entre o reforço e o polímero, devido a sua dupla funcionalidade. Esses agentes de acoplamento devem conter em sua estrutura uma parte que interage com a superfície da fibra e outra com grupos orgânicos semelhantes às cadeias da matriz polimérica.

2) Interdifusão: é possível formar uma ligação entre duas superfícies por difusão das moléculas de uma fase na outra. Para que ocorra adesão, os parâmetros de solubilidade dos dois componentes devem ser próximos.

3) Adesão eletrostática: a diferença de carga eletrostática entre as superfícies de matriz e reforço podem contribuir para a adesão dos materiais, sendo a adesão dependente da densidade de cargas presentes.

4) Adesão mecânica: esse é o mecanismo mais comum, sendo que o polímero efetua preenchimento completo da superfície da fibra, cobrindo todas as cavidades presentes. Uma maior rugosidade da superfície resultará em um aumento da resistência dessa ligação.

5. COMPÓSITOS NATURAIS

Conforme já mencionado, o interesse no desenvolvimento de compósitos naturais vem crescendo nos últimos anos, principalmente devido ao seu grande potencial para substituição de compósitos sintéticos agregando menor custo e maior sustentabilidade. O uso de óleos vegetais para o desenvolvimento de polímeros para aplicação em compósitos vem sendo alvo, portanto, de vários estudos^{6-8,32}.

Muitos grupos focam seus estudos em uma atrativa aplicação da lignina na substituição de compostos derivados de petróleo na síntese polimérica para o desenvolvimento de materiais compósitos naturais^{13,14,42}. Devido à sua alta quantidade de hidroxilas (fenólicas e alifáticas), uma das estratégias mais exploradas é o uso da lignina como polióis renováveis em sínteses de poliuretanos. Esta estratégia tem resultado principalmente em filmes de PU termoplásticos resultantes da reação entre polibutadieno diisocianato e lignina modificada por formaldeídos, filmes termorrígidos de PU Alcell[®] baseados em três componentes (lignina, polietileno glicol e metil-diisocianato).

Ligninas de tratamentos organosolv e polpação Kraft tem sido avaliadas para a substituição de polióis de fontes não renováveis para a produção de espumas rígidas de PU^{3,11}. Hatakeyama et al⁵¹, por exemplo, utilizava lignosulfatos para a preparação de PUs rígidos, obtendo temperaturas de transição vítrea de 80°C a 140°C. Nestas aplicações, os grupos hidroxila da lignina são utilizados como sítios de reação para a síntese polimérica.

Diversos grupos tem desenvolvido técnicas para o aumento do potencial de aplicação da lignina em materiais poliméricos a partir de modificações químicas em sua estrutura^{3,52}. No entanto, esses processos aumentam etapas e/ou custos na obtenção destes materiais. Assim, o uso direto da lignina não modificada obtida de processos industriais mostra-se como uma opção mais favorável, ocasionando em um processo mais barato e simples. Porém, a lignina não modificada possui baixa estabilidade e difícil processo de fusão, o que torna seu uso direto menos competitivo. Devido à estas características, estudos tem sido focados na incorporação de lignina à polióis de

fontes vegetais, como óleos vegetais, aumentando assim a interação entre partes e maior estabilidade da blenda^{3,32}. Com isso, matrizes poliméricas oriundas da combinação entre lignina e óleos vegetais tornam-se uma promissora opção para o desenvolvimento de polióis 100% renováveis e com melhores propriedades.

Com isso, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar poliuretanos obtidos a partir de fontes renováveis, utilizando polióis de óleo de mamona modificado e não modificado e lignina. O foco reside no desenvolvimento de um material proveniente de fontes renováveis com propriedades mecânicas comparáveis às de poliuretanos sintetizados a partir de fontes não renováveis.

Visando o aumento da variedade de propriedades atingidas, como segundo processo foi escolhida a inserção de fibras de polipropileno (PP) à matriz de PU/lignina e verificação da viabilidade deste como compósito estrutural.

Matrizes poliméricas reforçadas com fibras poliméricas são uma classe especial de compósitos, podendo atingir interessantes propriedades com o controle das características dos componentes, morfologia e interação entre polímeros. As diversas características relacionadas às microfibras de polipropileno fazem com que este produto seja versátil para diversas aplicações. As microfibras de polipropileno empregadas nas misturas são filamentos extremamente finos, obtidos através do processo de extrusão. Segundo a literatura, estas fibras são quimicamente inertes e possuem excelente resistência em meio alcalino⁵³⁻⁵⁵.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Materiais utilizados

Para esse trabalho foram utilizados 3 diferentes tipos de polióis derivados do óleo de mamona: não modificado com 160 mg KOH/g (OM), modificado com 250 mg KOH/g (OMM1) e modificado com 300 mg KOH/g (OMM2), gentilmente cedidos pela empresa CPA (Diadema, SP). A Tabela 2 apresenta características dos óleos utilizados.

Tabela 2: Propriedades dos óleos de mamona

	OM	OMM1	OMM2
Aspecto	Âmbar claro	Âmbar claro	Âmbar claro
Viscosidade (25° C) Brookfield	630-890 cP	800 mPa.s	800 mPa.s
Densidade (25°C)	0,95-0,96 g/cm ³	0,96 g/cm ³	0,96 g/cm ³
Índice de hidroxila	160 mg KOH/g	250 mg KOH/g	300 mg KOH/g

Lignina Kraft de grau técnico, a qual apresenta pH 8,1, massa molar média $M_w = 3388$ g/mol, teor de hidroxila de 243 mg KOH/g, teor de sólidos de 92,5%, de acordo com ficha técnica do produto foi cedida pela empresa Suzano Papel e Celulose e utilizada na obtenção do poliol. A lignina utilizada foi secada a 80 °C por 6 horas antes da preparação do poliol.

O diisocianato de difenilmetano (MDI) foi cedido pela empresa Kalium Chemical, as propriedades do MDI são apresentadas na Tabela 3

Tabela 3: Propriedades físicas e químicas do MDI

diisocianato de difenilmetano	
Aspecto	Líquido
Cor	Castanho / Marrom
Densidade	1,23 g/cm ³ a 20°C
Viscosidade, dinâmica	≥ 200 mPa.s a 20°C
Conteúdo de NCO, m/m%	mínimo 30,00 - máximo 32,00

Como reforço foram utilizadas microfibras de polipropileno fabricadas pela empresa Minifibers, inc, as quais têm suas propriedades mostradas na Tabela 4. Antes da preparação dos compósitos a microfibra foi secada a 80 °C por 6 horas.

Tabela 4: Propriedades das fibras

Fibras ESS5F	
Comprimento da fibra (mm)	0,1
Diâmetro (µm)	5
Área de superfície (m ² /g)	12
Densidade (g/cm ³)	0,96
Temperatura de fusão (°C)	130
Umidade (%)	menos de 2

6.2 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova de poliuretano para a caracterização da matriz foram obtidos pela mistura do isocianato e do poliol de forma a respeitar a relação estequiométrica de 1,2 : 1 (NCO:OH). A mistura foi submetida a agitação mecânica durante 5 min a 100 rpm e em seguida vazada (casting) nas cavidades de um molde aberto de silicone, de forma a obter corpos de prova para realização dos ensaios de tração uniaxial, impacto e DMA.

Aguardou-se 7 dias para cura total dos poliuretanos, devido à ausência de acelerador de cura nas composições. Foram avaliadas 4 diferentes frações mássicas de lignina (0%, 10%, 20% e 30%), variando os 3 diferentes tipos de óleos conforme Tabela 5.

Tabela 5: Composição de matrizes avaliadas.

Matriz	Tipo de óleo	Relação mássica (%) Óleo / Lignina	Relação NCO : OH
PU-OM	160 mg KOH/g	100 : 0	1,2 : 1
PU-OM / L10	160 mg KOH/g	90 : 10	1,2 : 1
PU-OM / L20	160 mg KOH/g	80 : 20	1,2 : 1
PU-OM / L30	160 mg KOH/g	70 : 30	1,2 : 1
PU-OMM1	250 mg KOH/g	100 : 0	1,2 : 1
PU-OMM1 / L10	250 mg KOH/g	90 : 10	1,2 : 1
PU-OMM1 / L20	250 mg KOH/g	80 : 20	1,2 : 1
PU-OMM1 / L30	250 mg KOH/g	70 : 30	1,2 : 1
PU-OMM2	300 mg KOH/g	100 : 0	1,2 : 1
PU-OMM2 / L10	300 mg KOH/g	90 : 10	1,2 : 1
PU-OMM2 / L20	300 mg KOH/g	80 : 20	1,2 : 1
PU-OMM2 / L30	300 mg KOH/g	70 : 30	1,2 : 1

6.2 Caracterização dos poliuretanos (matrizes)

Análises por FTIR foram realizadas em método de refletância total atenuada (ATR) objetivando a identificação dos grupos químicos presentes nas diferentes matrizes. O espectrômetro da central multiusuário da UFABC foi utilizado, cobrindo a faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , realizando 32 varreduras por amostra no Perkin Elmer Spectrum (Varian 660).

Ensaio uniaxiais de tração foram realizados conforme a norma ASTM D638-10, utilizando cinco réplicas para cada uma das doze condições de matriz em temperatura ambiente. O equipamento Instron modelo 5569 (CECS da Universidade Federal do ABC) e um extensômetro laser (Instron SVE) foram utilizados, uma taxa de deslocamento de 50 mm/min foi aplicada durante os ensaios. Estes ensaios mecânicos foram realizados com o objetivo de obter os

valores de resistência a ruptura em tração uniaxial, deformação elástica e na ruptura, assim como módulo de elasticidade.

Análise termogravimétrica foi realizada usando equipamento Netzsch modelo STA 449F3. Amostras com 11,0 mg de massa foram aquecidas de 25 a 800 °C em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min com o objetivo de identificar a perda de massa dos poliuretanos em função da temperatura.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada no modo flexão (cantilever simples) varrendo a faixa de temperatura de -50°C a 150°C, com frequência de 1 Hz, amplitude de oscilação de 10 mm e taxa de aquecimento 2°C/min. As dimensões dos corpos de prova analisados foram 30 mm x 12 mm x 2mm. O módulo de armazenamento na região borrachosa (E'_R) foi utilizado para calcular a densidade de reticulação dos polímeros.

6.3 Caracterização dos compósitos

As três condições de matrizes com propriedades mecânicas mais apropriadas, investigadas nos ensaios anteriores de tração, foram utilizadas para a obtenção dos compósitos, comparando diferentes frações mássicas de fibras de polipropileno, conforme Tabela 6.

Os corpos de prova dos compósitos para o ensaio de tração foram produzidos usando os mesmos parâmetros de agitação mecânica mencionadas anteriormente e vazadas “casting” nos moldes de silicone. Ensaio mecânicos de tração foram realizados novamente seguindo a norma ASTM D638, utilizando os mesmos parâmetros e equipamentos mencionados nos ensaios das matrizes.

Os ensaios de impacto Izod foram realizados conforme a norma ISO 180, utilizando-se 5 réplicas de aproximadamente $12,7 \pm 0,1$ mm de largura, entalhe de $2,54 \pm 0,01$ mm e espessura de $3,3 \pm 0,2$ mm para cada uma das 9 condições de compósitos. Os ensaios foram executados no equipamento Izod Impact Tester – Shanta Engineering (CECS da Universidade Federal do ABC).

Tabela 6: Configuração dos compósitos avaliados

Matriz	Relação massica (%) matriz / fibra	Relação NCO : OH
PU-OMM2 / PP1,5	98,5 : 1,5	1,2 : 1
PU-OMM2 / PP3	97 : 3	1,2 : 1
PU-OMM2 / PP5	95 : 5	1,2 : 1
PU-OMM2 / L10 / PP1,5	98,5 : 1,5	1,2 : 1
PU-OMM2 / L10 / PP3	97 : 3	1,2 : 1
PU-OMM2 / L10 / PP5	95 : 5	1,2 : 1
PU-OMM2 / L30 / PP1,5	98,5 : 1,5	1,2 : 1
PU-OMM2 / L30 / PP3	97 : 3	1,2 : 1
PU-OMM2 / L30 / PP5	95 : 5	1,2 : 1

Após os testes mecânicos, a superfície de fratura dos corpos de prova de impacto foi analisada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de analisar a dispersão da microfibras e identificar o tipo de fratura (frágil / dúctil). Foi utilizado o equipamento da marca Jeol modelo 6460LV, energia de aceleração de 25kV. Para essa análise as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro por *sputtering*. As análises foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos da USP.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Poliuretanos

7.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 23 os espectros referentes a análise FT-IR para os óleos OM, OMM1 e OMM2. Em todas as amostras o pico característico referente ao grupo hidroxila em 3400 cm^{-1} está presente, sendo que na Figura 23b observa-se o crescimento na intensidade desta banda para os óleos OMM1 e OMM2. Este aumento se relaciona ao acréscimo de hidroxilas com a modificação do óleo^{3,31,56}.

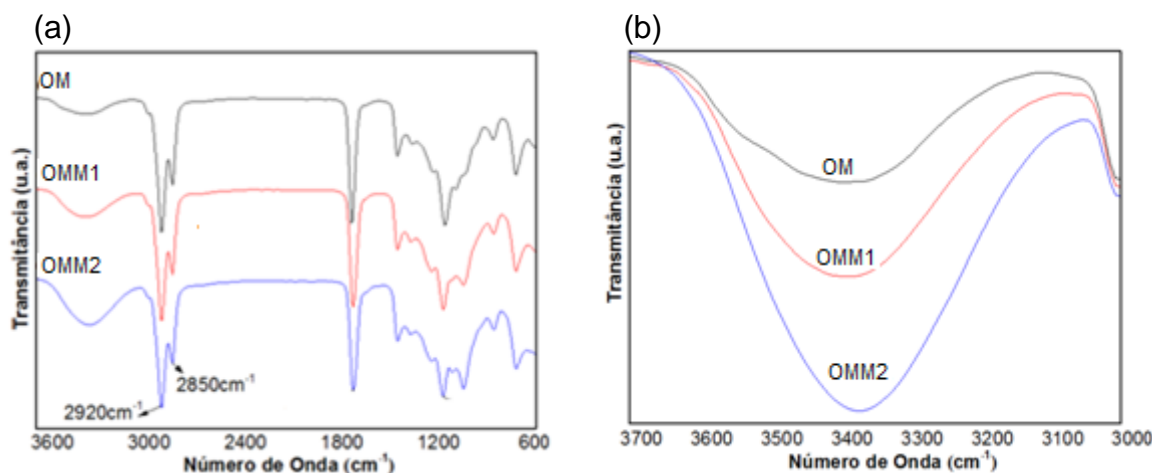


Figura 23: Espectro FT-IR para os óleos OM, OMM1 e OMM2 (a) de 3600 a 600 cm^{-1} , (b) de 3700 a 3000 cm^{-1} .

A Figura 24 compara os espectros FT-IR referentes aos poliuretanos PU-OC, PU-OMM1, PU-OMM2 sintetizados. Todos os polímeros apresentam elevada absorbância a 3330 cm^{-1} , a qual é relativa ao estiramento de grupos uretano (N-H). O aumento na intensidade desta banda com a modificação dos óleos observado no detalhe presente na Figura 24b mostra o aumento na quantidade de grupos uretanos para PU-OMM1 e PU-OMM2. Segundo a

literatura, isto pode ser associada aos grupos NCO ligados à maior concentração de hidroxilas presente nos óleos modificados. Além disso, a ausência de bandas relacionadas ao alongamento de grupos NCO em 2260 cm^{-1} indica a completa reação dos grupos isocianatos^{3,19,32}.

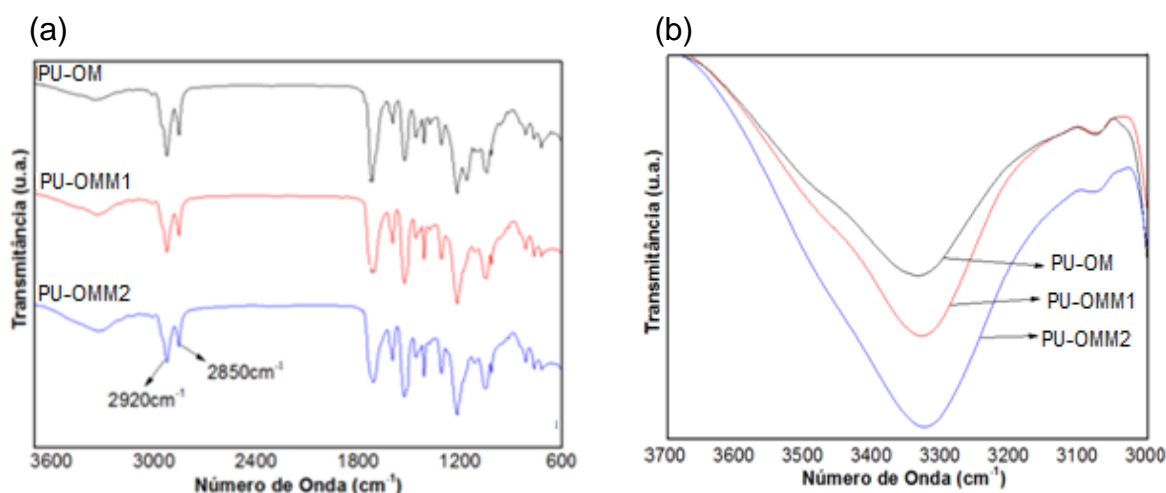


Figura 24: Espectro FT-IR para os polímeros PU-OM, PU-OMM1 e PU-OMM2 (a) de 3600 a 600 cm^{-1} , (b) de 3700 a 3000 cm^{-1} .

A Figura 25 mostra os espectros referentes aos poliuretanos contendo lignina e da lignina Kraft. A banda em 3425 cm^{-1} observada no espectro da lignina nas Figuras 25b, 25d e 25f é característica das ligações OH aromáticas e alifáticas^{14,57}.

Para os poliuretanos, a adição de lignina levou à formação de uma banda mais larga na região entre 3330 cm^{-1} e 3425 cm^{-1} . Isto é um possível resultado da sobreposição das bandas referentes aos grupos NH dos poliuretanos (3330 cm^{-1})¹⁴ e grupos OH da lignina (3425 cm^{-1}). Além disso, ocorre um aumento na intensidade desta região com o aumento da porcentagem de lignina adicionada ao polímero para todas as amostras.

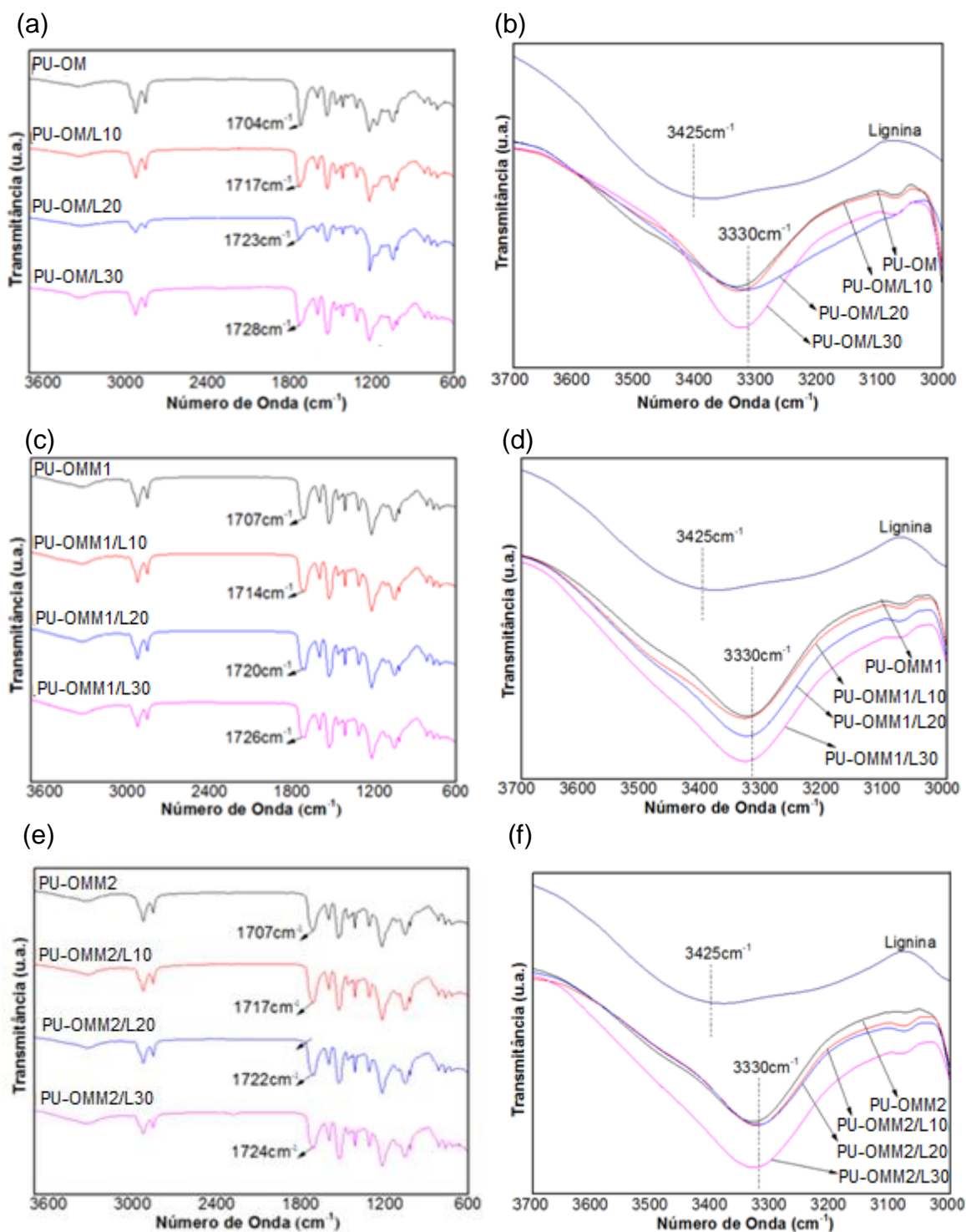


Figura 25: Espectro FT-IR para os polímeros, PU-OMM1 e PU-OMM2 (a) PU-OM com diferentes porcentagens de lignina (b) PU-OM/lignina e lignina de 3600 a 3000 cm^{-1} , (c) PU-OMM1 com diferentes porcentagens de lignina (d) PU-OMM1/lignina e lignina de 3600 a 3000 cm^{-1} , (e) PU-OMM2 com diferentes porcentagens de lignina (f) PU-OMM2/lignina e lignina de 3600 a 3000 cm^{-1} ,

É possível notar nas Figuras 25a, 25c e 25e um gradual deslocamento do pico referente aos grupos carbonil ($1700 - 1745 \text{ cm}^{-1}$) com o aumento da

porcentagem de lignina. Segundo a literatura^{3,19,32}, grupos carbonil em poliuretanos podem ser classificadas em três grupos: i. grupos carbonil ligados a hidrogênio e organizados em domínios cristalinos (bandas de 1700-1709 cm^{-1}); ii. grupos amorfos de carbonil ligados a hidrogênio (bandas de 1714-1720 cm^{-1}); iii. grupos carbonil livres (bandas de 1731-1745 cm^{-1}). Portanto, este deslocamento indica que a presença de lignina pode induzir a mudança de um domínio cristalino ligado a hidrogênio nos poliuretanos puros, para um domínio amorfo ligado a hidrogênio e formação de grupos carbonil livres para os poliuretanos com lignina.

Assim como observado em espectros anteriores, a ausência da banda a 2260 cm^{-1} indica a reação completa de todos os grupos isocianatos em todas as amostras.

7.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As Figuras 26 e 27 trazem as curvas resultantes das análises termogravimétricas para os poliuretanos puros e adicionados de lignina respectivamente.

Em geral, a degradação térmica do poliuretano ocorre em duas ou três etapas, sendo as etapas de composição dos produtos decompostos dependente da estrutura do PU utilizado^{58,59}. A primeira etapa da decomposição é observada em torno de 270°C e é relacionada à decomposição térmica de ligações uretânicas instáveis¹⁹. A segunda etapa ocorre acima de 320°C, havendo nela uma perda de massa maior que na primeira. Isto relaciona-se aos segmentos *soft*⁵⁹. A terceira etapa é dada acima de 380°C e relaciona-se a estruturas remanescentes formadas após a segunda decomposição, ao diisocianato e anéis aromáticos da lignina^{10,60}.

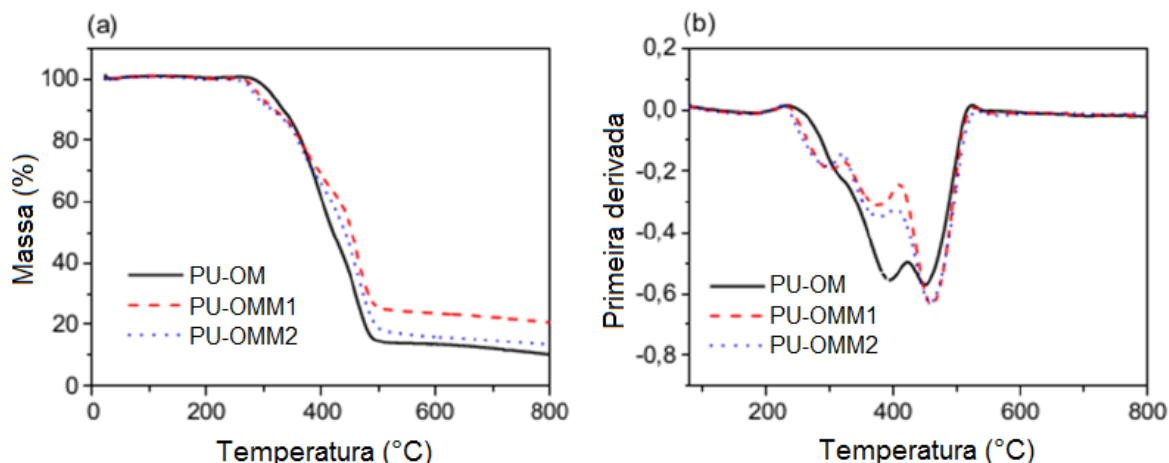


Figura 26: Curva (a) TGA e (b) Derivada para os poliuretanos puros.

Figura 26 apresenta as curvas de perda de massa e de primeira derivada para PU-OM, PU-OMM1, PU-OMM2. Os poliuretanos PU-OMM1 e PU-OMM2 mostram menor temperatura de degradação para a primeira etapa de decomposição, com picos máximos em 289°C e 294,2°C respectivamente. PU-OMM1 e PU-OMM2 apresentam elevada perda de massa comparados ao PU-OM (320°C). Isso pode ser justificado pela modificação do óleo de mamona ocasionar um aumento na densidade de grupos uretano ^{2,24,61}.

A segunda etapa de decomposição pode ser relacionada à cisão de cadeias no óleo de mamona (os segmentos *soft* dos poliuretanos), com os valores de PU-OM a 393,6°C, PU-OMM1 a 372,3°C, PU-OMM2 a 370,9°C. A terceira etapa da decomposição mostra picos DTG a 448,5°C para PU-OM, 457,1°C para PU-OMM1 e 459,4°C para PU-OMM2.

A Figura 27 mostra as curvas TGA e DTG para PU-OM/lignina, PU-OMM1/lignina e PU-OMM2/lignina. A presença de lignina diminuiu a temperatura de início da decomposição térmica para todas as composições. O início da degradação entre 250°C-290°C corresponde à decomposição de ligações uretânicas instáveis presentes em segmentos *hard* e à quebra de ligações éter instáveis presentes na lignina ^{58,59}.

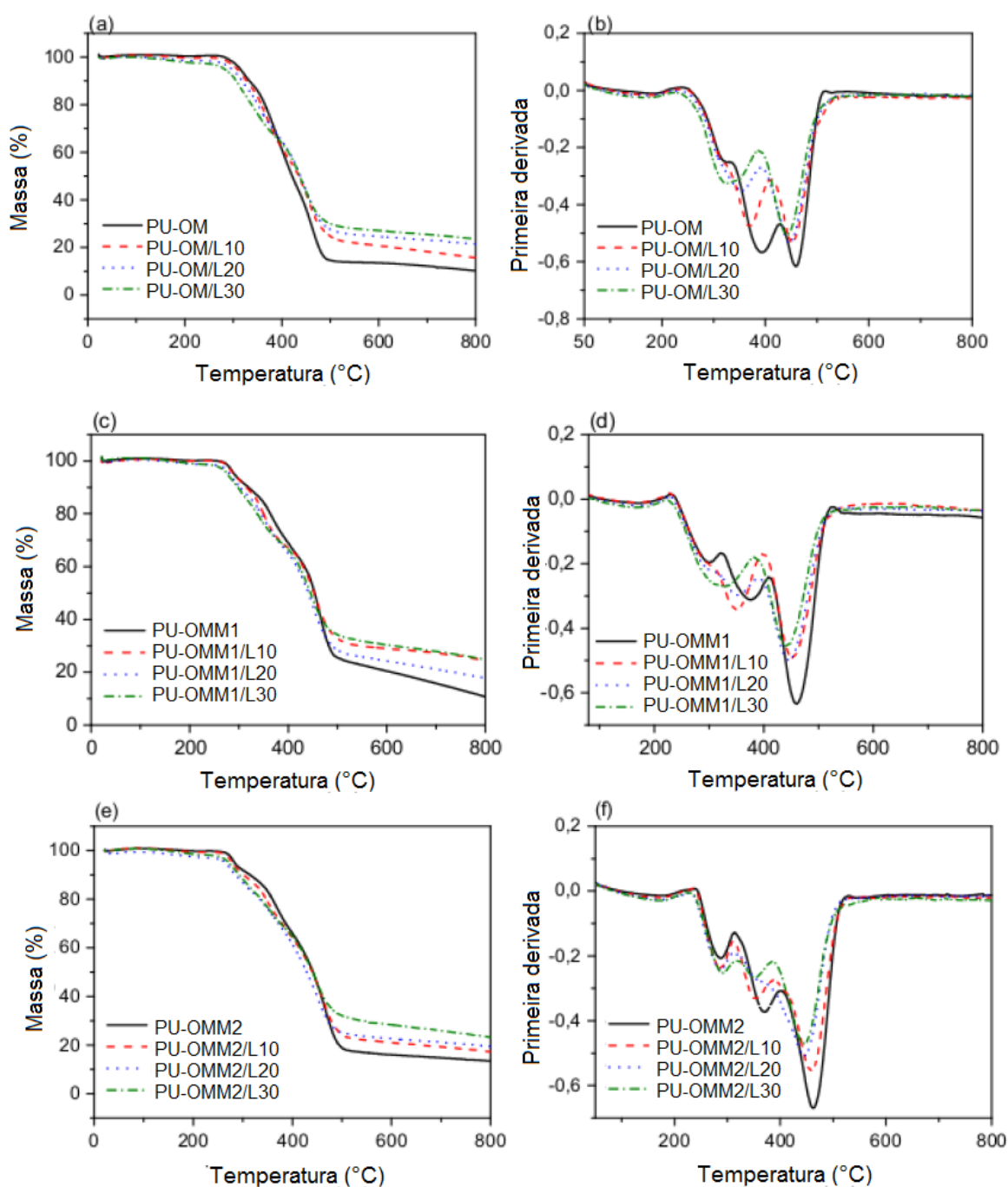


Figura 27: TGA (a,c,e) e DTG (b,d,f) para PU-OM/lignina, PU-OMM1/lignina e PU-OMM2/lignina.

Nas Figuras 27b e 27d as curvas derivadas de PU-OM/L20, PU-OM/L30 e PU-OMM1/L30 apresentam dois picos de decomposição. Os dois primeiros estágios (degradação de segmentos *soft* e *hard*) aproximaram-se e formam um só pico de maior largura e menor intensidade. Esses picos também deslocam-se para menores temperaturas, comparadas à segunda etapa de

decomposição dos poliuretanos sem adição de lignina (300°C-400°C). A incorporação de lignina não afetou significativamente o comportamento de degradação das amostras, porém, aumentou a formação de resíduos carbônicos, observado nas curvas TGA em valores de temperatura acima de 500°C. Nota-se também que a quantidade destes resíduos aumenta proporcionalmente à porcentagem de lignina adicionada ⁶².

7.1.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A evolução de $\tan \delta$ em função da temperatura é observada na Figura 28. Este comportamento pode ser atribuído à temperatura de transição vítrea (T_g). Uma ampla faixa de temperaturas para T_g pode ser obtida para poliuretanos, sendo os valores dependentes dos segmentos poliméricos (*hard* e *soft*), natureza e composição do polímero ^{10,32}.

A Figura 28a mostra a temperatura de transição vítrea para os poliuretanos derivados de óleo não modificado. Os valores de $\tan \delta$ deslocam-se para maiores temperaturas com o aumento da porcentagem de lignina adicionada à amostra.

PU-OM apresenta T_g a -0,76°C. Esta característica está principalmente relacionada aos segmentos *soft* do óleo de mamona. O aumento da concentração de lignina elevou a T_g a um valor máximo de 47,5°C para PU-OM/L30, fato relacionado à maior quantidade de segmentos *hard* presentes nesta composição. Observa-se uma dependência linear entre a porcentagem em massa da lignina e deslocamentos de valores de T_g . Nota-se também picos mais largos de $\tan \delta$ com o aumento da fração mássica de lignina. Este comportamento pode ser relacionado à maior distribuição de densidade de ligações cruzadas e consequente menor homogeneidade estrutural ³².

Assim como para PU-OM, as amostras PU-OMM1 e PU-OMM2 apresentaram aumento em valores de T_g com aumento da quantidade de lignina adicionada (Figuras 28b e 28c).

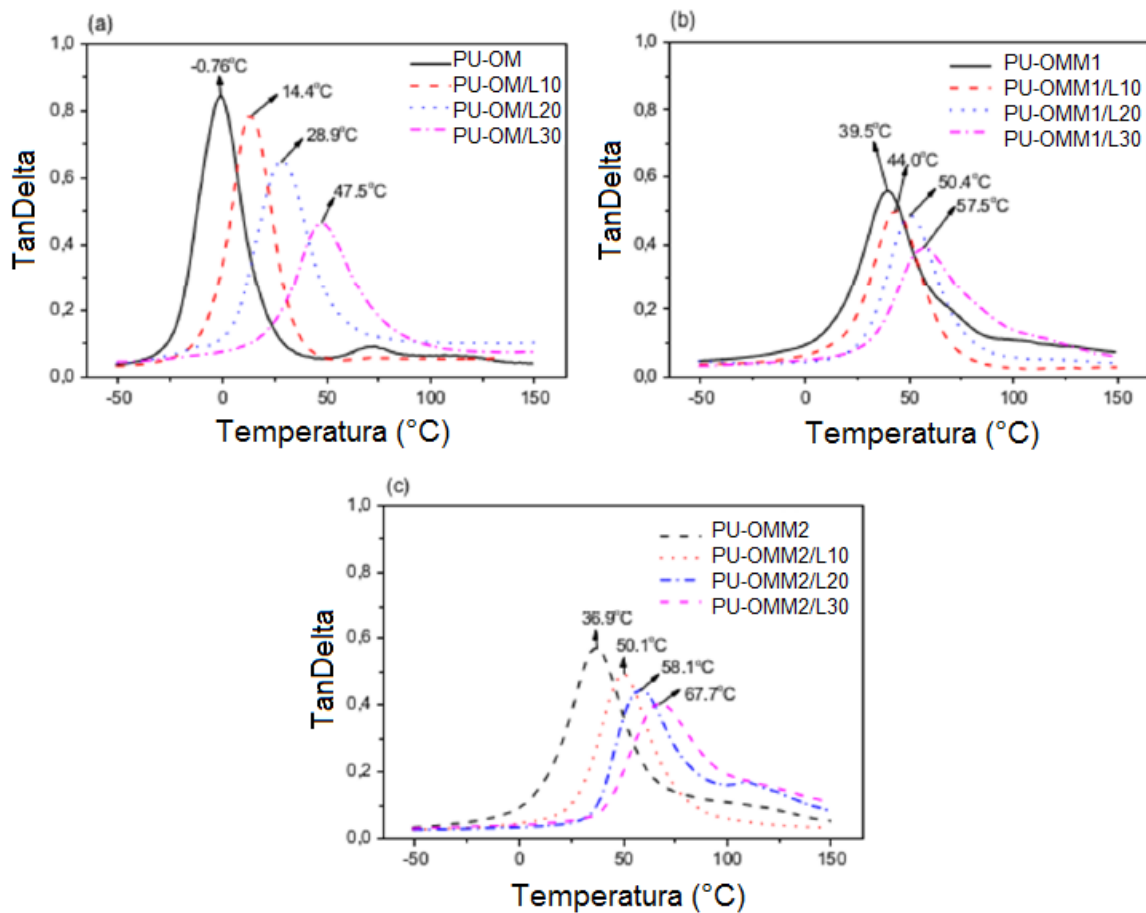


Figura 28: Evolução de $\tan \delta$ em função da temperatura para (a) PU-OM/lignina (b) PU-OMM1/lignina (c) PU-OMM2/lignina

Nota-se nas Figuras 28a, 28b e 28c que todos os poliuretanos contendo lignina mostram um único pico para $\tan \delta$, o que pode indicar a miscibilidade dos componentes do polioli.

A densidade de ligações cruzadas (ν) das estruturas pode ser obtida pelo módulo de armazenamento no plateau elástico⁶³. Quando submetido a tensões normais, pode-se calcular densidade de reticulação da amostra através Equação 1:

$$\nu = \frac{E'_R}{3RT} \quad (1)$$

Na qual R é a constante dos gases, E'_R é o módulo de armazenamento no plateau elástico e T a temperatura absoluta. Os valores para o módulo de armazenamento e densidade de reticulação calculados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Módulo de armazenamento no plateau elástico e densidade de reticulação calculados para as amostras poliméricas analisadas.

	PU-OM	PU-OM/L10	PU-OM/L20	PU-OM/L30
E'_R [MPa]	2,5	6,1	6,9	13,2
v [mol.m⁻³]	293	670	731	1360
	PU-OMM1	PU-OMM1/L10	PU-OMM1/L20	PU-OMM1/L30
E'_R [MPa]	3,2	13,4	19,1	22,4
v [mol.m⁻³]	331	1365	1919	2209
	PU-OMM2	PU-OMM2/L10	PU-OMM2/L20	PU-OMM2/L30
E'_R [MPa]	5,4	9,1	13,1	14,6
v [mol.m⁻³]	560	918	1288	1407

A modificação no óleo de mamona resultou em um aumento na densidade de reticulação de 293 mol/m³ em PU-OM para 560 mol/m³ para PU-OMM2. Nos poliuretanos adicionados de lignina, a densidade de reticulação mostra-se diretamente proporcional ao aumento da fração de lignina adicionada. No entanto, observa-se que PU-OMM1/lignina apresenta maior valor de reticulação que as amostras de PU-OMM2/lignina.

7.1.4. Propriedades mecânicas PU/Lignina

A Figura 30 apresenta os resultados referentes ao comportamento mecânico dos PUs puros e com adição de lignina.

Nas Figura 29a e 29c, nota-se que o aumento no índice de hidroxilas de OM para OMM1 e OMM2 aumentou a tensão de ruptura em tração e o módulo de Young para PU-OMM1 e PU-OMM2 em relação ao PU-OM. O comportamento mecânico do poliuretano é determinado principalmente pela densidade de ligações cruzadas oriundas da funcionalidade de seus reagentes e da estequiometria entre eles. O módulo de Young também é proporcional à densidade de ligações cruzadas do polímero analisado^{2,64}.

Nota-se na Figura 29d que o aumento do índice de hidroxila resulta numa diminuição da deformação elástica. Isto pode ser associado à maior quantidade de segmentos rígidos e densidade de ligações cruzadas do polímero. A análise das Figuras 29b e 29d permite observar a existência de deformação plásticas dos poliuretanos antes da ruptura.

A adição de lignina afetou o comportamento mecânico e aumentou a tensão de ruptura em tração (Figura 29a) e módulo de Young (Figura 29c) dos poliuretanos, sendo os valores máximos obtidos para PU-OMM2/L30, com tensão de ruptura de 23,50 MPa e módulo de Young de 2,00 GPa. Esse comportamento gerado pela adição de lignina pode ser atribuído a possibilidade da lignina agir como reforço por suas características estruturais (estrutura aromática) e mecânicas (módulo de Young entre 2,31 e 4,65 GPa), e também ao possível aumento da densidade de ligações cruzadas^{1,64}.

Assim, observa-se que as propriedades mecânicas dos poliuretanos adicionados de lignina assemelham-se às de poliuretanos derivados de petróleo, como adesivos de PU^{65,66} e PUs termofixos^{67,68}.

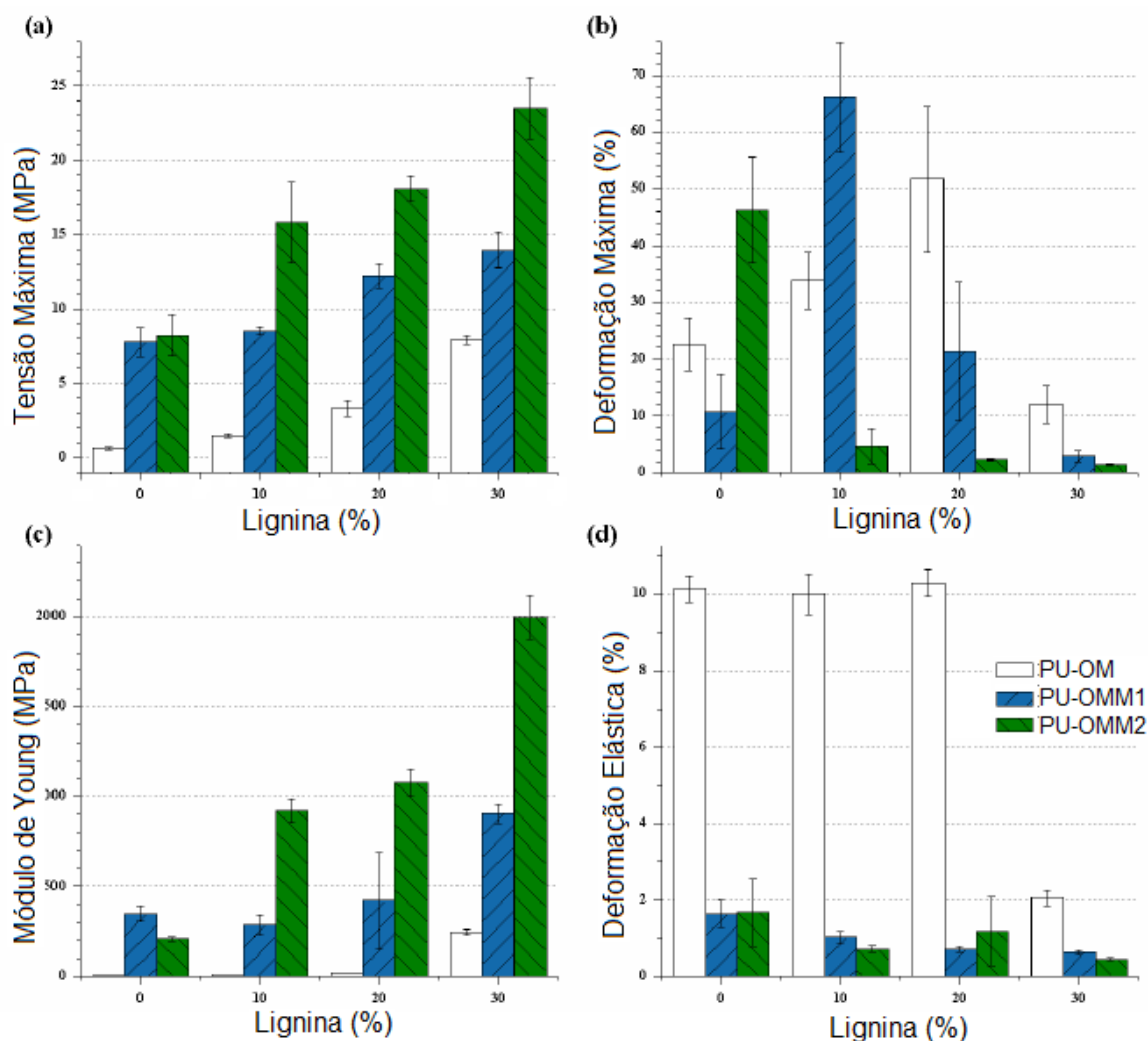


Figura 29: Resultados mecânicos de amostras com diferentes frações mássicas de lignina: (a) tensão de ruptura (b) deformação máxima (c) módulo de Young e (c) deformação elástica.

Dentre todas as amostras analisadas, a amostra PU-OMM2/L30 mostrou módulo de Young maior que o apresentado hoje na literatura^{3,69,70} para poliuretanos de fontes naturais. Observa-se também que, comparando amostras com a mesma porcentagem de lignina, as derivadas de PU-OMM2 apresentam maiores valores de módulo de Young e tensão de ruptura, além de terem apresentado maior estabilidade térmica, como observado nas análises de TGA e DMA. Assim, a composição PU-OMM2 (puro e com diferentes porcentagens de lignina) foi escolhida para análises com adição de reforços de fibra de polipropileno.

7.2. COMPÓSITOS PU-OMM2/Lignina/Fibra de Polipropileno

7.2.1. Análise Mecânica

Na análise das matrizes PU/lignina, observou-se que o aumento da concentração de hidroxila (PU-OMM2) e o aumento da fração mássica da lignina ocasionam o aumento de resistência mecânica e diminuição da deformação elástica e aumento da temperatura de transição vítrea. Assim, apresentando melhores propriedades, optou-se pela matriz PU-OMM2/lignina para confecção dos compósitos com adição de microfibras de polipropileno.

Para análise das propriedades mecânicas de compósitos formados segundo composições presentes na Tabela 6, ensaios de tração e impacto foram realizados.

É possível notar que reforços de fibras de polipropileno atuam na redução de propriedades mecânicas para todas as condições, tanto em esforços de tração quanto de impacto. Assim, observa-se a redução em valores de tensão de ruptura em tração (Figura 30a) e deformação na ruptura (Figura 30b) e resistência ao impacto (Figura 30c) com o aumento da porcentagem mássica de fibras de polipropileno adicionada ao compósito.

Este comportamento mostra-se contrário a resultados presentes na literatura^{53,71}, nos quais a adição de diferentes fibras à matrizes de poliuretanos bio-renováveis demonstra melhora nas propriedades mecânicas das mesmas. Com isso, para melhor entendimento da interação entre matriz e reforço, análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na seção de fratura dos corpos de prova pós-impacto.

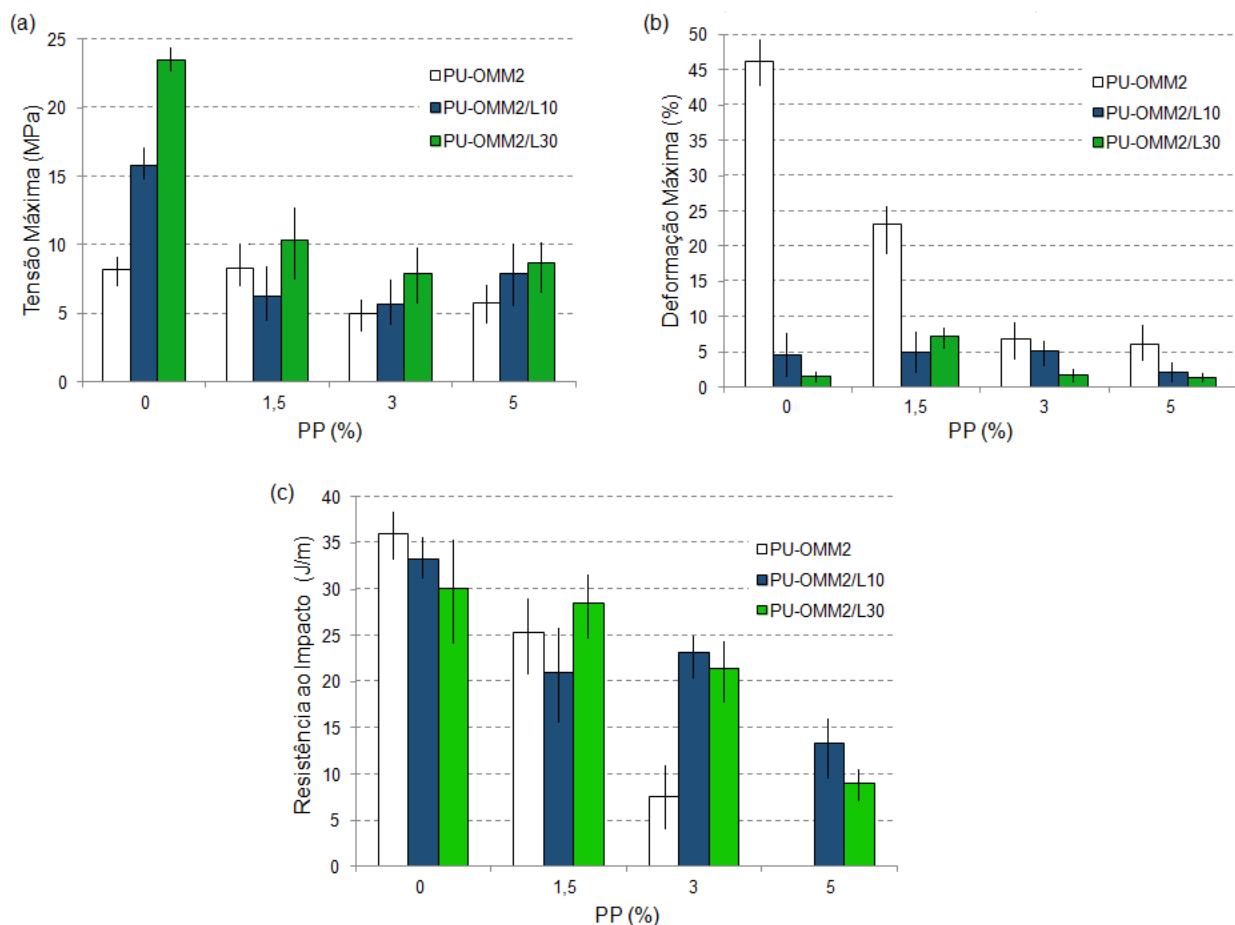


Figura 30: Resultados de ensaios mecânicos para os compósitos (a) Tração - tensão máxima (MPa) (b) Tração - deformação máxima (%) (c) Impacto - resistência ao impacto (J/m)

7.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 31, 32 e 33 trazem respectivamente imagens de MEV para amostras de PU-OMM2, PU-OMM2/L10 e PU-OMM2/L30 adicionadas de polipropileno.

Na Figura 31, observa-se que o compósito com 1,5% de reforço apresenta ainda topografia típica de fraturas dúcteis (seta branca), com pequena porção com características de fratura frágil (seta verde). É possível observar ainda a presença de defeitos (seta vermelha)^{67,72}. Para maiores valores de reforço, observa-se apenas fratura de característica frágil juntamente à presença de defeitos e vazios. Na Figura 32, observa-se semelhante comportamento para

as amostras com 10% de lignina. Inicialmente, com baixa concentração de reforços, há fratura dúctil juntamente à frágil, e com o aumento da concentração de polipropileno, ocorre a dominância da fatura tipo frágil e defeitos são observáveis na superfície de fratura do material.

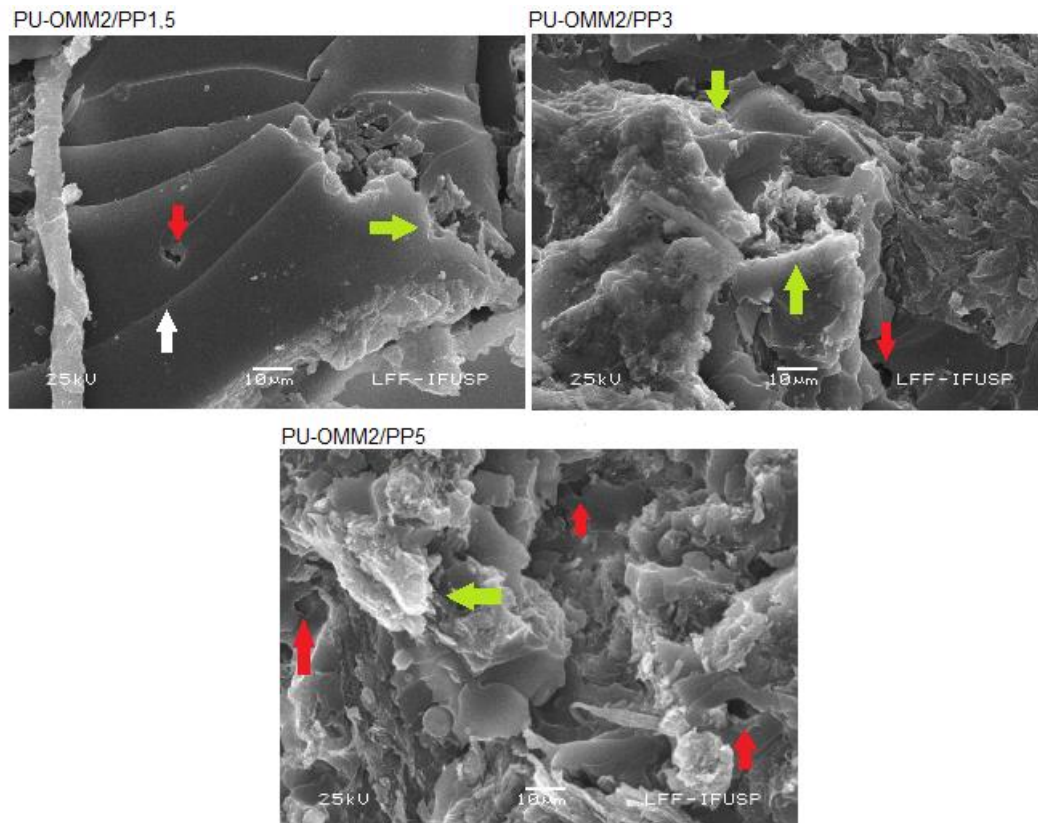


Figura 31: Imagens de MEV para PU-OMM2/PP

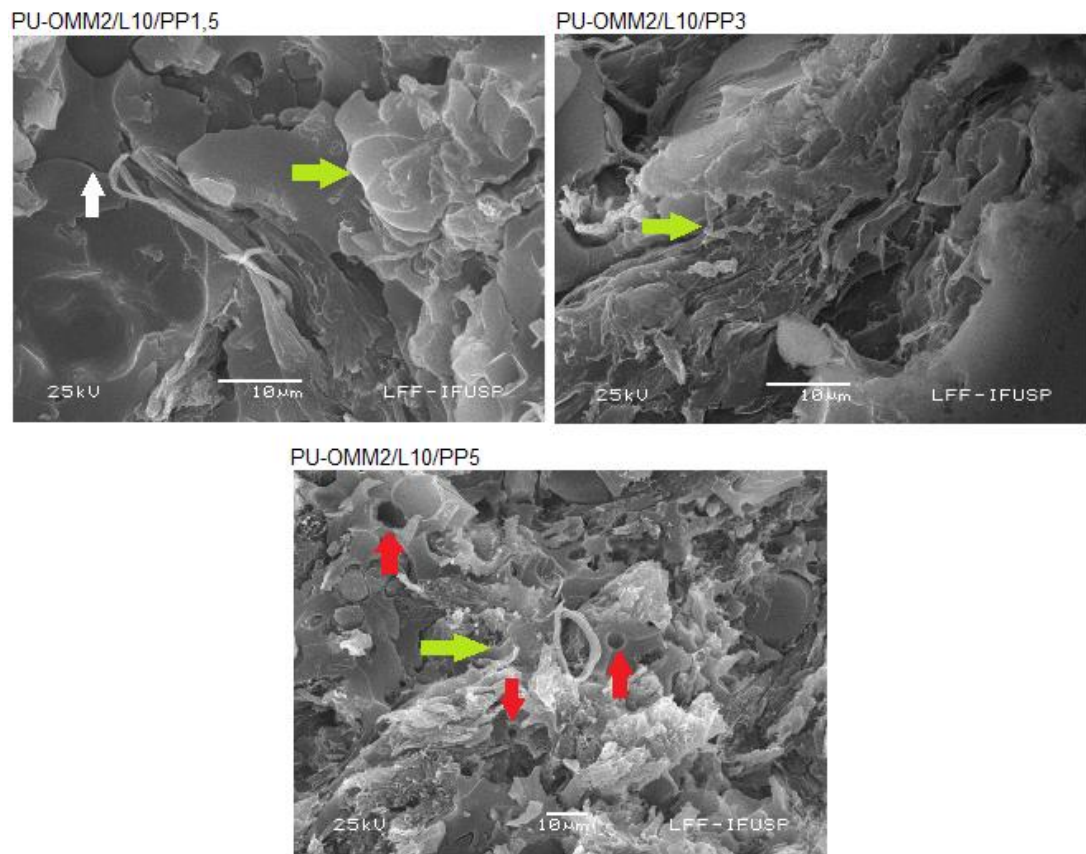


Figura 32: Imagens MEV para PU-OMM2/L10/PP

Na Figura 33, em compósitos cuja matriz apresenta maior quantidade de lignina, o comportamento para baixas concentrações de reforço já apresenta características de fratura frágil. E, com o aumento da concentração de fibras, defeitos e vazios são notados na superfície de fratura do material

Como analisado para matrizes sem polipropileno, a adição de lignina afeta o comportamento mecânico, aumentando a tensão de ruptura dos poliuretanos. Sendo esse comportamento atribuído a possibilidade da lignina agir como reforço por suas características estruturais e mecânicas, e também ao possível aumento da densidade de ligações cruzadas. Essas características também atuam na redução da resistência ao impacto, pois a maior densidade de ligações cruzadas resulta na mudança de comportamento de um material de dúctil para frágil.

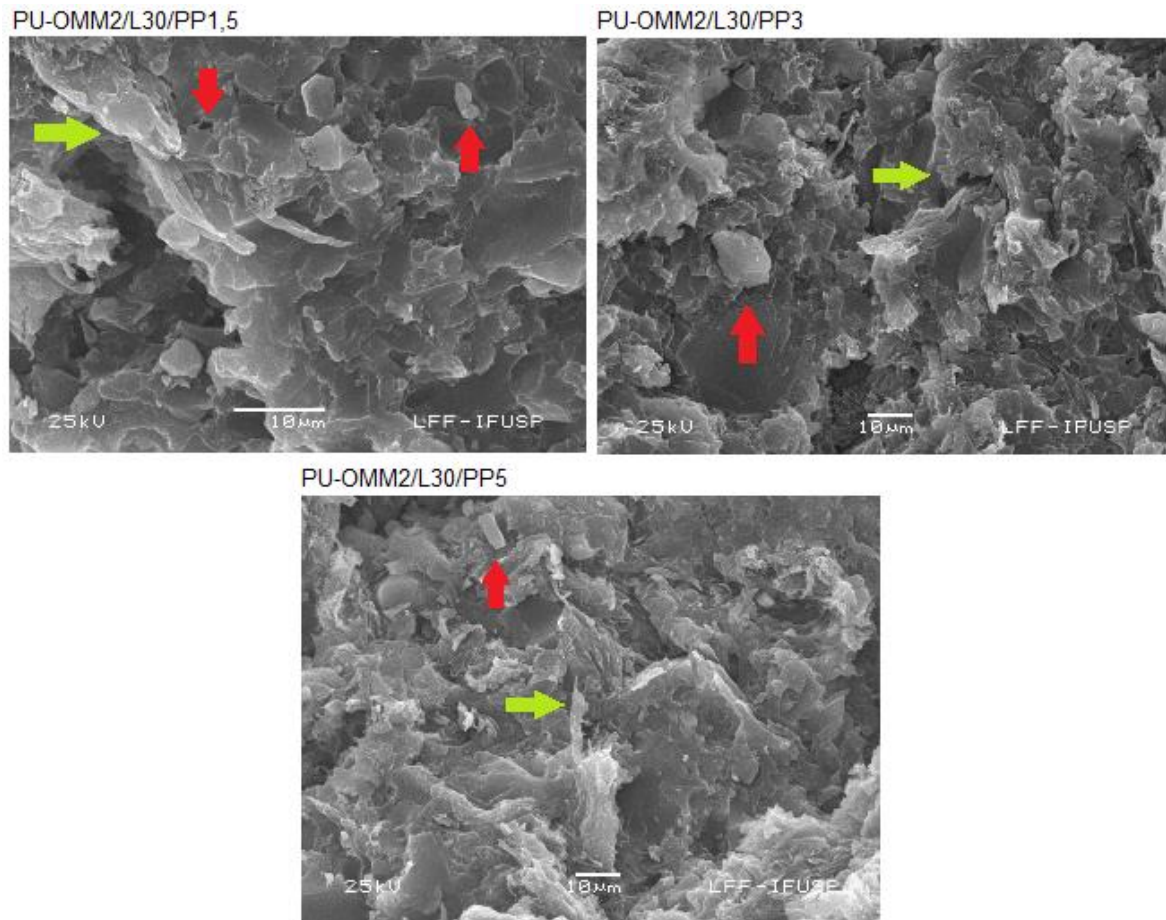


Figura 33: Imagens MEV para PU-OMM2/L30/PP

A redução de propriedades com a adição das fibras, no entanto, pode ser atribuída a ausência de interação forte entre matriz e reforço. Não houve aplicação de nenhum tratamento superficial nas fibras, o que geralmente é realizado para o aumento da interação fibra/matriz⁷³. A baixa adesão entre matriz e reforço resulta na ineficaz transferência de esforços aplicados ao corpo. Assim, a interface matriz/reforço torna-se uma região mais propensa à falhas e propagação de trincas. Com isso, maiores densidades de fibras levam à maior concentração de pontos de falhas e, conseqüentemente, inferiores resultados mecânicos.

9. CONCLUSÕES

Matrizes baseadas em fontes renováveis (lignina Kraft, óleo de mamona e óleo de mamona modificado) foram preparadas. Os resultados indicam mudanças significativas nas propriedades dos polímeros quando alteradas os materiais usados na síntese. O aumento da concentração de hidroxila e o aumento da fração mássica da lignina ocasionam o aumento de resistência mecânica e diminuição da deformação elástica. A introdução da lignina também levou ao aumento da temperatura de transição vítrea de $-0,76^{\circ}\text{C}$ para $67,7^{\circ}\text{C}$ para PU-OMM2/L30. Observa-se portanto que a combinação de lignina e maior conteúdo de hidroxilas leva ao aumento da densidade de reticulação e consequente maior resistência mecânica destes materiais. Os resultados obtidos mostram a viabilidade do desenvolvimento de poliuretanos baseados em polióis originados de fontes renováveis.

Com relação ao compósito, no entanto, os resultados demonstram a necessidade de maiores estudos relativos à interação entre as fibras e a matriz modificada. A otimização da adesão entre partes é necessária para tornar possível o desenvolvimento de materiais de base renovável com ainda melhores propriedades mecânicas.

10. TRABALHOS FUTUROS

Para projetos futuros, sugere-se o estudo de métodos para melhora de adesão entre matrizes de PU/lignina e fibras de polipropileno, visando assim à obtenção de compósitos cujas propriedades possam ser efetivamente notadas, não existindo possibilidade de falhas adesivas e prejuízo ao funcionamento dos mesmos.

Além disso, seria de grande valor a verificação das propriedades de compósitos confeccionados com matriz PU/lignina variando-se configurações estruturais e de reforço, como a variação na fração volumétrica, tipo e material de fibras utilizadas. Com isso, estruturas com propriedades ainda mais otimizadas em relação aos compósitos gerados com polímeros de base não renovável poderiam ser desenvolvidas.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CINELLI P.; ANGUILLES I.; LAZZERI A.; **Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin**. Eur Polym J. 49, p.1174–1184, 2013.
2. IONESCU M.; **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane**. iSmithers Rapra Publishing p. 62, 2008.
3. ZHANG C.; WU H.; KESSLER MRK.; **High bio-content polyurethane composites with urethane modified lignin as filler**. Polym 69: p.52–57, 2015
4. MUTLU H.; MEIER MAR.; **Castor oil as a renewable resource for the chemical industry**. Eur J Lipid Sci Technol. 112: p.10–30, 2010.
5. MAHMOOD N.; YUAN Z.; SCHMIDT J.; XU C.; **Preparation of bio-based rigid polyurethane foam using hydrolytically depolymerized Kraft lignin via direct replacement or oxypropylation**. Eur Polym J. 68; p.1–9, 2015.
6. MOSIEWICKI MA.; ARANGUREN MI.; **A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors**. In Eur Polym J. 49, p. 1243-1256, 2013.
7. RAMIRES EC.; DE OLIVEIRA F.; FROLLINI E.; **Composites based on renewable materials: Polyurethane-type matrices from forest byproduct/vegetable oil and reinforced with lignocellulosic fibers**. J Appl Polym Sci. 129, 2224-2233, 2013.
8. AUNG MM.; YAAKOB Z.; KAMARUDIN S.; ABDULLAH LC.; **Synthesis and characterization of Jatropha (Jatropha curcas L.) oil-based polyurethane wood adhesive**. Crops Prod. Elsevier B.V 60, p.177-185. 2014.
9. TREVINO AS.; TRUMBO DL.; **Acetoacetylated castor oil in coatings applications**. In Prog Org Coatings 44, p.49-54, 2002.
10. BERNARDINI J.; CINELLI P.; ANGUILLES I.; COLTELLI MB.; LAZZERI A.; **Flexible polyurethane foams green production employing lignin or oxypropylated lignin**. Eur Polym J. 64 , p.147-156, 2015.
11. LI Y.; RAGASKAS AJ.; **Kraft Lignin-Based Rigid Polyurethane Foam**. J Wood Chem Technol 32, p.210-224, 2012.
12. WANG HJ.; RONG MZ.; ZHANG MQ.; HU J.; CHEN HW.; CZIGANY T.; **Biodegradable foam plastics based on castor oil**. Biomacromolecules 9, p.615-623, 2008.
13. CATETO CA.; BARREIRO MF.; **Rodrigues AE, Belgacem MN. Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams**. In Ind Eng Chem Res. 48, p. 2583-2589, 2009.

14. CATETO CA.; BARREIRO MF.; RODRIGUES AE.; **Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR.** Ind Crops Prod 27, p.168-174, 2008.
15. NADA A.; YOUSEF M. A.; SHAFFEI K. A.; SALAH A. M.; **Infrared spectroscopy of some treated lignins.** Polym Degrad Stab. 62, p. 157-163, 1998.
16. AYOUB A.; VENDITTI RA.; JAMEEL H.; CHANG HM.; **Effect of irradiation on the composition and thermal properties of softwood kraft lignin and styrene grafted lignin.** J Appl Polym Sci. 131, p.1-10, 2014.
17. ABE A.; DUSEK K.; KOBAYASHI S.; **Biopolymers: Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites.** Vol. 53, Advances in Polymer Science. Springer; p. 1689-1699. 2013.
18. HENRY N.; HARPER D.; DADMUN M.; **Optimizing noncovalent interactions between lignin and synthetic polymers to develop effective compatibilizers.** Macromol Chem Phys. 213, p. 1196-1205, 2012.
19. LUO X.; MOHANTY A.; MISRA M.; **Lignin as a reactive reinforcing filler for water-blown rigid biofoam composites from soy oil-based polyurethane.** Ind Crops Prod. Elsevier B.V. 47, p.13-19, 2013.
20. BROWN TE.; LEMAY EH, BURSTEN BE.; MURPHY C.; WOODWARD P.; **Chemistry the Central Science** 12th edition. Glenview: Pearson Prentice Hall, p.1195, 2011.
21. JUNIOR SVC.; **Ciência dos polímeros**, 2º edição, Altiliber; p.275. 2006.
22. SHACKELFORD JF.; **Ciência dos materiais**, 6º edição, Pearson, p.560. 2008.
23. Vilar W.; **poliuretanos.com.br** . Available from: www.poliuretanos.com.br
24. Randall D, Lee S. **The polyurethanes book.** Wiley. p.477. 2002.
25. VILANI C.; ROMANI EC.; LARRUDE DG.; BARBOSA GM.; FREIRE FL.; **Direct transfer of graphene films for polyurethane substrate.** Appl Surf Sci. Elsevier B.V. 356, p.1300-1305, 2015.
26. VILAR W.; Química e Tecnologia dos Poliuretanos, 3º edição. Vilar Consultoria, 2005.
27. FLORY.; **Principles of polymer chemistry.** Vol. 23, Polymer, p.159, 1982.
28. COWIE JMG.; ARRIGHI V.; **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials.** In Polym Chem Phys Mod Mater, 463, 2007.
29. SPERLING LH.; **Introduction to Physical Polymer Science** Vol. 78, Journal of Chemical Education, p;866, 2006.
30. THE CS. 7. **A Study of Slabstock Flexible Polyurethane Foams Based on Varied Toluene Diisocyanate Isomer Ratios 7.1**, p.127-145, 2002.

31. DAS S.; PANDEY P.; MOHANTY S.; NAYAK SK.; **Influence of NCO/OH and transesterified castor oil on the structure and properties of polyurethane: Synthesis and characterization.** Mater Express 5, p.377-389, 2015.
32. OLIVEIRA F.; RAMIRES EC.; FROLLINI E.; BELGACEM MN.; **Lignopolyurethanic materials based on oxypropylated sodium lignosulfonate and castor oil blends.** Crops Prod. 72, p.77-86, 2015.
33. HU J.; XIAO R.; SHEN D.; ZHANG H.; **Structural analysis of lignin residue from black liquor and its thermal performance in thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy.** Bioresour Technol 128, p. 633-639, 2013.
34. XIE X.; GOODELL B.; ZHANG D.; NAGLE DC.; QIAN Y.; PETERSON ML.; **Characterization of carbons derived from cellulose and lignin and their oxidative behavior.** Bioresour Technol 100, p.1797-1802, 2009.
35. LEWIS NG.; YAMAMOTO E.; **Lignin: occurrence, biogenesis and biodegradation.** Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol 41, p.455-496, 1990.
36. RAMIRES EC.; MEGIATTO JD.; GARDRAT C.; CASTELLAN A.; FROLLINI E.; **Valorization of an industrial organosolv-sugarcane bagasse lignin: Characterization and use as a matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers.** Biotechnol Bioeng 107, p.612-621, 2010.
37. HU THOMAS Q.; **Lignin Chemical Modification, properties and usage;** p.1-291, 2002.
38. CHAKAR FS.; RAGAUSKAS AJ.; **Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry.** Ind Crops Prod 20, p.131-141, 2004.
39. GAY D.; HOA S. V.; TSAI SW.; **Composite materials and applications.** p. 523, 2003.
40. DANIEL I.; ISHAII O.; **Engineering Mechanics of Composite Materials.** New York: Oxford University Press, 1994.
41. CALLISTER Jr. WD. **Materials Science and Engineering.** Second. John Wiley & Sons, Inc; 2007.
42. FERNANDES EM.; PIRES RA.; MANO JF.; REIS RL.; **Bionanocomposites from lignocellulosic resources: Properties, applications and future trends for their use in the biomedical field.** Prog Polym Sci 38, p.1415-1441, 2013.
43. NETO FL.; PARDINI LC.; **Compósitos Estruturais.** Primeira. São Paulo: Blucher; 2006.
44. POSSART W.; **Adhesion: Current research and applications.** Weinheim 1, p. 179, 2006.

45. SELLERS T.; PIZZI A.; MITTAL K. **Handbook of Adhesion Technology**. p.1-8, 2011.
46. PACKHAM DE.; **Handbook of Adhesion**: Second Edition. Second. Vol. 1. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd., p. 1-638, 2005.
47. DULINSKA-MOLAK I.; LEKKA M.; KURZYDLOWSKI KJ.; **Surface properties of polyurethane composites for biomedical applications**. Appl Surf Sci 270, p. 553-560, 2013.
48. SILVA R V.; SPINELLI D.; BOSE FILHO WW.; CLARO NETO S.; CHIERICE GO.; TARPANI JR.; **Fracture toughness of natural fibers/castor oil polyurethane composites**. Compos Sci Technol 66. p. 1328-1335, 2006.
49. BLEDZKI AK.; GASSAN J.; **Composites reinforced with cellulose based fibres**. Prog Polym Sci 24, p. 221-274, 1999.
50. TRESSAUD A.; DURAND E.; LABRUGERE C.; KHARITONOV A. P.; KHARITONOVA LN.; **Modification of surface properties of carbon-based and polymeric materials through fluorination routes**. Fundamental research to industrial applications. J Fluor Chem 128, p. 378-391, 2007.
51. HATAKEYAMA T.; MATSUMOTO Y.; ASANO Y.; HATAKEYAMA H.; **Glass transition of rigid polyurethane foams derived from sodium lignosulfonate mixed with diethylene, triethylene and polyethylene glycols**. Thermochim Acta 416, p. 29-33, 2004.
52. LI H.; SILVASANKARAPILLAI G.; MCDONALD AG.; **Highly biobased thermally-stimulated shape memory copolymeric elastomers derived from lignin and glycerol-adipic acid based hyperbranched prepolymer**. Ind Crops Prod. 67, p. 143-154, 2015.
53. JASO V.; MILIC J.; DIVJAKOVIC V.; PETROVIC ZS.; **Novel elastomeric polyurethane fibers modified with polypropylene microfibers**. Eur Polym J 12, p. 3947-3955, 2013.
54. TSEBRENKO M.; REZANOVA V.; TSEBRENKO I.; **Polypropylene microfibers with a filler in the nanostate**. Chem Technol; 4; 2010.
55. WEI Q.; MATHER RR.; FOTHERINGHAM AF.; YANG RD.; **Observation of wetting behavior of polypropylene microfibers by environmental scanning electron microscope**. J Aerosol Sci.; 33, p. 1589-1593, 2002.
56. GURUNATHAN T.; MOHANTY S.; NAYAK SK.; **Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization**. Prog Org Coatings, 80; p. 39-48, 2015.
57. CASAS A.; ALONSO MV.; OLIET M.; ROJO E.; RODRIGUES F.; **FTIR analysis of lignin regenerated from Pinus radiata and Eucalyptus globulus woods dissolved in imidazolium-based ionic liquids**. J Chem Technol Biotechnol, 87; p. 472-480, 2012.

58. CORCUERA MA.; RUEDA L.; FERNANDEZ D'ARLAS B.; ARBELAIZ A.; MARIETA C.; MONDRAGON I.; **Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil.** Polym Degrad Stab., 95, p.2175-2184, 2010.
59. CHATTOPADHYAY DK.; WEBSTER DC; **Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes.** Prog Polym Sci.; 34, p.1068-133, 2009.
60. D'SOUZA J.; CARMARGO R.; YAN N.; **Polyurethane foams made from liquefied bark-based polyols.** J Appl Polym Sci.; 131, p. 1-10, 2014.
61. JHON YK.; CHEONG IW.; KIM JH.; **Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions.** Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.; 179, p. 71-78, 2001.
62. ZHANG M.; PAN H.; ZHANG L.; HU L.; ZHOU Y.; **Study of the mechanical, thermal properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams prepared from modified castor-oil-based polyols.** In Ind Crops Prod. ; 59, p. 135-143, 2014.
63. KANG SM.; LEE SJ.; KIM BK.; **Shape memory polyurethane foams.** In Express Polym Lett., p. 63-69, 2012.
64. DURVAL A.; LAWOKO M.; **A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials.** React Funct Polym. Elsevier B.V.; 85, p. 78-96, 2014.
65. CLAUSS S.; GABRIEL J.; KARBACH A.; MATNER M.; NIEMZ P.; **Influence of the adhesive formulation on the mechanical properties and bonding performance of polyurethane prepolymers.** Holzforschung, 65, p.835-844, 2011.
66. BANEA MD.; SILVA LFM; CARBAS RJC; CAMPILHO RDSG.; **Mechanical and thermal characterization of a structural polyurethane adhesive modified with thermally expandable particles.** International Journal of Adhesion and Adhesives. Int J Adhes Adhes; 54, p. 191-199, 2014.
67. C. PRISACARIU.; **Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects.** Springer Sci Bus Media, 2011.
68. WANG HH.; MOU J.; NI YH.; FEI GQ.; SI CL.; ZOU J.; **Phase behavior, interaction and properties of acetic acid lignin-containing polyurethane films coupled with aminopropyltriethoxy silane.** Express Polym Lett.; 7; p. 443-455, 2013.
69. LEE A.; DENG Y.; **Green Polyurethane from Lignin and Soybean Oil through Nonisocyanate Reactions.** Eur Polym J.; 63; p.67-73, 2014.
70. MADHUKAR BS.; GOWDA DGB.; ANNADURAI V.; SOMASHEKARR R.; SIDDARAMAIAH; **Phase behaviors of PU/SPI green composites using SAXS profiles.** Adv Polym Technol., 35, 2016.

71. LATERE DWAN'ISA JP.; MOHANTY AK.; MISRA M.; DRZAL LT.; KAZEMIZADEH M.; **Biobased polyurethane and its composite with glass fiber.** J Mater Sci.; 39, p.2081-2087, 2004.
72. NAIR MNR.; SUKUMAR P.; JAYASHREE V.; NAIR MRG.; **Mechanical properties and fractography of block copolymers based on NR and MDI-based polyurethanes.** Polym Bull.; 65; p. 83-96, 2010.
73. KARGER-KOCSIS J.; **Polypropylene: An A-Z.** 2nd ed. Vol. 1, PhD Proposal. Kaiserslautern: Springer-Science + Business Media, B.V., p. 966. 1999.