

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**ANA CAROLINA VIDAL**

**BIOCOMPÓSITO PARA USO EM PALMILHAS:  
PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO**

**VOLTA REDONDA**

**2014**

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**BIOCOMPÓSITO PARA USO EM PALMILHAS:  
PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação da prof<sup>a</sup>. Dra. Daniella Regina Mulinari, na área de processamento e caracterização de materiais, linha de pesquisa de materiais poliméricos.

Orientada:

Ana Carolina Vidal

Orientadora:

Profa.Dra. Daniella Regina Mulinari

**VOLTA REDONDA**

**2014**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tação Wagner - CRB 7/RJ 4316

V648b Vidal, Ana Carolina.

Biocompósito para uso em palmilhas: processamento e caracterização. / Ana Carolina Vidal. - Volta Redonda: UniFOA, 2014.

70 p. : Il

Orientador(a): Daniella Regina Mulinari

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado em Materiais, 2014.

1. Materiais compósitos - dissertação.
2. Compósitos em palmilhas.
3. Poliuretano. I. Mulinari, Daniella Regina. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

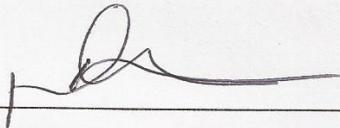
**Aluno: Ana Carolina Vidal**

**BIOCOMPÓSITO PARA USO EM PALMILHAS: PROCESSAMENTO E  
CARACTERIZAÇÃO**

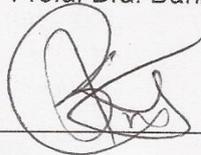
Orientador:

Profa. Dra. Daniella Regina Mulinari

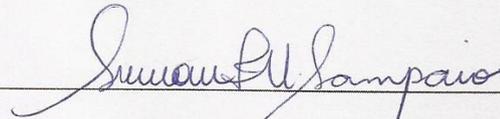
Banca Examinadora



Profa. Dra. Daniella Regina Mulinari



Profa. Dra. Sinara Borborema Gabriel



Profa. Dra. Simone de Fátima Medeiros

*A persistência é o caminho do êxito*

*Charles Chaplin*

***A persistência é o caminho do êxito***

***Charles Chaplin***

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus em primeiro lugar, por toda energia que me deu pra seguir em frente, por sua luz que me conduziu e por colocar pessoas tão especiais em meu caminho.

Apesar dos defeitos que o ser humano apresenta, tive a oportunidade de conviver com pessoas maravilhosas que me guiaram, aconselharam e me mostraram caminhos e um mundo de oportunidades.

Essa foi a Profa. Dra Daniella Mulinari, que através do seu carinho e compreensão, me ajudou em tudo.

Agradeço aos meus pais Carlos Magno Vidal e Janete de Fátima Vidal, pelo apoio, amor e acreditação sempre dispensados a mim.

Ao meu amor e companheiro de vida Érico Lourenço Brandão, por sempre estar presente em todas as horas.

Aos meus irmãos Thiago França, Marcela Vidal e Laura Vidal por permitir que eu participasse de suas vidas e que me proporcionam tanta alegria.

Aos colaboradores técnicos Francisco Paiva, Luciano e Dirceu.

Ao professor Dr. Sérgio Montoro, pela ajuda nos ensaios de porosimetria, termogravimetria e densidade.

Aos colegas e professores do MEMAT, sempre empenhados e dispostos a ajudar.

VIDAL, A. C., **BIOCOMPÓSITO PARA USO EM PALMILHAS: PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO**. 2014. 70f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um compósito de poliuretano (PU) derivado do óleo de mamona reforçado com fibras da palmeira para aplicação em palmilhas. Os compósitos foram obtidos pela mistura em massa, do poliol com o pré-polímero (diisocianato). A expansão do poliuretano à base de óleo de mamona foi realizada pela mistura, conforme a relação estequiométrica de 1:0,7 em massa, de poliol e diisocianato, respectivamente. O mesmo procedimento foi repetido, mas sem o reforço (fibras) para avaliar o efeito das fibras como reforço no PU, além disso, foi ensaiado o material comercial, também utilizado para aplicação em palmilhas, obtido através de uma compra no site do fornecedor. Após a cura, o material compósito foi removido do molde, assim como, o PU puro. Foram realizadas as análises mecânicas e morfológicas, termogravimétricas (TGA), porosimetria de mercúrio e densidade. Os resultados mostraram que o compósito é um excelente material para aplicação em palmilhas. As análises revelaram que apesar do compósito apresentar menor resistência à flexão e maior densidade quando comparado ao material comercial, o material proposto apresentou uma maior absorção de impacto quando comparado aos outros materiais, visto que essa característica é muito importante para o tipo de aplicação. Nos ensaios de porosimetria e na análise morfológica foi possível observar que o compósito apresentou poros abertos e interconectados em suas microestruturas, com um aumento no número de células e diminuição de seu diâmetro quando comparadas ao poliuretano puro, mostrando que a fibra beneficiou o material. O compósito, também apresentou maior estabilidade térmica quando comparado ao material comercial.

Palavras-chave: compósito; poliuretano; palmilha; fibra de palmeira.

VIDAL, A. C., **BIOCOMPOSITE FOR USE IN INSOLES: PROCESSING AND CHARACTERIZATION**. 2014. 70f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

### **ABSTRACT**

In this work was developed a composite of polyurethane (PU) derived from castor oil reinforced with palm fiber for use in insoles. Composites were obtained by mixing mass of the polyol with the prepolymer (diisocyanate). The expansion of the polyurethane derived from castor oil was made by mixing, according to the stoichiometric ratio of 1: 0.7 by weight of polyol and diisocyanate, respectively. The same procedure was repeated, but without the reinforcement (fibers) in order to evaluate the fiber's effect as reinforcement on PU, furthermore, was tested the commercial material, also used in insoles, obtained through a purchase on the supplier website. After curing, the material was removed from the mold, as like the pure PU. The mechanical and morphological analysis, thermogravimetric analysis (TGA), mercury porosimetry, and density were performed. Results revealed that the composite is an excellent material to use in insoles. The analysis showed that despite of the composite presented lower flexural strength and higher density when compared to the commercial one, the proposed material presented a higher impact absorption when compared to others, since that characteristic is very important on this kind of application. On porosimetry tests and morphological analysis it was possible to observe the composite presented interconnected and opened pores in its microstructure, with an increase on the number of cells and decrease of its diameter when compared to pure PU, showing that the fiber improved the material. The composite also had higher thermal stability compared to the commercial one.

Keywords: composite; polyurethane; insole; palm fiber.

## LISTA DE SIGLAS

EVA	Etileno Acetato de Vinila
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MMII	Membros Inferiores
MMSS	Membros Superiores
ONU	Organização das Nações Unidas
PU	Poliuretano
PVC	Cloreto de Polivinila
SBR	Borracha Sintética
TR	Borracha Termoplástica
TPU	Poliuretano Termoplástico

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Arcos plantares (MYBESTCHALLENGE, 2013).....	16
Figura 2.2. Estabilização do pé com o uso da palmilha (CALCADODESPORTIVO, 2014).....	18
Figura 2.3. Palmilha termo moldável, esportiva futebol (PODALY, 2014).....	19
Figura 2.4. Reação química de um poliuretano (VILAR, 2006).....	22
Figura 2.5. Glicerídeos do óleo de mamona (VILAR, 2006).....	23
Figura 2.6. Sementes da mamoeira (CAVALCANTE, 2005).....	24
Figura 2.7. Palmeira real australiana (BUILDFUN, 2014).....	26
Figura 2.8. Resíduos, estipes (A); bainhas externas e internas (B) e segmento foliar (C) da <i>Archontophoenix alexandrae</i> , descartados no campo (ADENESKY FILHO, 2007).....	27
Figura 2.9. Designação dos parâmetros no ensaio de tração (CANEVAROLO, 2004).....	28
Figura 2.10. Diferentes tipos de poros em um sólido à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola (LOPES, 2006).....	32
Figura 3.1. Fibras trituradas e peneiradas.....	36
Figura 3.2. Processo de moldagem por compressão utilizado para obtenção do compósito.....	37
Figura 3.3. Máquina PANTEC para ensaio de impacto Izod.....	39
Figura 4.1. Material comercial e o compósito.....	41
Figura 4.2. Resistência ao impacto dos materiais.....	43
Figura 4.3. Massa específica dos materiais.....	44
Figura 4.4. MEV do material comercializado ampliado 50X, 100X, 180X, 500X, 800X e 1000X.....	45
Figura 4.5. MEV do PU puro ampliado 50X, 100X, 180X, 300X, 500X e 1000X.....	46

Figura 4.6. MEV do material proposto (compósito) ampliado 50X, 100X, 200X, 300X, 500X e 1500X.....	47
Figura 4.7. MEV da fibra ampliada 50X, 100X, 200X, 300X, 500X e 1000X.....	48
Figura 4.8. Derivada das curvas cumulativa(dV/dP) x diâmetro dos poros do material comercializado.....	50
Figura 4.9. Derivada das curvas cumulativa(dV/dP) x diâmetro dos poros do Pu puro .....	51
Figura 4.10. Derivada das curvas cumulativa (dV/dP) x diâmetro dos poros do compósito (material proposto).....	52
Figura 4.11. Volume de poros x diâmetro dos poros do material comercializado..	53
Figura 4.12. Volume de poros x diâmetro dos poros do PU puro.....	54
Figura 4.13. Volume de poros x diâmetro dos poros do compósito.....	55
Figura 4.14. Curvas de TG e DTG do material comercial.....	56
Figura 4.15. Curvas de TG e DTG do PU puro.....	56
Figura 4.16. Curvas de TG e DTG do compósito.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição média do óleo de mamona.....	24
Tabela 4.1. Valores do limite de resistência à flexão.....	42
Tabela 4.2. Resistência ao impacto dos materiais.....	42
Tabela 4.3. Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais.....	58

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1. <b>Objetivo e Justificativa</b>	<b>15</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>16</b>
2.1. <b>Palmilha</b>	<b>16</b>
2.2. <b>Compósito</b>	<b>20</b>
2.3. <b>Poliuretano</b>	<b>21</b>
2.3.1. <b>Poliuretano derivado do óleo de mamona</b>	<b>23</b>
2.4. <b>Fibras da palmeira real australiana</b>	<b>25</b>
2.5. <b>Caracterizações dos compósitos de PU reforçados com fibras naturais</b>	<b>27</b>
2.5.1. <b>Ensaio mecânicos</b>	<b>27</b>
2.5.2. <b>Porosimetria</b>	<b>30</b>
2.5.3. <b>Microscopia eletrônica de varredura</b>	<b>32</b>
2.5.4. <b>Densidade</b>	<b>33</b>
2.5.5. <b>Análise Térmica</b>	<b>34</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>36</b>
3.1. <b>Materiais</b>	<b>36</b>
3.2. <b>Obtenção dos compósitos</b>	<b>37</b>
3.3. <b>Caracterização dos materiais</b>	<b>38</b>
3.3.1. <b>Ensaio mecânicos dos materiais</b>	<b>38</b>
3.3.2. <b>Determinação da densidade</b>	<b>39</b>
3.3.3. <b>Análise morfológica</b>	<b>40</b>
3.3.4. <b>Determinação da porosidade por intrusão de mercúrio</b>	<b>40</b>
3.3.5. <b>Análise térmica</b>	<b>40</b>

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>41</b>
<b>4.1.</b>	<b>Ensaio mecânico dos materiais</b>	<b>41</b>
<b>4.2.</b>	<b>Determinação da densidade</b>	<b>43</b>
<b>4.3.</b>	<b>Análise morfológica</b>	<b>44</b>
<b>4.4.</b>	<b>Determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio</b>	<b>49</b>
<b>4.5.</b>	<b>Análise térmica</b>	<b>55</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>59</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>60</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Quando o corpo está em movimento, normalmente os pés recebem uma carga de compressão muito superior ao peso corporal. Durante uma corrida, por exemplo, a força exercida pode ser cinco vezes superior ao peso do indivíduo. Por isso, é de suma importância contar com um calçado que possua uma estrutura adequada e um excelente suporte palmilhar para evitar as consequências imediatas e a longo prazo em todas as partes do corpo. Desta forma é interessante desenvolver um reforço palmilhar que possua elevada absorção de impactos. E dentre os diversos materiais utilizados para o desenvolvimento desse material, o poliuretano (PUs) é o material que tem sido usado com maior frequência (CORDEIRO, 2010).

Os Poliuretanos (PU's) são polímeros obtidos pela combinação de diversas moléculas mais simples, sendo que os monômeros mais utilizados são os isocianatos e polióis, dando assim origem aos compostos com a chamada ligação uretana (CANGEMI, 2006).

Na fabricação dos PU's, utiliza-se uma grande variedade de polióis como polióis poliéteres, polióis poliésteres, óleo de mamona, polibutadieno líquido com terminação hidroxílica, entre outros (CANGEMI, 2006). No entanto, a produção dos PU's utiliza principalmente compostos derivados do petróleo, o que tem gerado preocupação ambiental devido ao recurso ser não renovável (MILEO, 2011). Para a síntese dos chamados biopolímeros têm sido estudadas alternativas utilizando-se óleos vegetais em vez de polióis obtidos de derivados do petróleo (VILAR, 2005).

Na busca dessas alternativas, as empresas têm buscado materiais que possam substituir os polióis derivados do petróleo, mas que ofereçam as mesmas características físicas e químicas e que obedeçam as exigências dos mercados consumidores.

Segundo MILÉO (2011), estes compósitos são ecologicamente corretos, sendo denominados de "eco-compósitos", adquirindo assim um grande potencial para como novos materiais do século XXI e conseqüentemente, uma solução parcial aos problemas ambientais globais.

Além disso, o poliuretano à base de óleo de mamona também tem sido utilizada como biomaterial, em implantes e em agentes terapêuticos e é aplicada em dispositivos ópticos e eletrônicos (VILAR, 2005).

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um compósito obtido de PU derivado do óleo de mamona reforçado com fibras da palmeira para aplicação em palmilhas, proporcionando conforto e redução do impacto ambiental.

### **1.1. Objetivo e Justificativa**

O objetivo principal do projeto foi desenvolver um compósito utilizando poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado com fibras naturais para aplicação em palmilhas proporcionando conforto e redução do impacto ambiental.

Desta forma, foram necessárias as seguintes etapas de caracterização:

- Processar o compósito de poliuretano derivado do óleo de mamona;
- Determinar as propriedades mecânicas da palmilha aplicada comercialmente, do poliuretano puro e do compósito;
  - Determinar as propriedades físicas dos materiais (densidade e porosimetria de mercúrio);
  - Determinar as propriedades térmicas dos materiais (termogravimetria);
  - Desenvolver o protótipo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Palmilha

A função de suportar a posição bípede do homem se dá através dos pés, pois os mesmos garantem o direito de acessibilidade das pessoas. Os pés do ser humano são compostos por partes sutis que são milimetricamente posicionadas com o ajuste adequado para as respectivas funções, como suportar o peso corporal, corridas e caminhadas. Os pés são a parte mais distal dos membros inferiores. Por esse motivo compõe a base de sustentação do corpo. Cada pé possui 26 ossos, sustentados por tendões, ligamentos e músculos, por esse motivo se faz necessário certos cuidados como: repouso, higiene adequado, hidratação, calçados com uma plataforma de apoio indicados para a estabilidade e conforto (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2002).

Os ossos do pé estão dispostos em dois arcos, como evidenciado na Figura 2.1 permitindo sustentação do peso corporal proporcionando sobre os tecidos plantares moles e duros uma maior e melhor sustentação, além de uma alavanca durante a caminhada, sendo que os arcos curvam-se durante a passada quando o pé recebe carga, retornando à posição inicial no momento em que o pé é retirado do chão, auxiliando a absorção do impacto.



Figura 2.1. Arcos plantares (MYBESTCHALLENGE, 2013).

O arco longitudinal prolonga-se da frente para trás, possuindo a parte medial e a lateral. O arco transversal é formado pelos ossos navicular e os três cuneiformes e as bases dos cinco ossos do metatarso (TORTORA & DERRICKSON, 2012).

Os pontos de pressão dos pés necessitam de uma disposição correta, se existir pontos de apoio com uma maior sobrecarga e pontos onde os pés não apoiam o corpo, uma instabilidade postural ocorrerá. Um dos movimentos mais automatizados é a marcha humana e muitas doenças podem modificar suas características. Existem estudos que destacam o padrão de marcha, como sendo o responsável por vários tipos de patologia. Entretanto, apesar da pouca análise dos membros inferiores a discrepância entre eles tem que ser levada em conta (DUARTE, 2013).

Como a marcha é um movimento muito complexo, a órtese plantar entra como auxílio para a estruturação da postura e um melhor desempenho na função da pisada, visto que as atividades exercidas diariamente pelo ser humano impõem um esforço considerável aos pés, pois essa parte do corpo pode ser conservada de acordo com as funções que executam dentro de sapatos fechados. No entanto, apesar dos calçados abrigarem os pés do meio externo, a maioria deles não são adequados e causam problemas (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2002, NETTER, 2000).

A marcha é um movimento, que aparentemente se mostra simples quando comparado aos outros movimentos do ser humano, apesar dessa aparência ser na realidade uma das tarefas mais difíceis a aprender pelo homem (GAFANIZ et al., 2006).

Não há grandes preocupações com os pés durante a vida, a não ser no momento em que começam as dores. Mesmo assim a falta de cuidados continua. Ao submetê-los a sapatos inadequados os pés vão adquirindo lesões ao longo do tempo. Fatores como: caminhadas ou corridas de alto impacto influenciam e acarretam as patologias posturais (TORTORA & DERRICKSON, 2012).

A área que cerca a postura corporal humana é definida como podoposturologia. São utilizadas palmilhas com a finalidade de prevenir e tratar alterações posturais, existindo indivíduos que necessitam delas para a execução de suas atividades de vida diária, em base para sua autonomia. São descritas como peças podais corretivas, as palmilhas termomoldáveis, as quais são constituídas por barras, elementos, cunhas e calços.

O centro de gravidade do corpo humano, que é localizado no polígono de sustentação, representado pela parte plantar, recebe grande influência em seu padrão quando submetido ao uso de palmilhas ortopédicas. Há variações nos padrões estabilométricos, e essa funcionalidade é perceptível pós uso de palmilhas proprioceptivas posturais. Observam-se também mudanças no deslocamento radial dos baricentros do corpo; na descarga de peso no apoio plantar antero-posterior e latero-lateral (MATTOS, 2007; DUARTE, 2013).

Visualmente, as órteses podálicas indicam que, tanto a palmilha ortopédica, quanto a palmilha proprioceptiva, interferem, na postura corporal, promovendo uma simetria postural. Entretanto, evidências técnicas mostram que as palmilhas ortopédicas não dão simetria postural adequada, por não apresentarem o formato certo para a distribuição das pressões plantares, e acomodação dos arcos adequados. Neste caso, as palmilhas proprioceptivas são mais efetivas na correção das assimetrias (COMELLI & MIRANDA, 2007).

Então, a reeducação postural através de palmilhas (podoposturologia) é uma técnica preventiva e terapêutica, visto que os pés sofrem muitas alterações devido aos desgastes ao longo da vida (PRYSIEZNY, 2009).

A palmilha é extremamente necessária, pois se trata de uma interconexão assentada no calçado de uma pessoa (Figura 2.2) para diminuir ou afastar possíveis patologias no pé ou outras partes estruturais do corpo. A palmilha e a sobre palmilha, do sapato ajudam na interação entre a locomoção e o solo.

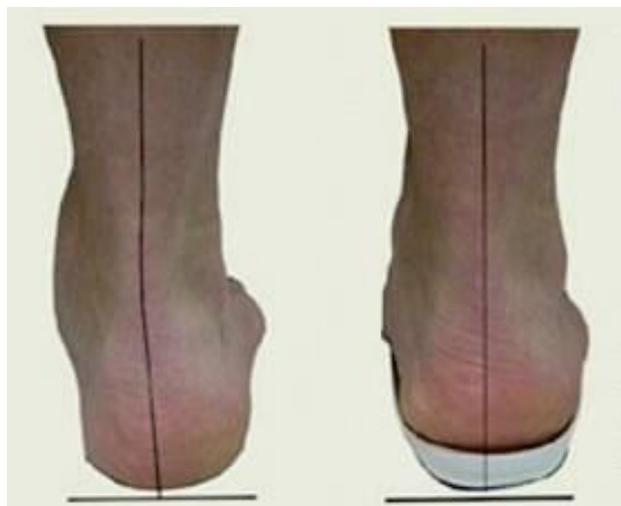


Figura 2.2. Estabilização do pé com o uso da palmilha (CALCADO DESPORTIVO, 2014).

As contribuições dos desníveis da pelve, nos desvios da coluna e nas dores e inflamações articulares, são corrigidas com o uso das palmilhas termo moldáveis, conforme evidenciada na Figura 2.3 (MAFINSKI, CORDEIRO, 2005).



Figura 2.3. Palmilha termo moldável, esportiva futebol (PODALY, 2014).

Além da correção postural, as palmilhas são utilizadas para melhor desempenho dos atletas durante as competições e proporcionam maior conforto com diminuição das dores em pacientes com problemas podálicos. Em se tratando de conforto, com o uso das palmilhas é possível observar um deslocamento da área de descarga de peso e uma diminuição da mesma nos membros inferiores (MMII). Essa modificação se deve pela melhor distribuição do apoio plantar, melhora da base de sustentação e melhor estabilidade postural. Essas são características de palmilhas de conforto por proporcionarem um melhor amortecimento (MATTOS et al., 2007).

O impacto caracteriza-se por um contato entre dois corpos, no caso dos esportes há uma transferência de uma grande força em um pequeno intervalo de tempo, com uma frequência quase que constante. Um corredor sofre aproximadamente, de quinhentos a mil e duzentos impactos por quilômetro percorrido, o que certamente causa danos ao sistema osteomioarticular.

O sistema osteomioarticular é o sistema que engloba a musculatura e as articulações. Por isso, o uso de calçados e apoios podálicos adequados torna-se indispensável à prática de atividades físicas. Daí a necessidade das palmilhas esportivas, que melhoram a marcha diminuindo o gasto energético da passada e amortecendo o choque (BARTLETT, 1999).

Existem diversos tipos de materiais para uso em calçados de segurança e em palmilhas, mas o poliuretano (PU) tem ganhado destaque. O poliuretano é muito usado, pois apresenta leveza, resistência à abrasão, facilidade de tingir e ainda consegue parecer com cortiça, madeira e couro, aumentando assim a preferência por esse polímero (VILAR, 2005).

## **2.2. Compósito**

A produção dos compósitos é realizada quando se unem dois ou mais materiais (ou fases) para resultar em uma combinação de características que não podem ser obtidas de outra forma. Materiais compósitos podem ser selecionados para resultar em combinações incomuns de rigidez, resistência, peso, melhor desempenho em altas temperaturas, mecânica, resistência à corrosão, dureza, maior ou menor condutividade de acordo com a aplicação do material (CANEVAROLO, 2007).

Os compósitos apresentam propriedades elevadas em relação aos seus componentes, isto é, atuam com sinergia (ASKELAND, PHULÉ, 2008). Portanto, a característica principal dos compósitos é combinar, em nível macroscópico, pelo menos duas fases denominadas de matriz e reforço (LEVY NETO & PARDINI, 2006). A matriz tem como principal função distribuir a carga pelo compósito, enquanto o reforço é responsável por resistir aos esforços solicitados (BENINI, SILVESTRE 2011, CANEVAROLO, 2007). Desta forma, as propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas por algumas variáveis, tais como, propriedades de seus constituintes, distribuição de seus constituintes e interação entre os mesmos (RAMIRES, 2010).

A escolha da matriz dependerá das propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas para uma determinada aplicação, como também do processo de fabricação escolhido e do custo associado.

Os compósitos podem ser classificados de acordo com a distribuição do material utilizado como reforço em duas categorias distintas: particulados e fibrosos (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

Os reforços particulados possuem dimensões que são aproximadamente as mesmas em todas as direções e podem reforçar compósitos com diferentes geometrias. O uso de reforços particulados às vezes resulta em mudança significativa nas propriedades do material final quando comparado à matriz sem reforço. Neste caso, o material atua como enchimento com a finalidade de diminuir o custo de produção do compósito e não como reforço (RAMIRES, 2010).

E os reforços fibrosos são caracterizados pelo comprimento e muitas vezes pelo diâmetro da secção transversal da fibra. A razão entre estas grandezas (comprimento/diâmetro) é chamada razão de aspecto. A utilização de reforços fibrosos geralmente promove um aumento significativo na resistência mecânica e na rigidez das matrizes (RAMIRES, 2010).

Dentre os tipos de reforços utilizados em materiais compósitos poliméricos, o uso de fibras naturais teve um grande crescimento nos últimos anos (MARA; HAGHANI; HARRYSON, 2014). Estes compósitos são uma alternativa viável na substituição, em muitas aplicações, como de polímeros reforçados com fibras de vidro e outras cargas devido às suas características tais como, baixa densidade, abundância e custo (AKIL & ZAMRI, 2014).

### **2.3. Poliuretano**

A aplicação comercial do Poliuretano (PU) foi descoberta em 1947 por Otto Bayer (CANGEMI, 2006). Os poliuretanos (PUs) são polímeros originalmente pertencentes à classe dos termorrígidos, e podem ser obtidos pela combinação de diversas moléculas mais simples, sendo que os monômeros mais utilizados são os isocianatos e polióis (Figura 2.4), dando assim origem a compostos com a chamada ligação uretana.



### 2.3.1. Poliuretano derivado do óleo de mamona

O polioliol utilizado na síntese da PU à base de óleo de mamona é um poliéster derivado do ácido ricinoléico, encontrado no óleo de mamona. Possui grupos hidroxilas, sendo frequentemente utilizado como um polioliol na síntese de poliuretanas (MILANESE, 2008; VILAR, 2006).

O óleo de mamona é um triglicerídeo natural (Figura 2.5), não alimentar, sob a forma de líquido viscoso, geralmente obtido pela prensagem, a frio ou a quente, ou por extração com solvente das sementes da planta, conforme cita Vilar (2006).

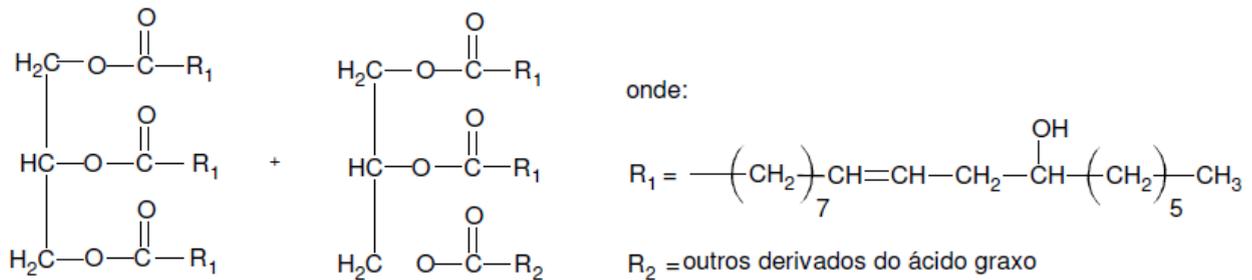


Figura 2.5. Glicerídeos do óleo de mamona (VILAR, 2006).

A planta da mamona é originalmente asiática e os principais produtores desse óleo são a Índia, a China e o Brasil. A produção mundial de sementes da mamona é estimada em 1 milhão de toneladas e de óleo extraído em torno de 500.000 toneladas. Existem diferentes variedades de sementes de mamona (Figura 2.6.), mas cada semente contém, em média, 46% a 55% em peso, de óleo (OGUNNIYI, 2006).



Figura 2.6. Sementes da mamoeira (CAVALCANTE, 2005).

Segundo Silvestre Filho (2001), esse óleo é uma das poucas fontes naturais que se aproxima de um composto puro, sendo que entre 87% a 90% do ácido graxo presente na sua composição é o ácido ricinoléico. Os restantes, 10% a 13%, são constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente pelos ácidos oléicos e linoléicos. Portanto, a funcionalidade média é cerca de 2,7 dado obtido pelo peso molecular médio x teor de OH do óleo de mamona (VILAR, 2006). Uma composição média do óleo de mamona pode ser visualizada na Tabela 2.1.

Componentes	Concentração (%)
Ácido ricinoléico	89
Ácido linoleico	4,2
Ácido oleico	3,0
Ácido esteárico	1,0
Ácido palmítico	1,0
Ácido dihidroxiesteárico	0,7
Ácido linolênico	0,3
Ácido eicosanóico	0,3

Tabela 2.1. Composição média do óleo de mamona (OGUNNIYI, 2006).

O óleo de mamona é um dos óleos vegetais que apresenta vasta aplicação. Serve como matéria prima para tintas, revestimentos e lubrificantes. Por causa da sua funcionalidade, o óleo é apropriado para uso em reações com isocianatos para produção de poliuretanos elastoméricos, adesivos, tintas e espumas de poliuretano (OGUNNIYI, 2006). O poliuretano à base de óleo de mamona também é utilizado como biomaterial, em implantes e em agentes terapêuticos e é aplicada em dispositivos ópticos e eletrônicos.

O poliuretano derivado do óleo de mamona é classificado como polímero termoplástico e suas propriedades mecânicas e térmicas podem variar conforme suas matérias primas utilizadas (MILEO, 2011).

Com isso, o poliuretano é avaliado como um dos polímeros mais notórios do mundo atual, com crescente atuação no mercado nos mais diferentes ramos. Além disso, podem-se obter propriedades fantásticas com esse material quando sintetizado a partir de óleo vegetal (MARQUES & MARTINS, 2009).

#### **2.4. Fibras da palmeira real australiana**

As fibras naturais têm sido utilizadas como reforço em matrizes poliméricas para obtenção de compósitos, devido às características que as mesmas oferecem quando comparadas às sintéticas, tais como, biodegradabilidade, baixa densidade, baixa abrasividade, atóxica e passível de reciclagem (THAKUR & THAKUR, 2014).

E dentre as diversas fibras naturais, a fibra da palmeira real australiana tem ganhado destaque (REIS; PEREIRA; MULINARI, 2013). A *Archontophoenix alexandrae*, vulgarmente conhecida por palmeira real (Figura 2.7), é originária da Austrália e veio para o Brasil como planta ornamental. Sua produção iniciou-se na região litorânea de Santa Catarina com o objetivo de produzir palmito (UZZO et al., 2004). Essa planta exótica oferece uma alternativa de cultivo do palmito, aliviando a extração das espécies naturais do Brasil como a palmeira Juçara da Mata Atlântica (*Euterpe edulis*) e a palmeira Açaí (*Euterpe oleracea*) da Floresta Amazônica. A palmeira real pode ser cultivada sem uso de agrotóxicos, utilizando-se do cultivo orgânico.

Realiza-se a colheita do palmito após um período de desenvolvimento variável de quatro anos, para a palmeira real australiana, e de até oito anos, para as nativas como a juçara, o que é outro atrativo do cultivo da palmeira real (RAMOS; HECK, 2003).



Figura 2.7. Palmeira real australiana (BUILDFUN, 2014).

A partir do cultivo é gerada uma grande quantidade de resíduos. Para cada palmeira retirada, cerca de 400g de palmito comercial é extraído e o resíduo gerado, que constitui 80-90% do peso total da palma, constitui-se principalmente de folhas e bainhas das folhas, conforme evidenciado na Figura 2.8.



Figura 2.8. Resíduos, estipes (A); bainhas externas e internas (B) e segmento foliar (C) da *Archontophoenix alexandrae*, descartados no campo (ADENESKY FILHO, 2007).

## 2.5. Caracterizações dos compósitos de PU reforçados com fibras naturais

A caracterização de compósitos de poliuretano reforçado com fibras naturais para aplicação em palmilhas pode ser realizada com as mesmas técnicas utilizadas para o estudo de materiais poliméricos. Canevarolo (2007) cita que a caracterização de materiais poliméricos pode ser realizada por meio das técnicas de microscopia, espectroscopia e ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica, ensaios mecânicos.

### 2.5.1. Ensaio mecânicos

A palmilha sofre desgaste com o tempo de acordo com o uso, ou seja, ela perde sua funcionalidade.

Com isso, a utilização de biocompósitos torna o material com propriedades específicas necessárias para o seu aprimoramento em sua aplicabilidade. Porém, é necessário que haja um aprofundamento a respeito do comportamento desses biocompósitos, principalmente de suas características mecânicas. As propriedades mecânicas de maior interesse são: resistência à tração, flexão e dureza.

Para avaliar várias propriedades mecânicas dos materiais, pode ser utilizado o ensaio de tração. Nos ensaios de tração, os corpos de prova são fixados em dispositivos chamados de garras. As garras são acopladas à travessa fixa e à móvel da Máquina Universal de Ensaio. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a tensão de tração sustentada pela amostra é registrada pela célula de carga, ambos acoplados à travessa fixa.

Os principais parâmetros mecânicos medidos ou calculados através dos ensaios de tração são resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura. O alongamento representa aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura. Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração, a máquina de ensaio fornece um gráfico que mostra as relações entre a força aplicada e as deformações ocorridas durante o ensaio, o qual é conhecido como gráfico tensão-deformação (Figura 2.9).

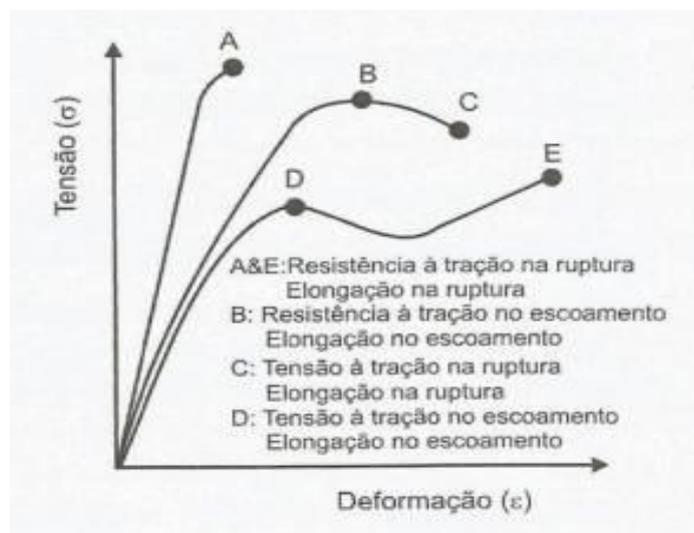


Figura 2.9. Designação dos parâmetros no ensaio de tração (CANEVAROLO, 2004).

O módulo de elasticidade ou módulo de Young é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Os ensaios de tração são feitos de acordo com a norma ASTM D 638-03.

Outra propriedade medida no ensaio de tração é a resiliência, a qual é a capacidade de um material em absorver energia antes e após a retirada da carga e recuperar essa energia quando ele é deformado elasticamente. A propriedade associada é o módulo de resiliência, que representa a energia de deformação por unidade de volume, exigida para tencionar um material desde um estado com ausência de carga até a sua tensão limite de escoamento.

Outro ensaio realizado com maior frequência e simples é o ensaio de dureza. A dureza mede a resistência à penetração, ou ao risco. O aumento das forças coesivas intermacromoleculares resulta em acréscimo na dureza do material. Os PU's que possuem alto teor de segmentos rígidos segregados são mais duros. O aumento do número de ligações cruzadas em PU's macios resulta em maior dureza, desde que não ocorra inibição na formação dos domínios de segmentos rígidos segregados (MARINUCCI, 2011). O uso de plastificantes resulta em redução da dureza, pois diminui as interações intermacromoleculares. A dureza de materiais sólidos é medida em escalas arbitrárias descritas nas normas ASTM D 785 e ASTM D 2240. Para a caracterização da dureza dos PU's sólidos é normalmente utilizado o teste de dureza Shore. Neste teste, um durômetro mede a resistência, tomada como a medida da dureza, à penetração de um pino pressionado contra o elastômero pela ação de uma mola sob carga padronizada. Um ponteiro move-se através de uma escala para mostrar a resistência à penetração, e as escalas nos durômetros Shore variam de 0 a 100. As escalas, normalmente utilizadas para os PU's sólidos, são a escala Shore A para os materiais macios e a Shore D para os duros. Estas escalas se sobrepõem nos valores mais altos da A e mais baixos da D.

Outro ensaio realizado é o de resistência a flexão descrito na norma ASTM D790. Este procedimento apresenta grande similaridade com o ensaio de cisalhamento interlaminar e consiste em posicionar o corpo de prova sobre dois apoios e exercer a carga no ponto central.

Esse ensaio caracteriza o procedimento denominado de flexão em três pontos em contraste de flexão em quatro pontos onde o apoio da carga é feito fora do centro do corpo de prova, em dois pontos equidistantes do centro.

Segundo Cordeiro (2010), durante a marcha, no movimento do contato com o solo, o pé exerce uma força exatamente igual à que o solo exercerá no pé. Desta forma, a energia gerada do contato da porção plantar com o solo será absorvida por ele.

A resistência ao impacto é importante também, pois a absorção de impacto auxilia na prevenção de metatarsalgia e é dirigida principalmente para indivíduos com arco alto e pé rígido. O ensaio de impacto é um ensaio dinâmico empregado para análise de fratura frágil dos materiais. Existem dois tipos de ensaios de impacto, Charpy e Izod. Os ensaios de tenacidade ao impacto nesses compósitos são feitos de acordo com a norma ASTM D 6110-06 (CANEVAROLO, 2007).

#### 2.5.2. Porosimetria

A porosidade é um aspecto importante para a avaliação do desempenho do material a ser aplicado em palmilha, pois o teor de células fechadas afeta diversas propriedades físicas importantes.

No caso de espumas poliméricas, as técnicas de porosimetria por intrusão de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura (MEV) podem ser utilizadas para analisar o tamanho e a distribuição dos poros, bem como as características morfológicas da superfície e a presença de porosidade, identificando células fechadas e abertas, fato que pode influenciar a absorção de umidade.

A porosimetria por intrusão de mercúrio caracteriza o espectro de dimensões de poros do material analisado por meio da penetração sob pressão de um líquido não-molhante nos poros do material (SANTOS, 2006). Neste ensaio, injeta-se mercúrio sob pressão crescente na amostra previamente seca e submetida a vácuo e mede-se o volume do líquido penetrante em função da pressão aplicada.

O diâmetro dos poros é obtido a partir da equação de Washburn, que relaciona a pressão de intrusão com o raio do poro que é intrudido pelo mercúrio a uma dada pressão.

$$r = \frac{-2\gamma\cos\theta}{P} \quad \text{Equação 2.1.}$$

Onde, r = raio do poro;

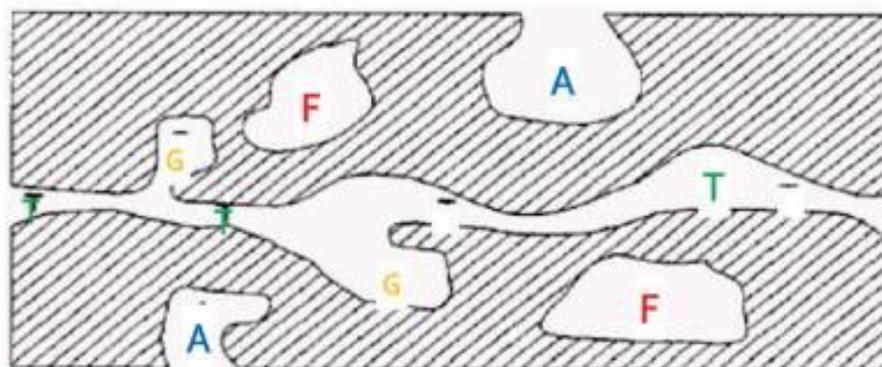
$\gamma$  = tensão superficial do líquido (485x10<sup>-3</sup> N/m)

$\theta$  = ângulo de contato entre o líquido e a superfície;

P = pressão hidrostática da coluna de mercúrio na cápsula da amostra (MPa).

Durante a intrusão do mercúrio são preenchidos os poros maiores iniciando-se pelos poros da região superficial da amostra. À medida que a pressão de intrusão aumenta, poros com diâmetros cada vez menores são preenchidos. Nesta técnica, assume-se que os poros são cilíndricos e independentes uns dos outros, compondo um conjunto de poros paralelos conectados individualmente à superfície do material. Desta forma, este ensaio desconsidera a conectividade dos poros e não avalia o volume de poros fechados, isolados da superfície externa (SANTOS 2006).

Além dessas características, a IUPAC (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY) estabelece uma classificação porosa. Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, evidenciado na Figura 2.10. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que este pode apresentar braço que não contribui para o fenômeno de transporte (LOPES, 2006).



A – Poro Aberto    F – Poro Fechado    G – Poro Gaiola    T – Poro Transporte

Figura 2.10. Diferentes tipos de poros em um sólido à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola (LOPES, 2006).

### 2.5.3. Microscopia eletrônica de varredura

As várias técnicas de microscopia eletrônica são hoje as principais ferramentas disponíveis para o estudo da morfologia de materiais.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é, sem dúvida, o microscópio eletrônico mais versátil, devido às várias características. É geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco (CANEVAROLO, 2007).

São imagens tridimensionais e, portanto, mais fáceis de interpretar que as imagens de projeção de microscopia de transmissão. Também produz imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes próximos sem perda de nitidez. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são relativamente simples. A combinação destas características justifica o fato do microscópio eletrônico de varredura ser hoje um dos equipamentos mais utilizados na pesquisa de materiais (DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C., 2006).

Quanto à preparação das amostras, o aspecto mais atrativo da MEV é a facilidade de preparação de amostras. Materiais não condutores, como a maioria dos polímeros, requerem, em geral, apenas revestimentos condutores ou o uso de baixa voltagem de aceleração de feixes. A disposição da amostra é feita sobre suportes metálicos, utilizando adesivos condutivos, tais como fitas de carbono ou suspensão coloidal de prata ou carbono. O revestimento da amostra por um filme condutor tem como objetivo evitar o acúmulo de cargas negativas, no caso da mesma ser formada por um material não condutor. A camada de metal deve ser suficientemente contínua e fina (menos que 20 nm) para não mascarar a topografia da superfície, porém, deve ser adequada para

conduzir o excesso de carga negativa. Os metais mais utilizados são ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio e carbono.

#### 2.5.4. Densidade

A determinação da densidade dos biocompósitos será fundamental, pois o fisioterapeuta que utiliza em sua produção palmilhas confeccionadas com materiais de baixas densidades, oferece um produto mais leve ao paciente e, conseqüentemente, mais barato, tendo em vista que vários materiais têm o valor negociado em peso (CORDEIRO, 2010).

A densidade pode ser determinada pela técnica de picnometria. O picnômetro dispõe de um volume de referência ( $V_r$ ) com uma pressão inicial ( $P_i$ ) medida. Este volume está interligado por uma válvula seletora a outra célula, chamada célula de amostra, com volume calibrado ( $V_c$ ), onde é colocada a amostra cujo volume ( $V_a$ ) será medido. Abrindo a válvula seletora o gás pode expandir e ocupar todo o volume compreendido entre a célula de referência e a célula da amostra, registrando-se uma nova pressão final ( $P_f$ ). Utilizando a equação geral dos gases ideais  $PV = nRT$  e a diferença de pressão antes e depois de abrir a válvula seletora, é fácil concluir que o volume da amostra é dado por (SCHETTINO Jr., 2004):

$$V_a = V_c - V_r \left[ \left( \frac{P_i}{P_f} \right) - 1 \right] \quad \text{Equação 2.2.}$$

Onde,  $V_r$  = volume de referência

$P_i$  = pressão inicial

$V_c$  = volume calibrado

$V_a$  = volume da amostra

Pf = pressão final

Por este processo o He difunde pelos espaços vazios entre os microcristalites, que estão acessíveis, restando o volume dos microcristalites e dos poros não acessíveis. Medindo a massa da amostra após o experimento é possível encontrar a densidade verdadeira da amostra diretamente:

$$\rho = \frac{m}{V_a} \quad \text{Equação 2.3.}$$

Para minimizar o erro, já que o volume de amostra deve ocupar no mínimo 3/4 do volume da célula porta amostra, foi necessário produzir uma célula porta amostra adequada à quantidade de amostra disponível (SCHETTINO Jr., 2004).

#### 2.5.5. Análise Térmica

A caracterização térmica em biocompósitos poliméricos reforçados com fibras naturais é um parâmetro muito importante a ser determinado para aplicação em palmilhas, pois nos calçados características como maior flexibilidade a frio gerará fácil manutenção na maciez e evitará rachaduras em entressolas, já que sua principal aplicabilidade é em solas e palmilhas.

Desta forma, o emprego de análises térmicas é necessário para determinar a influência da adição de fibras sobre a estabilidade dos compósitos e também avaliar processos de degradação durante o processamento do compósito.

Para que uma análise térmica seja considerada analítica, três critérios devem ser satisfeitos, como: a) uma propriedade física deve ser medida; b) esta medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; c) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura (CANEVAROLO, 2004).

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que permite conhecer a temperatura em que os compósitos e os materiais modificados quimicamente começam a degradar. Nesta técnica, a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, de forma a estabelecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começa a se decompor e acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição (CANEVAROLO, 2007).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Para a confecção do compósito foram utilizadas fibras provenientes da palmeira real australiana e poliuretano derivado do óleo de mamona. O poliol e o isocianato utilizados no projeto foram fornecidos pela Polyurethane, localizada em Ibitiré - MG. O material comercial foi obtido através de compra pelo site do fornecedor, a fibra da palmeira real australiana utilizada no projeto foi gentilmente fornecida pela Biosolvit, localizada em Barra Mansa – RJ.

Primeiramente, as fibras foram cortadas, secas em estufa a 60°C até peso constante, em seguida foram peneiradas em uma peneira de 10, 20 e 40 mesh (Figura 3.1).

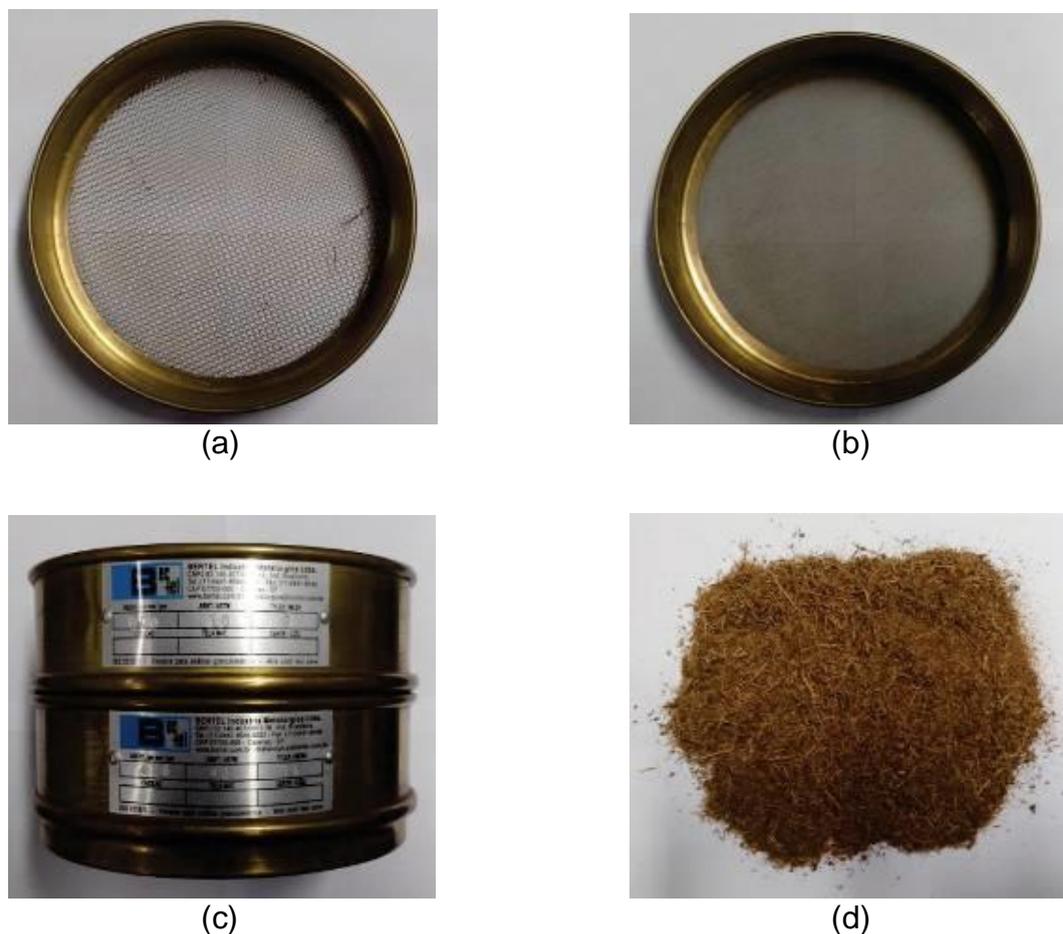


Figura 3.1. (a) peneira de 20 mesh, (b) peneira de 40 mesh, (c) descrição das peneiras e (d) fibra triturada e peneirada.

O material comercial apresenta em sua composição poliuretano e EVA (ETIL VINIL ACETATO), segundo especificações obtidas do próprio fabricante no ato da compra.

### 3.2. Obtenção dos compósitos

Os compósitos foram obtidos pela mistura em massa, do polioli com o pré polímero (diisocianato). A expansão do poliuretano à base de óleo de mamona foi realizada pela mistura, conforme a relação estequiométrica de 1:0,7 em massa, de polioli e diisocianato, respectivamente.

Primeiramente, o polioli foi misturado com 10% de fibras da palmeira num recipiente de 200 mL com ajuda de um bastão de vidro. Posteriormente, foi adicionado o pré-polímero e os componentes foram misturados durante 2 minutos em um béquer. Em seguida, o material foi vertido em um molde de silicone juntamente com as placas de vidro, conforme evidenciado na Figura 3.2.



Figura 3.2. Processo de moldagem por compressão utilizado para obtenção do compósito.

A reação de polimerização foi exotérmica, atingindo 45°C, onde o tempo de cura do material foi de 24h.

Os compósitos foram preparados por moldagem por compressão. O mesmo procedimento foi repetido, mas sem o reforço (fibras) para avaliar o efeito das fibras como reforço no PU.

### **3.3. Caracterização dos materiais**

#### **3.3.1. Ensaio mecânicos dos materiais**

O comportamento mecânico dos compósitos foi avaliado pelo ensaio de flexão, os quais foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos da Universidade de São Paulo (EEL/USP), em um equipamento da marca EMIC modelo DL 3000, com célula de carga de 20 N. Os biocompósitos foram ensaiados com dimensões de acordo com a norma ASTM D 790. O comportamento mecânico do material comercial e do PU puro também foram avaliados.

Os ensaios de impacto foram realizados em uma máquina Canti Lever XJU-22 do tipo Izod (Figura 3.3), disponível no Laboratório de Ensaio Mecânicos da Universidade de São Paulo (EEL/USP). Foram analisados quatro corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 6110 – 06 CDP's com 12mm de largura, 55mm de comprimento e 3mm de espessura, usando a máquina de impacto com capacidade de 1J. Foram avaliadas a energia absorvida ao impacto e a resistência.

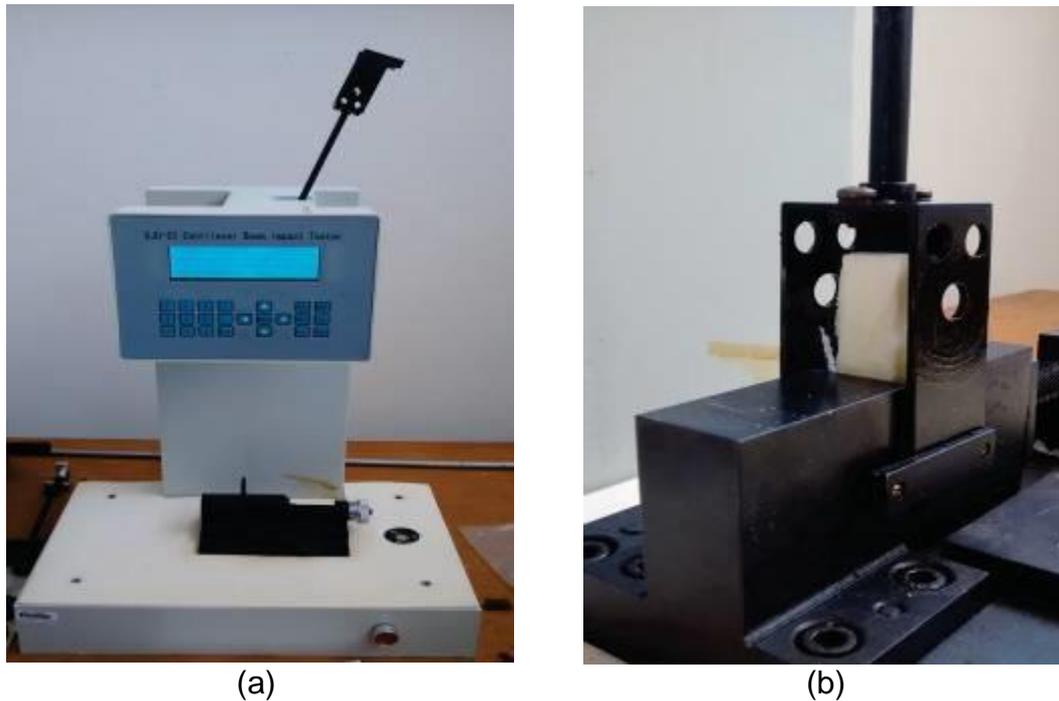


Figura 3.3. a) Máquina PANTEC para ensaio de impacto Izod,  
b) amostra encaixada na maquina para o ensaio.

### 3.3.2. Determinação da densidade

A Picnometria de gás hélio foi utilizada para a determinação da densidade real dos materiais. As medidas foram realizadas em equipamento Quantachrome Instruments, modelo UltraFoam 1200e, disponível no Laboratório de Caracterização de Compósitos do DMT/FEG/UNESP. A escolha do He deve-se ao fato deste possuir a menor molécula inerte disponível ( $1,78\text{\AA}$ ), permitindo assim um melhor desempenho na penetração dentro dos microporos, desde que estes microporos sejam acessíveis. Para cada amostra foram realizadas 5 medidas com dimensões de  $23\text{mm} \times 5\text{mm} \times 3\text{mm}$ . Cada medida forneceu um valor de  $\rho$ . Após fazer a média dos vários valores de  $\rho$  e tomar o desvio padrão, os pontos situados fora da região compreendida pelo dobro do desvio foram excluídos. As medidas remanescentes forneceram o valor da densidade verdadeira.

### 3.3.3. Análise morfológica

A morfologia dos materiais (compósito, PU puro e material comercial) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI TM 310, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais do UniFOA, a fim de obter informações quanto à morfologia das fibras. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

### 3.3.4. Determinação da porosidade por intrusão de mercúrio

A determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada na UNESP, campus de Guaratinguetá. O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome, modelo Poremaster 33GT. A taxa de intrusão de mercúrio nas amostras foi de 106,7psi/ $\mu\text{m}$  em um ângulo de contato de  $140^\circ$  e tensão superficial de 480 erg/cm<sup>2</sup> e volume total de poros. Os resultados obtidos foram área específica e distribuição volumétrica de poros.

### 3.3.5. Análise térmica

As amostras foram analisadas em uma termobalança SEIKO (modelo TGA-50), disponível no DMT/FEG/ UNESP, com uma razão de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em fluxo de nitrogênio no intervalo de temperatura de  $40^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$  utilizando aproximadamente 10mg de cada amostra. A análise foi aplicada ao material comercial, ao compósito e ao polímero puro, a fim de determinar a temperatura de degradação e a perda de massa em cada evento térmico.

## 4. RESULTADOS

A Figura 4.1 evidencia o compósito obtido e o material comercializado, os quais apresentam diferente aparência, devido à inserção de fibras.

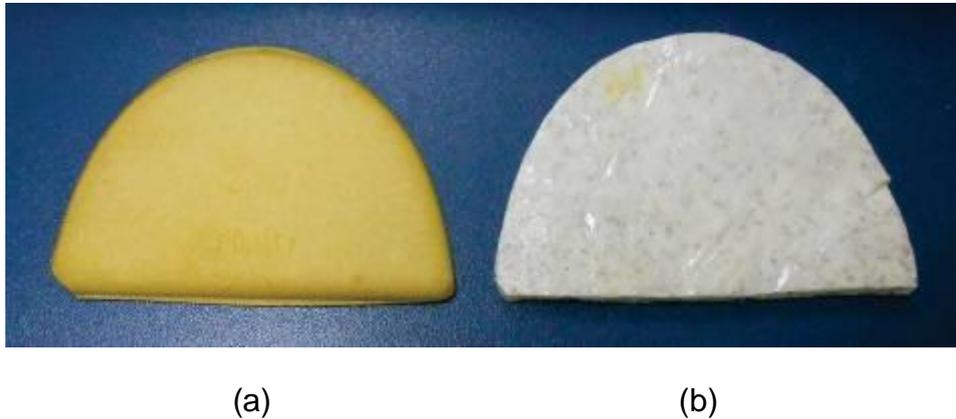


Figura 4.1. a) Material comercial, b) Compósito.

Além da diferença na aparência, observou-se também uma diferença na resistência dos materiais.

### 4.1. Ensaio mecânico dos materiais

A avaliação do comportamento mecânico dos materiais é de extrema importância, pois permite avaliar os dados quantitativos da deformação desses materiais quando sujeitos a cargas de flexão. Os materiais dúcteis, quando sujeitos a esse tipo de carga, são capazes de absorver grandes deformações ou dobramento. A Tabela 4.1 apresenta os resultados de resistência à flexão para o material comercializado, o PU puro e o compósito.

Amostras	Resistência à Flexão (Mpa)	Módulo de Elasticidade (Mpa)
<b>Material Comercial</b>	0,76 ± 0,47	13,2 ± 2,2
<b>PU Puro</b>	0,49 ± 1,08	2,8 ± 0,6
<b>Compósito</b>	0,48 ± 1,23	4,2 ± 1,3

Tabela 4.1. Valor do módulo de elasticidade.

Analisando-se as propriedades mecânicas em flexão do material proposto (compósito), este apresentou um aumento na rigidez devido a inserção de fibra. Desta forma, o ideal seria inserir um maior teor de fibras na matriz de PU para que ocorra um aumento na rigidez. No entanto, o material proposto proporcionará um reforço palmilhar mais macio uniformizando à pressão.

Mileo (2011) ao avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos de PU reforçados com fibras de celulose provenientes da palha de cana-de-açúcar observou que a quantidade de fibras inseridas na matriz tem grande importância sobre as propriedades mecânicas, pois quanto maior o teor de fibras maior a rigidez do material.

A quantidade de reforço inserida na matriz de PU proporcionou uma menor rigidez quando comparado ao material comercial, com isso, o material proposto apresentou maior absorção ao impacto e conseqüentemente maior resistência ao impacto. A Tabela 4.2 apresenta os resultados de energia absorvida e resistência ao impacto para o material comercializado, o PU puro e o compósito.

Amostras	Energia Absorvida (J)	Resistência ao Impacto (KJ/m <sup>2</sup> )
<b>Material Comercial</b>	0,21 ± 0,05	3,50 ± 0,77
<b>PU Puro</b>	0,44 ± 0,04	2,80 ± 0,60
<b>Compósito</b>	0,45 ± 0,12	7,30 ± 0,68

Tabela 4.2. Resistência ao impacto dos materiais.

A absorção de energia nesses materiais para essa aplicação é importante, pois auxilia na prevenção de metatarsalgia, a qual resulta em uma dor na parte frontal do pé, na área dos ossos metatarsos (ossos estes que articulam com as falanges). Embora pareça que a dor é em toda a parte frontal do pé, geralmente é apenas num osso metatarso. Então, quanto maior a resistência ao impacto menor a probabilidade de metatarsalgia.

A Figura 4.2 evidencia claramente a resistência ao impacto dos materiais, mostrando que o material proposto apresenta maior resistência.

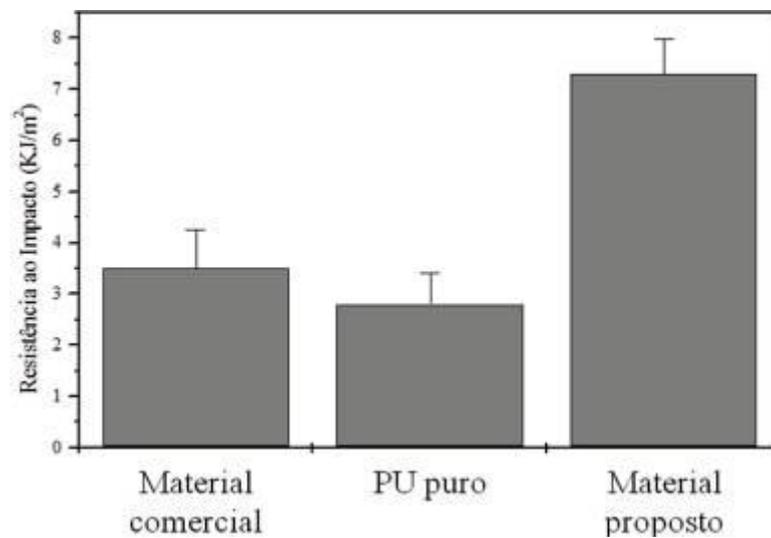


Figura 4.2. Resistência ao impacto dos materiais.

#### 4.2. Determinação da densidade

A determinação da densidade dos materiais é importante, pois permite verificar se a inserção de fibras na matriz influenciou na densidade. Esse resultado é bem significativo, pois quanto menor a densidade, mais leve será o reforço palmilhar. A Figura 4.3 mostra os dados obtidos da densidade dos materiais (compósito, PU puro e o material comercializado).

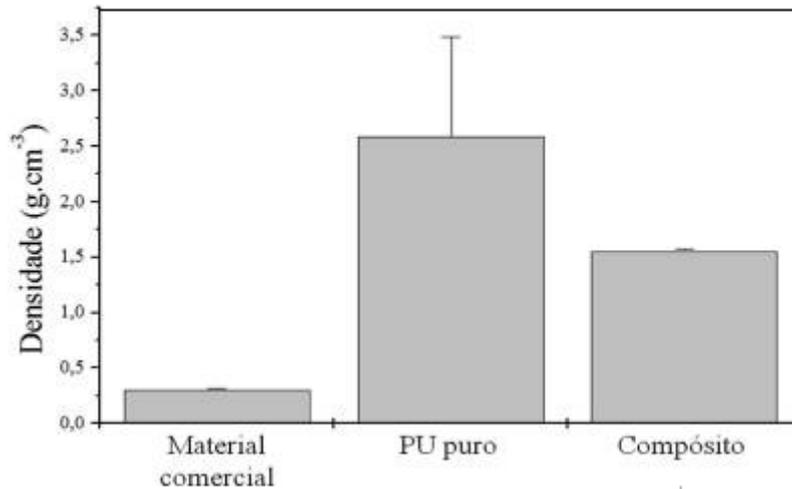


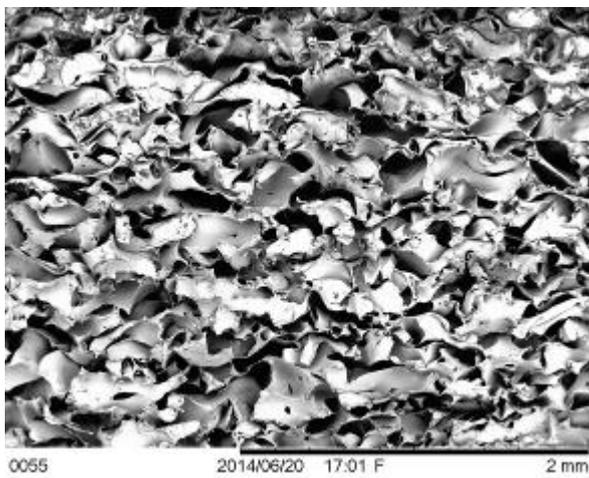
Figura 4.3. Massa específica dos materiais.

Analisando-se os resultados observou-se que o material comercial apresenta menor densidade quando comparado aos demais. No entanto, o material proposto, apresentou menor densidade quando comparado ao PU puro. Este fato ocorreu devido à inserção de fibras naturais, a qual apresenta baixa densidade. Se fosse adicionado EVA ao material proposto também ocorreria uma queda da densidade, visto que o material comercial apresenta EVA em sua composição.

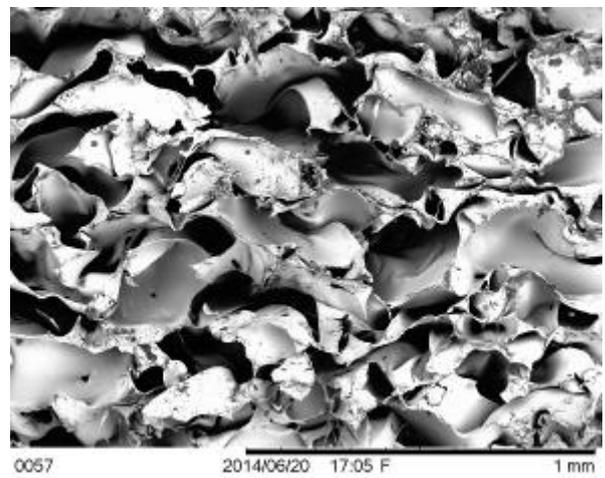
### 4.3. Análise morfológica

As Figuras 4.4 a 4.7 evidenciam as micrografias obtidas dos materiais. O material proposto (compósito) apresentou poros abertos e interconectados em suas microestruturas (Figura 4.6), porém com células menores quando comparadas ao material comercializado (Figura 4.4) e o PU puro (Figura 4.5).

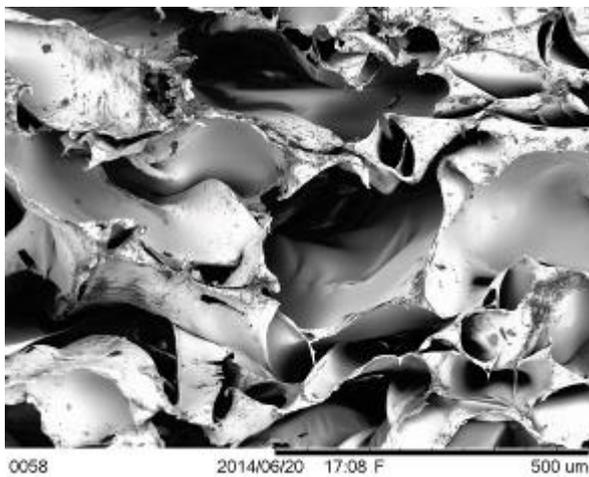
Analisando-se a Figura 4.7 foi observado fragmentos achatados e cilíndricos dispostos de forma ordenada, os quais apresentam uma superfície lisa e homogênea devido à presença dos extrativos, assemelhando-se a uma cera, que ainda estão presentes nas fibras.



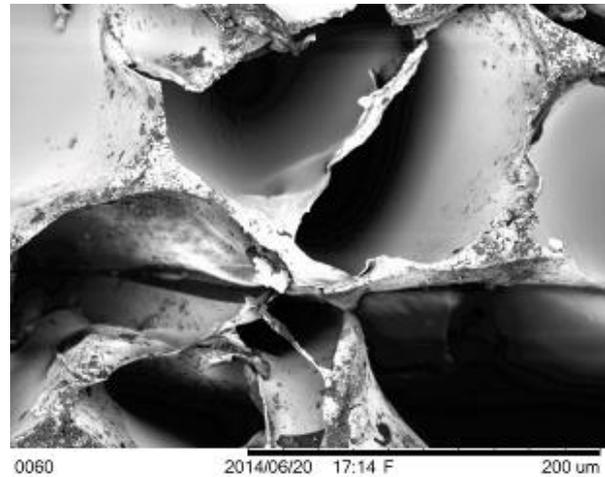
(a)



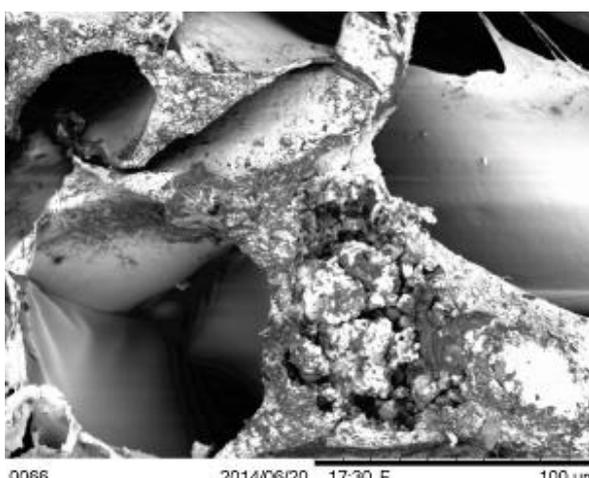
(b)



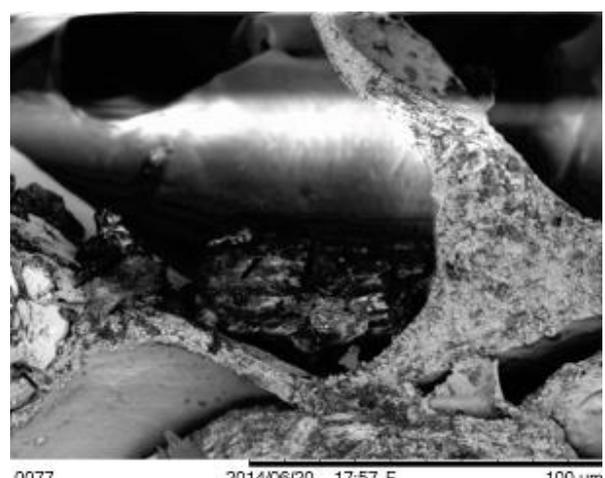
(c)



(d)

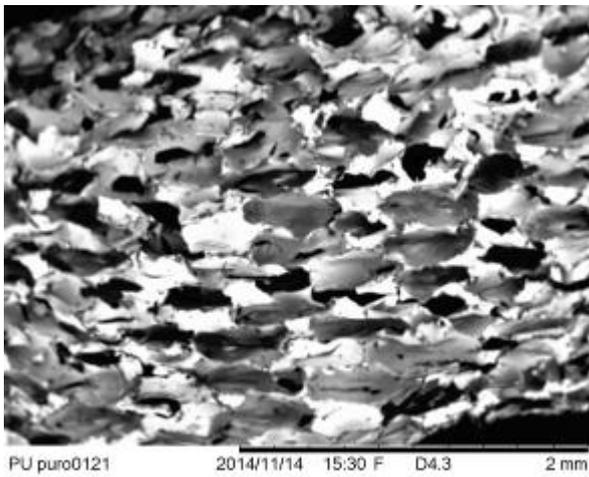


(e)

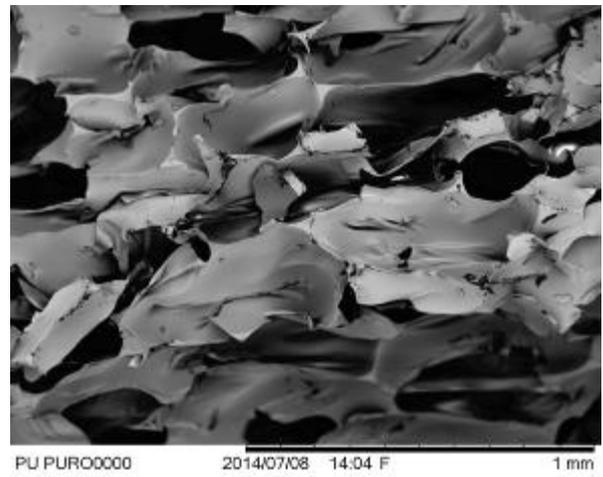


(f)

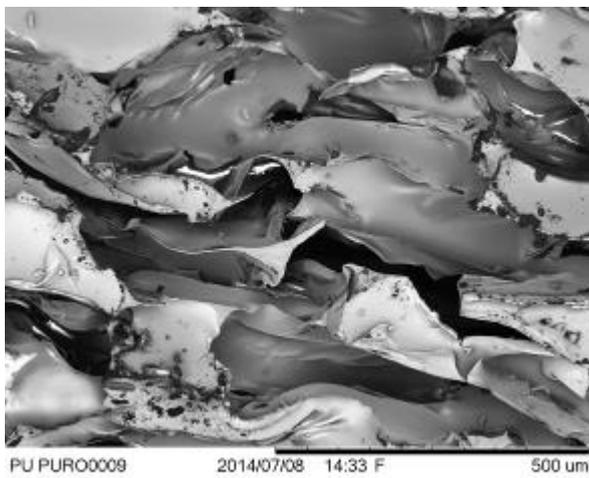
Figura 4.4. MEV do material comercializado ampliado em: (a) 50 vezes, (b) 100 vezes, (c) 180 vezes, (d) 500 vezes, (e) 800 vezes e (f) 1000 vezes.



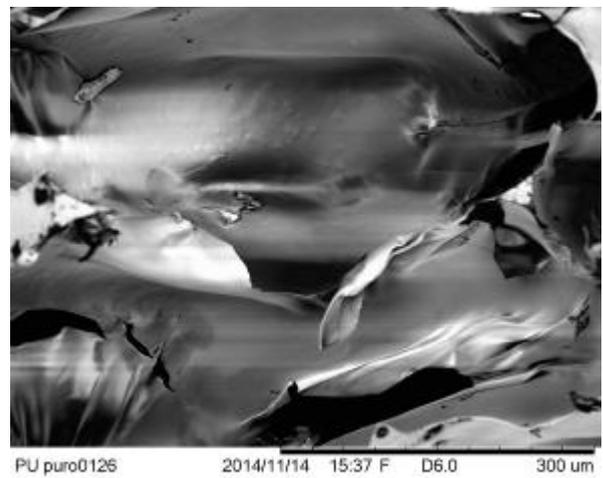
(a)



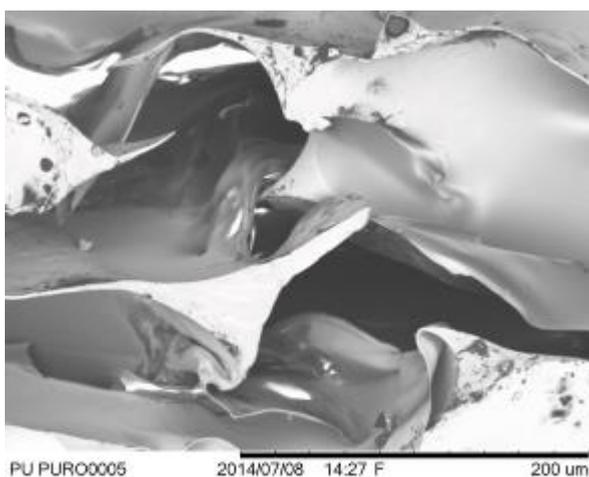
(b)



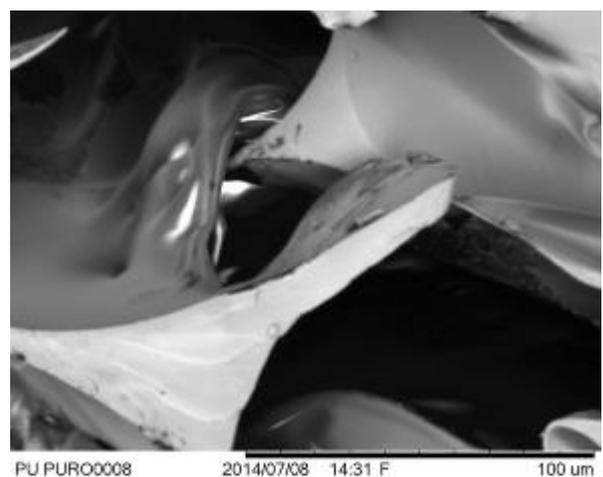
(c)



(d)

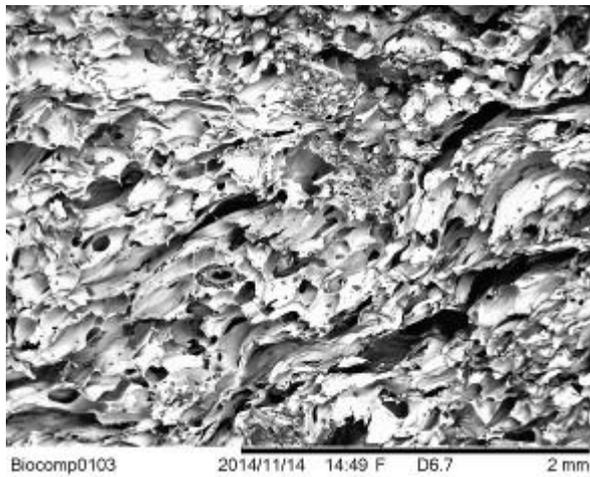


(e)

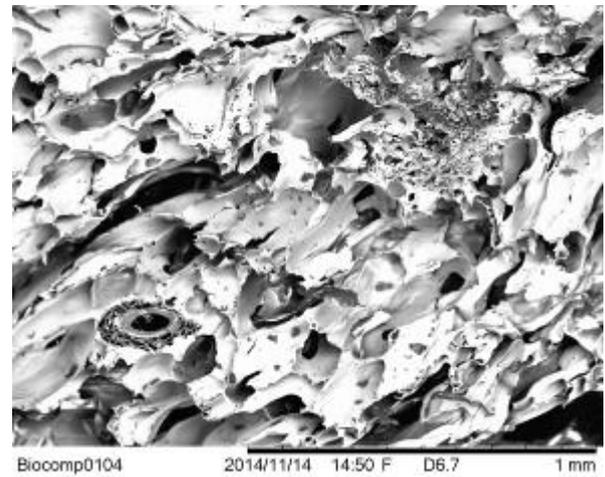


(f)

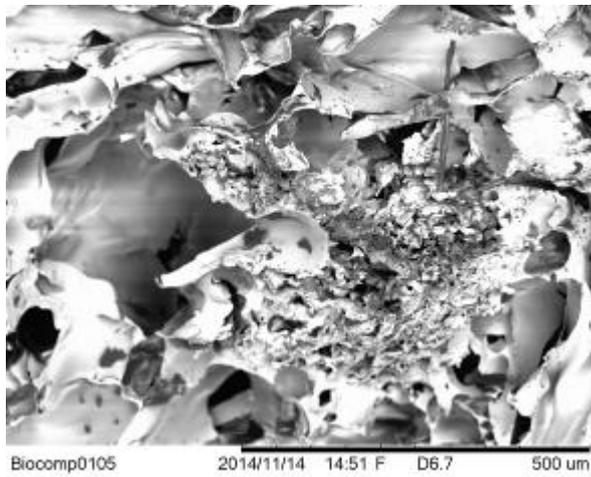
Figura 4.5. MEV do PU puro ampliado em: (a) 50 vezes, (b) 100 vezes, (c) 180 vezes, (d) 300 vezes, (e) 500 vezes e (f) 1000 vezes.



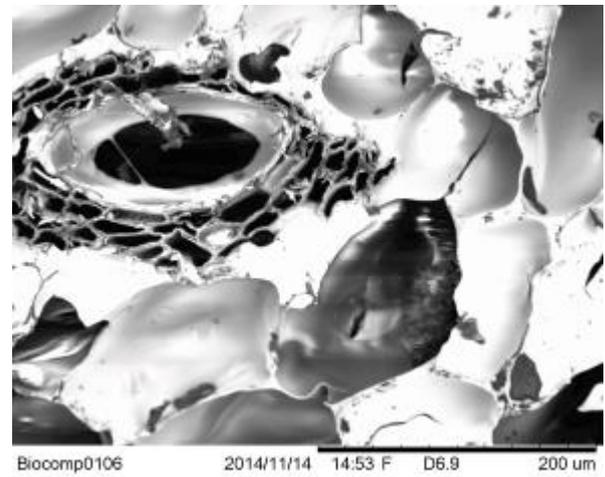
(a)



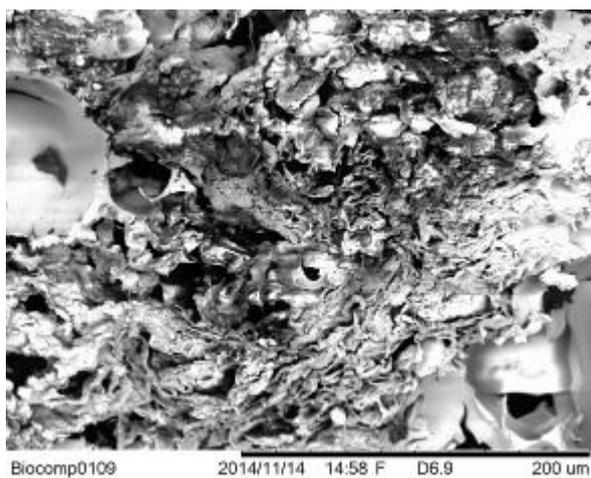
(b)



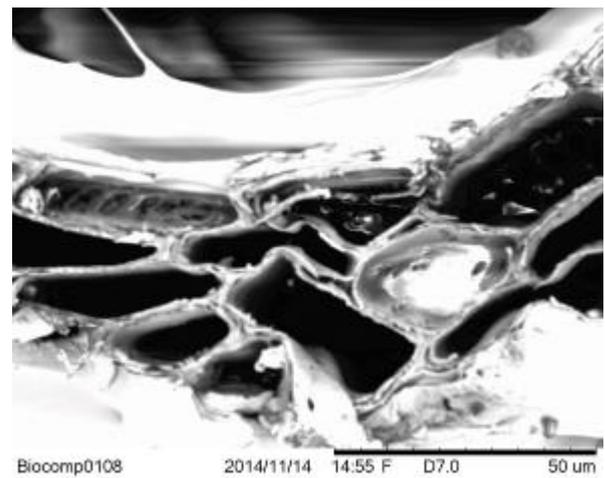
(c)



(d)



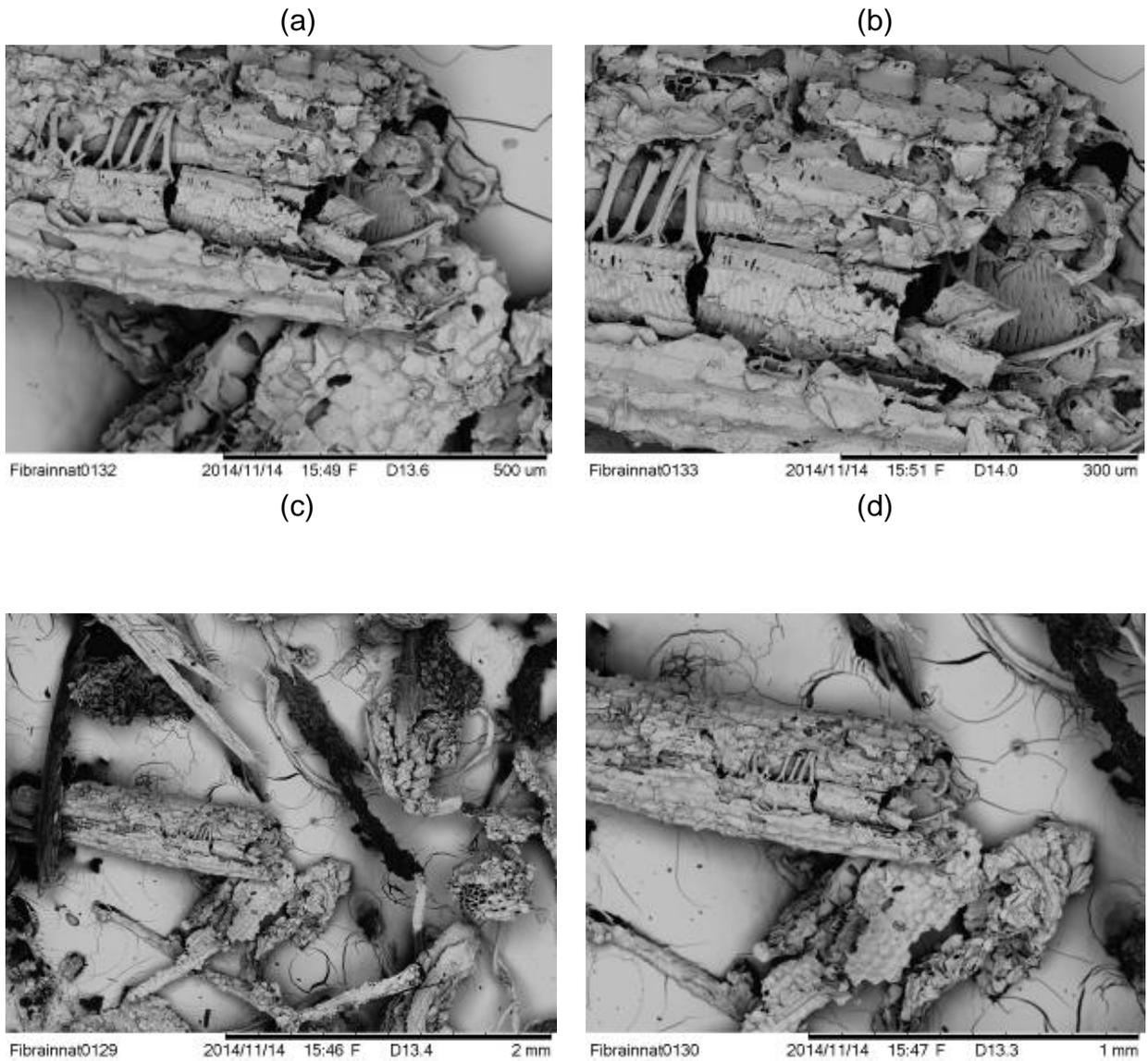
(e)



(f)

Figura 4.6. MEV do material proposto (compósito) ampliado em: (a) 50 vezes, (b) 100 vezes, (c) 200 vezes, (d) 300 vezes, (e) 500 vezes e (f) 1500 vezes.

A Figura 4.6 evidencia claramente uma distribuição de poros heterogênea (região mais clara) e espaços intersticiais (regiões mais escuras). Notou-se também que algumas células permanecem como um filme fino não colapsado, pois durante a fase de expansão algumas células permaneceram parcialmente fechadas, ocorrendo também esse fenômeno devido á presença de fibras.



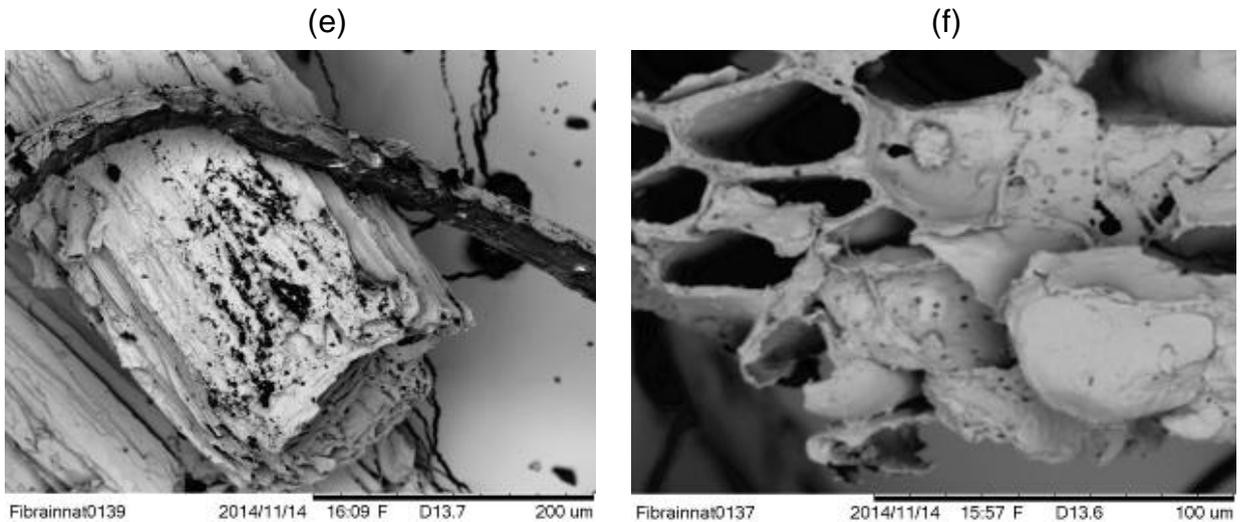


Figura 4.7. MEV da fibra ampliado em: (a) 50 vezes, (b) 100 vezes, (c) 200 vezes, (d) 300 vezes, (e) 500 vezes e (f) 1000 vezes.

A utilização desta técnica foi importante, pois os materiais estudados apresentam porosidade e é de extrema importância identificar um material que não absorva muita umidade dos pés. Quanto maior a célula aberta, maior a facilidade em absorver umidade.

Os materiais em geral apresentam porosidade heterogênea com relação ao tamanho e ao número de poros por área. No entanto, o compósito apresentou um número superior de poros por área, devido à inserção de fibras. A técnica de porosimetria de mercúrio confirmou estes resultados.

#### 4.4. Determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio

O volume médio de mercúrio intrudado no material comercializado foi de 0,6865 cm<sup>3</sup>/g; 0,2410 cm<sup>3</sup>/g para o PU puro de e 0,6318 cm<sup>3</sup>/g para o compósito (material proposto). As Figuras 4.8 a 4.10 evidenciam a plotagem da derivada das curvas cumulativa, dV/dP, versus o diâmetro dos poros dos materiais.

A função  $dV/dP$  é utilizada para determinação do diâmetro em que ocorre a penetração do volume máximo de mercúrio. Esta função é de extrema importância na caracterização de poros, já que esta é utilizada nas análises de distribuição de tamanho de poros  $D_v(d)$ ,  $D_s(d)$  e fração de número de poros (PORTE et al., 2011).

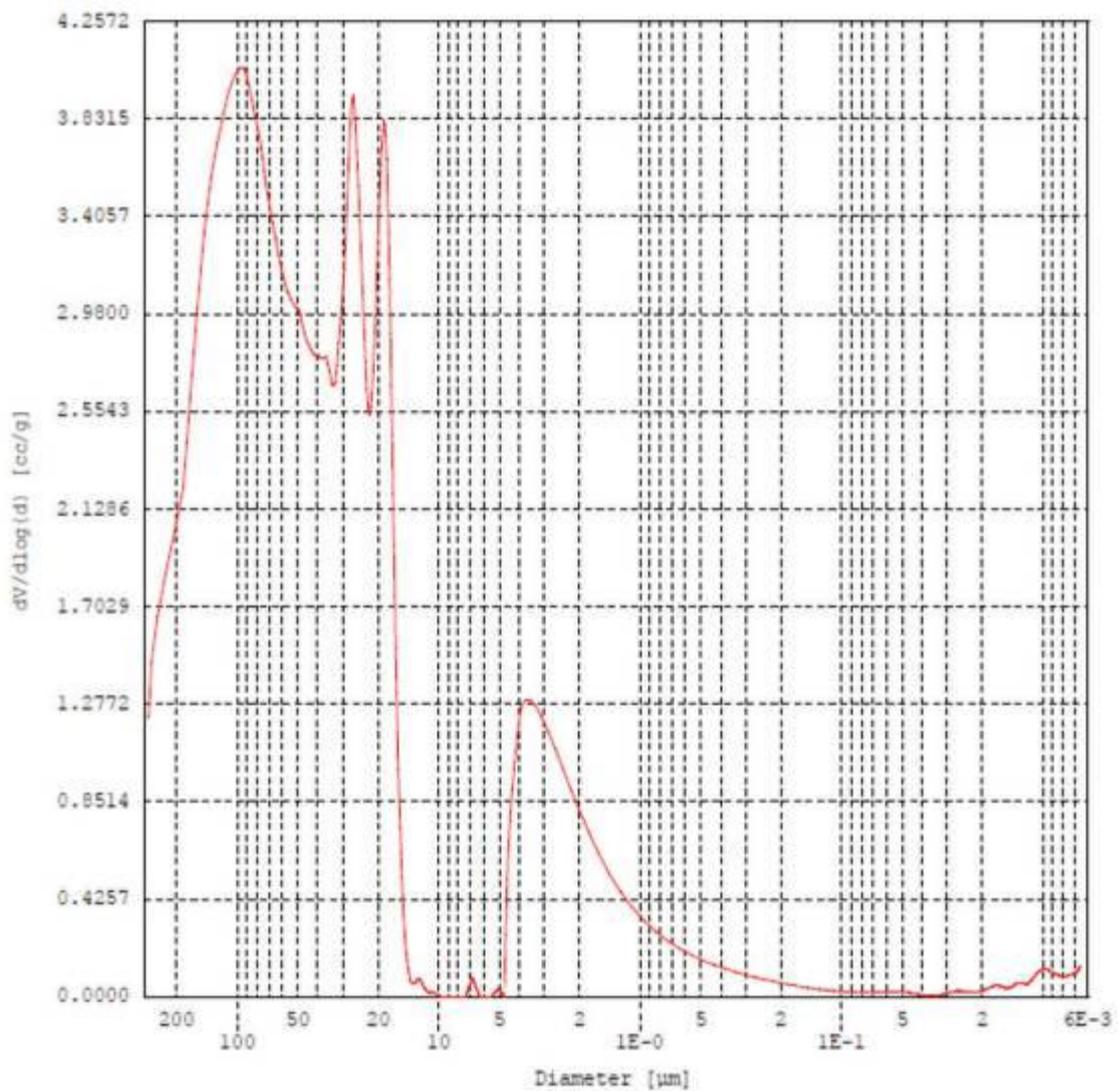


Figura 4.8. Derivada das curvas cumulativas( $dV/dP$ ) x diâmetro dos poros do material comercializado.

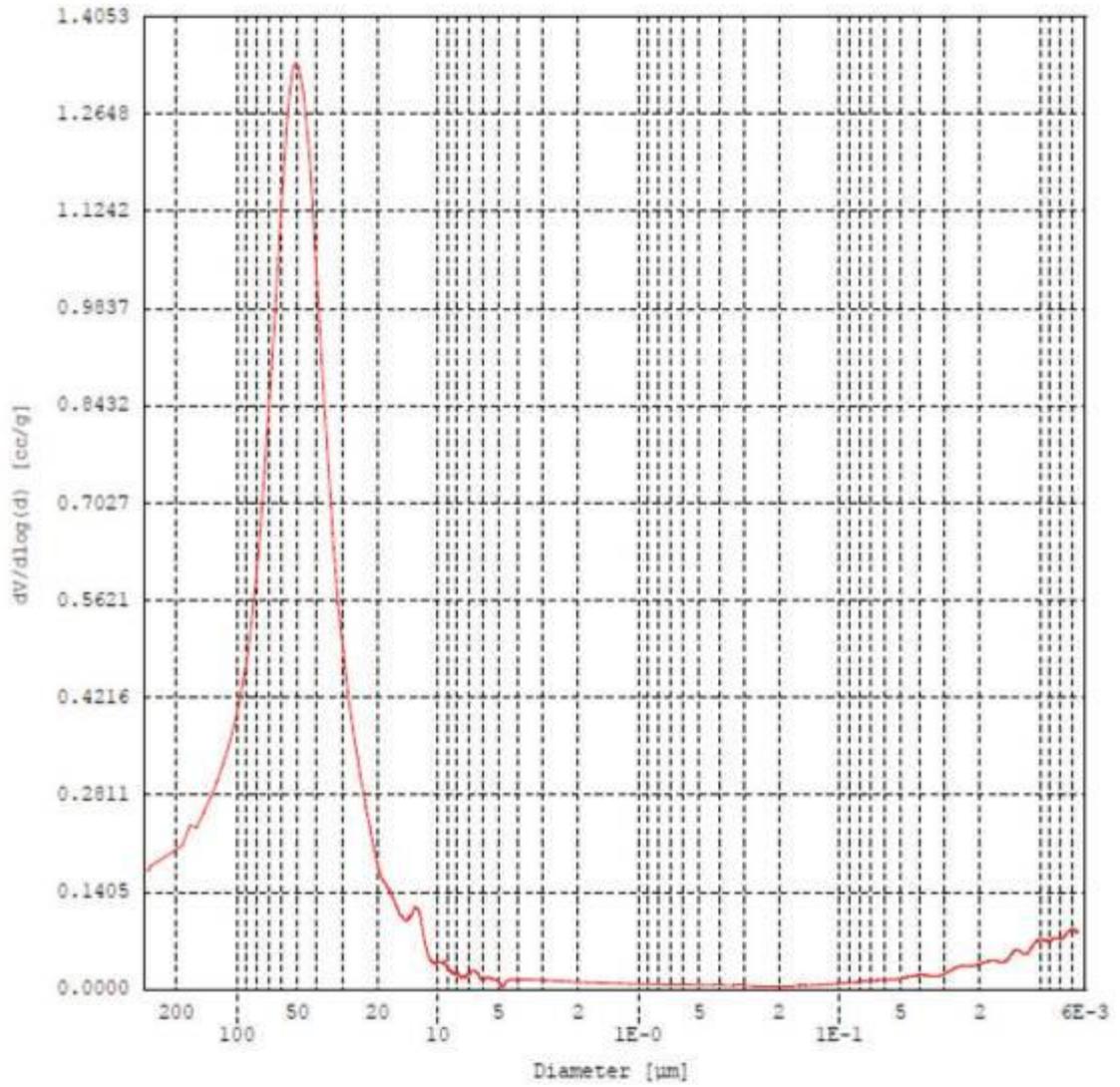


Figura 4.9. Derivada das curvas cumulativa( $dV/dP$ ) x diâmetro dos poros do Pu puro.

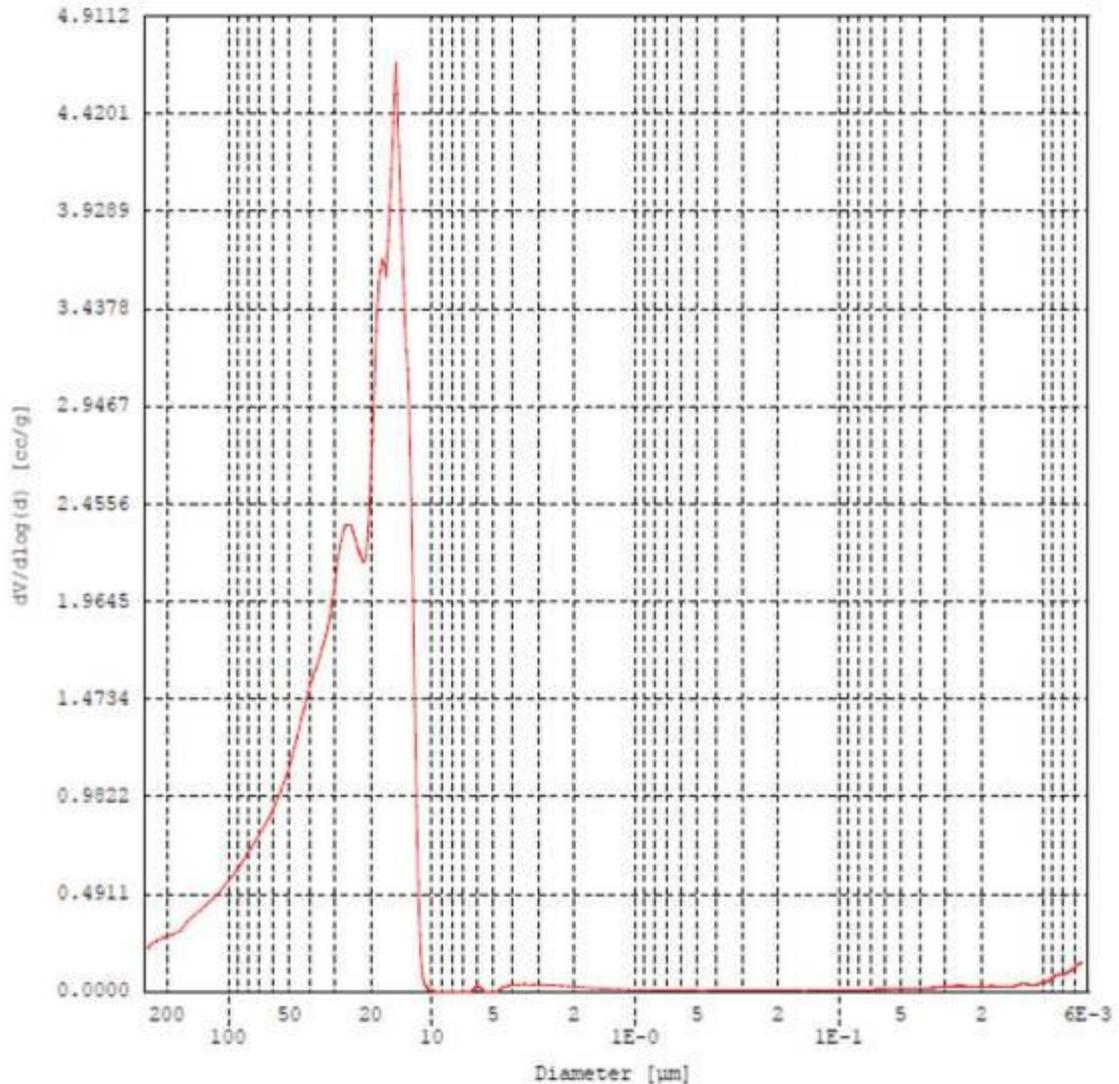


Figura 4.10. Derivada das curvas cumulativas ( $dV/dP$ ) x diâmetro dos poros do compósito (material proposto).

Analisando o perfil apresentado pelo material comercial ilustrado na Figura 4.8., verificou-se a presença de poros com diâmetros predominantes de 20-200  $\mu\text{m}$ , indicados pela apresentação de um pico largo nesta faixa de diâmetro dos poros. Por outro lado, nos demais materiais (PU puro e compósito) verificou-se a presença de poros com diâmetros predominantes de 10-200  $\mu\text{m}$ .

A quantificação da distribuição do tamanho do poro pode ser determinada por meio da distribuição de volume  $Dv(d)$  em função do diâmetro, que apresenta a mudança no volume de mercúrio intrudido por unidade de intervalo do diâmetro do poro (PORTE et al., 2011).



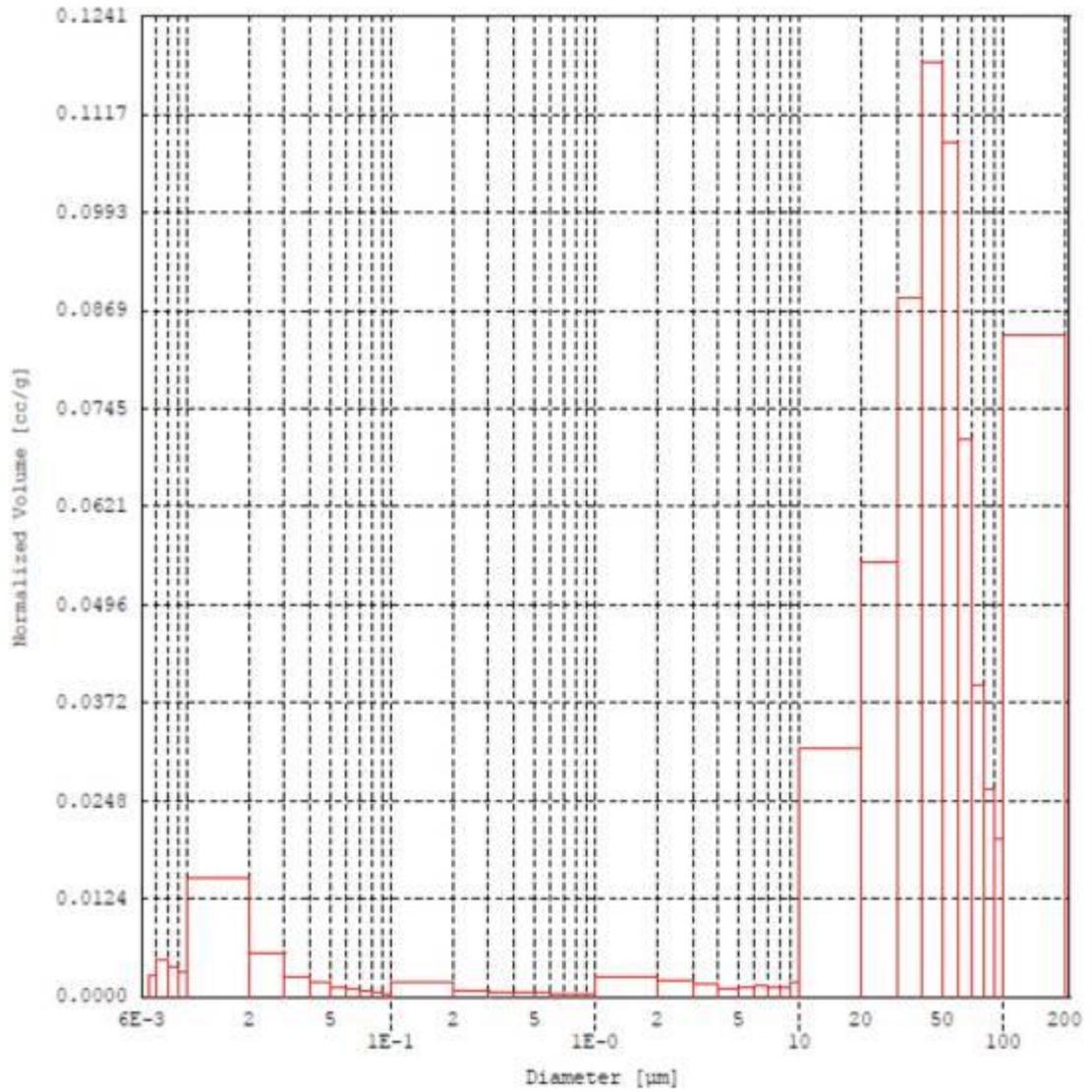


Figura 4.12. Volume de poros x diâmetro dos poros do PU puro.

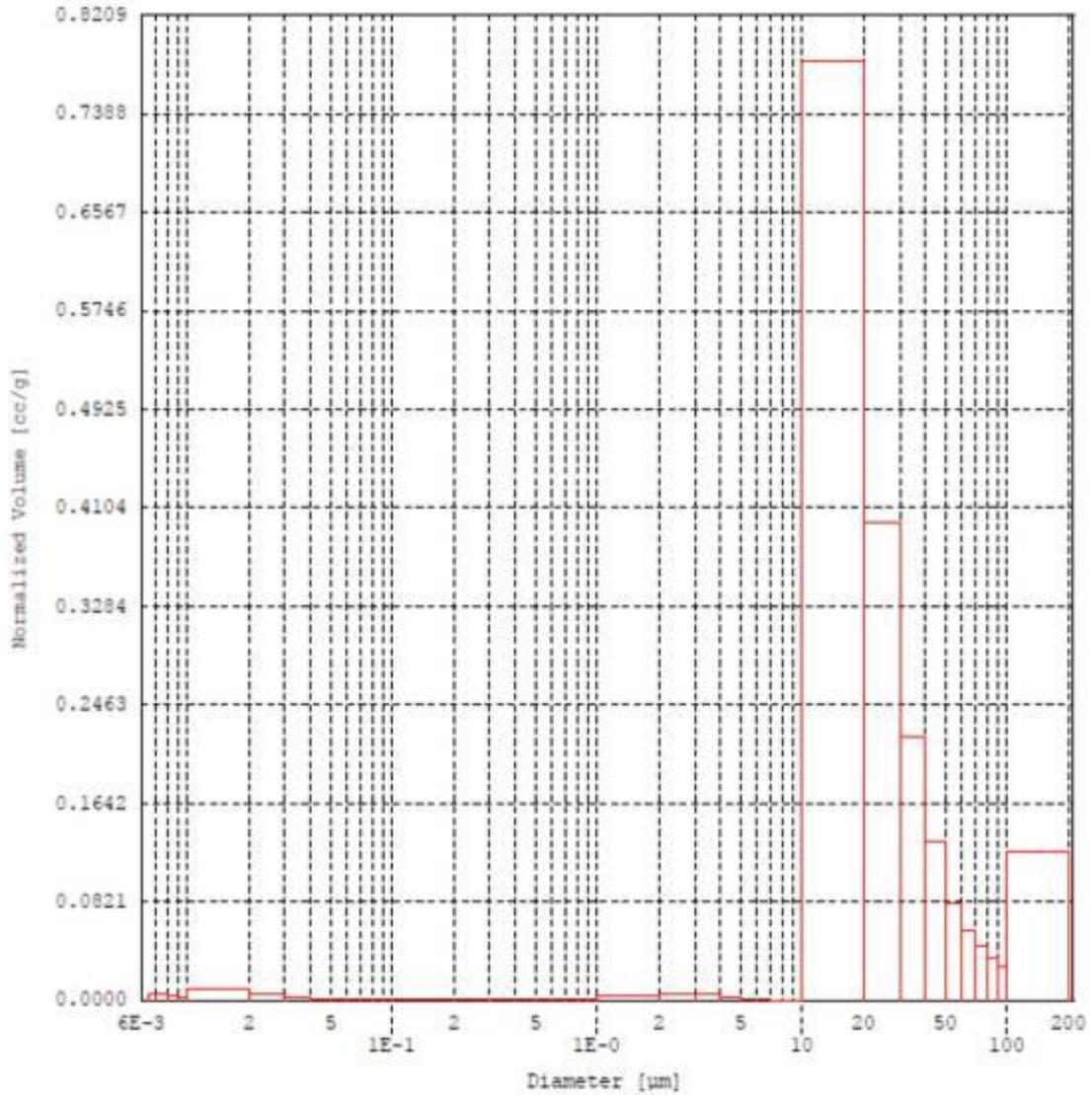


Figura 4.13. Volume de poros x diâmetro dos poros do compósito.

#### 4.5. Análise térmica

A termogravimetria (TGA/DTG) foi utilizada para verificar a estabilidade térmica e degradação dos materiais. Esta técnica consiste em propriedades importantes, pois permite avaliar possíveis aplicações. As curvas de TGA/DTG dos materiais estão apresentadas nas Figuras 4.14 a 4.16.

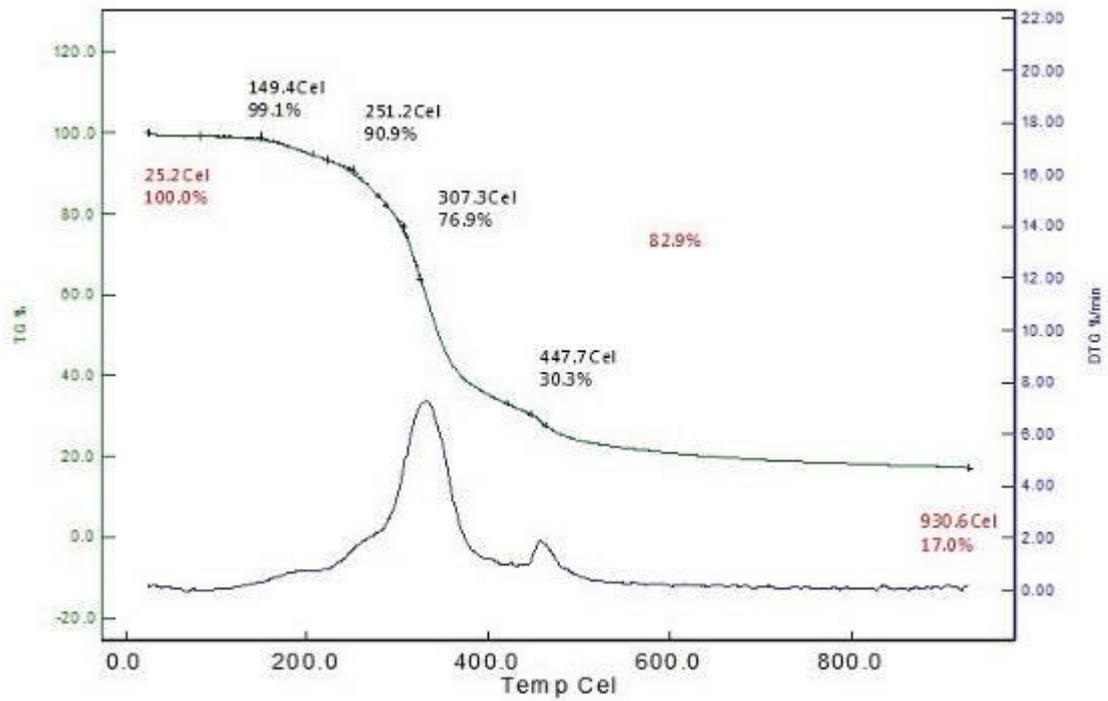


Figura 4.14. Curvas de TG e DTG do material comercial.

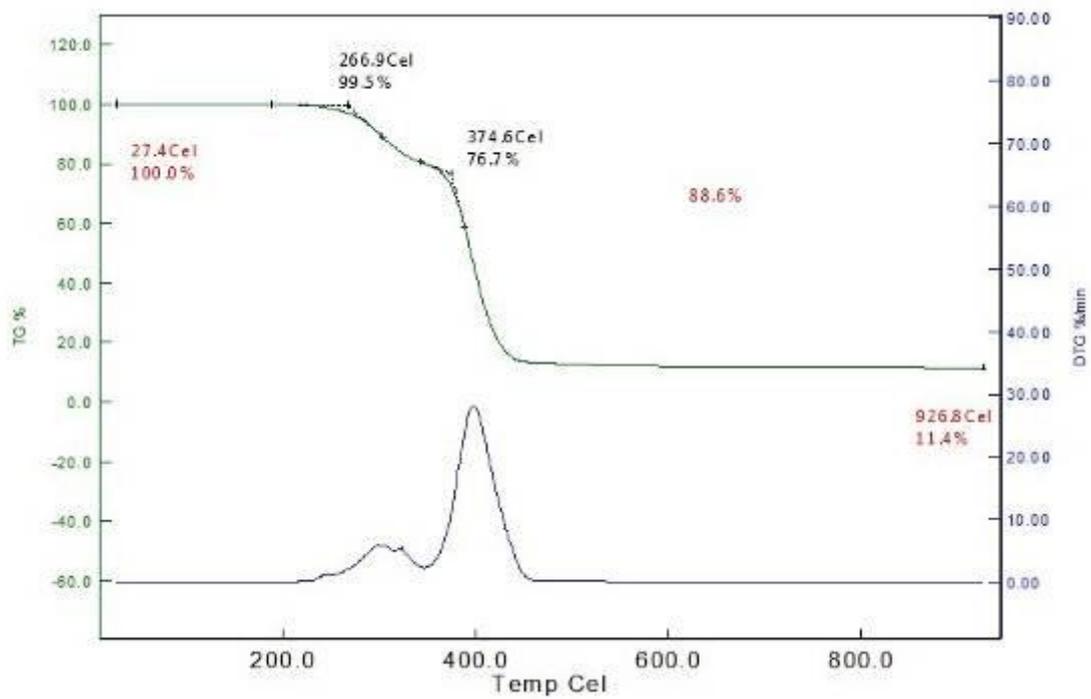


Figura 4.15. Curvas de TG e DTG do PU puro.

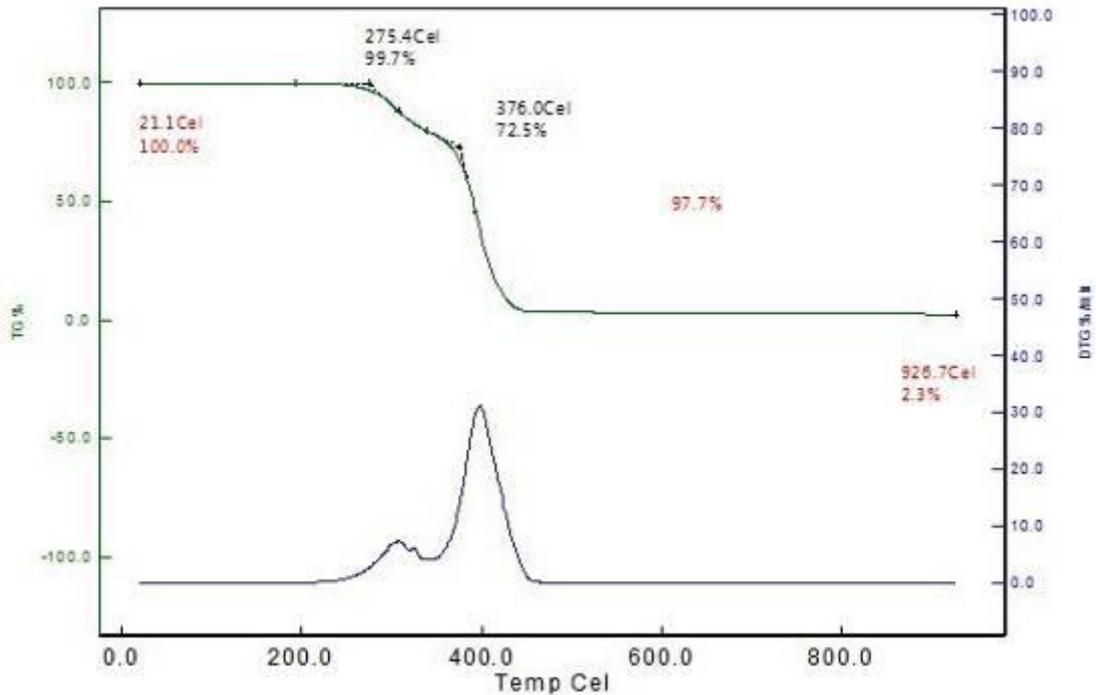


Figura 4.16. Curvas de TG e DTG do compósito.

Comparando-se as curvas TGA/DTG dos materiais são observados comportamentos similares. Os processos de degradação dos materiais ocorreram em dois estágios. A temperatura inicial da degradação encontra-se em torno de 270°C, indicando que os materiais não devem ser expostos a temperaturas próximas a esta, pois poderá comprometer a integridade dos materiais.

O início da degradação começa nas ligações uretanas, pois estes são materiais instáveis termicamente, sendo que os resíduos a partir de 500°C estão correlacionados com a presença de isocianatos no polímero (MILANESE, 2008).

A 600°C a perda de massa do material comercial é de 79% e o material proposto é de 97%. A Tabela 4.2 mostra a perda de massa em diferentes temperaturas e os picos de degradação dos materiais.

Analisando-se a Tabela 4.3 observa-se que o pico de degradação do compósito e do PU puro se desloca para temperaturas ligeiramente inferiores quando comparado ao material comercial. Observou-se que até 300 oC o compósito apresenta maior estabilidade térmica quando comparado aos demais materiais. No entanto, após esta temperatura o compósito apresenta maior perda de massa quando comparado aos demais.

Amostras	Perda de Massa (%)						Temperatura de Degradação (°C)	
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C		
<b>Material Comercial</b>	0,92	4,90	21,60	64,70	76,00	79,10	307,3	447,7
<b>PU Puro</b>	0,00	0,14	10,20	57,40	87,20	88,00	266,9	374,6
<b>Compósito</b>	0,14	0,16	9,20	65,50	96,80	97,00	275,4	376,0

Tabela 4.3. Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais.

## 5. CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos neste trabalho foi possível desenvolver um compósito obtido de poliuretano (PU) derivado do óleo de mamona reforçado com fibras da palmeira real australiana para aplicação em palmilhas proporcionando conforto e redução do impacto ambiental quando comparado ao material comercializado atualmente.

Quanto à caracterização e obtenção dos compósitos, poliuretano puro e o material comercial as principais conclusões foram:

- O compósito apresentou maior estabilidade térmica quando comparado ao material comercializado;
- O compósito apresentou poros abertos e interconectados em suas microestruturas, porém com células menores quando comparadas ao material comercializado;
- Por meio da técnica de porosimetria de Hg observou-se que o material comercial e o compósito apresentaram menores diâmetros;
- O material compósito apresentou maior densidade, rigidez e resistência ao impacto quando comparado ao material comercializado.

Desta forma, pode-se afirmar que o material proposto apresentou propriedades interessantes para uma possível aplicação como reforço palmilhar.

## 6. REFERÊNCIAS

ADENESKY FILHO, E. Resíduos agroindustriais da Palmeira Real da Austrália *Archontophoenix alexandrae* H. Wendl. & Drude como componente para substratos de espécies ornamentais. 2007, 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC.

AKCELRUD, L. Fundamentos da Ciência dos Polímeros, 1a Ed. Barueri, Editora Manole Ltda., p1-10, 2007.

AKIL, H.; ZAMRI, M. H. Performance of natural fiber composites under dynamic loading. *Natural Fibre Composites*, p.323-344, 2014.

AKRAM, T.; MEMON, S. A.; OBAID, H. Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash. *Construction and Building Materials*, Amsterdã, v.23, p.703-712, 2009.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. *Ciência e Engenharia dos Materiais*, 1a Ed. São Paulo, Editora Cengage Learning, p 10-15, 2008.

AZUMA, R. Y.; BAILLOT, R.; BEHRINGER, S.; FEINER, S.; JULIER, B. Recent Advances in Augmented Reality. *IEEE Computer Graphics and Applications*. November/December 2001.

BARTLETT, R. *Sports biomechanics: Effects of sports equipment and technique*. Editora E& FN Spon; London, 1999.

BENINI, K. C. C. C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas:HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, 2011.

BPMCC: “Base de Pesquisa em Materiais Compósitos e Cerâmicos do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM)”, UFRN, banco de dados, 2007.

BUILDFUN, 2010. Disponível em:  
<<http://buildfun.blogspot.com.br/2010/12/archontophoenixalexandrae.html>>. Acessado em 14 de novembro de 2013.

CALLISTER JR. W. D. Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução, 5 a Ed. Rio de Janeiro, Editora LTC, p. 348-359, 2002.

CANEVAROLO Jr. S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. Editora Artliber, 2007, São Paulo- SP.

CANGEMI, J. M. Biodegradação de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona, 2006, 163f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2006.

CAVALCANTE, F.S. A importância da mamona para a agricultura familiar no estado da Paraíba. Revista Eletrônica de Ciências, 2005. Disponível em:  
<[http://www.cdcc.usp.br/ciencia/artigos/art\\_27/mamona.html](http://www.cdcc.usp.br/ciencia/artigos/art_27/mamona.html)>. Acesso em 9 de setembro de 2013.

CHAND, N., DAN, T. K., VERMA, S., ROHATGI, P. K., Rice husk filled polyester resin composites, Journal Materials Science Letters 6, 733.

COITINHO, T. B. Dinâmica da degradação in vitro da fibra em detergente neutro e qualidade a silagem do resíduo de palmeira real australiana (*archonthophoenix alexandrae*). 2013, 56f. Dissertação (Pós Graduação em Zootecnia), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2013.

COMELLI, F. C. MIRANDA, R. D. Estudo comparativo da influência entre a palmilha ortopédica e proprioceptiva na postura corporal. 2007, 43f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Fisioterapia), Centro Ciências da Saúde, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau-SC, 2007.

CORDEIRO, G. C. Caracterização física mecânica de materiais utilizados em palmilhas para diabéticos. 2010, 59f. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia), Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos-SP, 2010.

CORREIA, E. A. S. Compósitos de matriz geopolimérica reforçados com fibras vegetais de abacaxi e de sisal. 2011, 113f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PA, 2011.

DUARTE, E. S. Avaliação da cinemática da marcha em um indivíduo com discrepâncias simuladas de membros inferiores. 2013, 14f, Artigo Científico (Pós- Graduação em Reabilitação em Ortopedia e Traumatologia com ênfase em Terapia Manual). Faculdade Ávila, Goiânia- GO.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação, 1a Ed. São Carlos, Editora Artliber., p. - , 2006.

EMSLEY, J. Moléculas em Exposição, 1a Ed. São Paulo, Editora Edgard Blucher., p. - , 2001.

FENGEL, D., WERNEGER, G. Wood: chemistry, ructure, reactions. Walter de Gruyter, 2a Ed., USA: p. 66-100, 1989.

FERREIRA, N. R. A. O calçado como artefato de proteção à diferenciação social: A história do calçado da Antiguidade ao século XVI. Editora Ciência et Praxis, v.3, n.6, 2010.

FILHO, G. D. S. Comportamento mecânico dos poliuretanos derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: Contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril. 2011, 192f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade de São Paulo, São Carlos- SP, 2011.

FONSECA, V. M. Estudo comparativo das propriedades mecânicas em compósitos poliéster/sisal quimicamente tratados. 1998, 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte-RN, 1998.

GAFANIZ, A. L. G.; PIRES, P. Análise cinemática da marcha. 2006, 22f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica). Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa-LX, 2006.

KULA, D.; TERNAUX, É.; HIRSINGER, Q. Materiologia: O guia criativo de materiais e tecnologias, 1a Ed. São Paulo, Editora SENAC., p - , 2012.

LEVY, L. C.; PARDINI, F. Compósitos Estruturais - Ciência e Tecnologia. 1 ed. São Paulo: Edgar Blucher Editora., 2006.

LOPES, T. J. Desenvolvimento de estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

MAFINSKI, M; CORDEIRO, R. M. A influência da palmilha termomoldada na postura corporal. 2005, 54f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Fisioterapia), Centro Ciências da Saúde, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau-SC, 2005.

MARA, V., HAGHANI, R., HARRYSON, P. Bridge decks of fibre reinforced polymer (FRP): A sustainable solution. *Construction and Building Materials*, v.50, p.190-199, 2014.

MARINUCCI, G. Materiais compósitos poliméricos: Fundamentos e tecnologia, 1ª Ed. São Paulo, Editora Artliber., p - , 2011.

MARQUES, B. R.; MARTINS, L. J. R. Poliuretano derivado de óleo de mamona: De meio ambiente a biocompatibilidade. . 16f, Lins-São Paulo, 2009.

MATTOS, H. M. Análise do equilíbrio postural estático após o uso de palmilhas proprioceptivas. 2006, 69f. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia), Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos-SP, 2006.

MILANESE, A. C. caracterização de compósitos de matrizes sintética e semi-sintética reforçadas com fibra de sisal. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá-SP, 2008.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Manual de Adaptações de Palmilhas e Calçados. In, SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE, DEPARTAMENTO DE VIGILÂNCIA EPIDEMIOLÓGICA. – 2. Ed. Editora Revista. e ampliada. Brasília, 2008. Disponível em: <[http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/palmilhas\\_calçados.pdf](http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/palmilhas_calçados.pdf)>. Acesso em: 03 fev. 2013.

MYBESTCHALLENGE, 2010. Disponível em:  
<<http://www.mybestchallenge.com/blog/principios-fisicos-empoleados-al-correr/>>.  
Acessado em 05 de agosto de 2013.

MILÉO, P. C. ; ROCHA, G. J. M. ; Gonçalves, A. R . Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de mamona (*Ricinus communis* L.). In: I SEMANA DE BIOTECNOLOGIA INDUSTRIAL, Lorena. 2009.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: O agronegócio da mamona no Brasil, 2001. 350f. Embrapa, Brasília, 2001.

MORRISON, R.; BOYD, R. Química Orgânica, 7a Ed. Lisboa, Editora Fundação Kaloustre Gulbekian, 1981.

NETO, S.C. Usos e Aplicações do Óleo de Mamona, In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, Salvador-BA, 2008.

NETTER, F. H. Atlas de Anatomia Humana. 2ºEd, Editora Artmed, Porto Alegre, 2000.

OGUNNIYI, D.S. Castor oil: A vital industrial raw material. Bioresource technology, v.97, n.9, p.1086-1091, 2006.

PORTAL ASSINTECAL BY BRASIL. Ecopol apresenta ao mercado brasileiro seu poliuretano ecológico. Disponível em: <http://www.assintecal.org.br>. Acesso em: 01 de julho de 2014.

PORTE, L. H. M.; LEAO, M. H. M. R.; PORTE, A. Avaliação da porosidade de microcápsulas contendo proteína bioativa por porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. *Química Nova*, v.34, p. 1582-1587, 2011.

PRYSIEZNY, W. L., Podoposturologia. Reprogramação da tonicidade muscular através de palmilhas posturais. 2009, 92p. Apostila. Intercom Sociedade Brasileira de Estudos Interdisciplinares da Comunicação, Brusque-SC, 2009.

RAMIRES, E. C. Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicol reforçadas com fibras naturais. 2010, 64f. Tese (Doutorado em Ciência), Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2010.

RAMOS, M. G.; HECK, T. C. Cultivo de Palmeira-real-da-austrália para produção de palmito. *Boletim Didático*, Epagri n. 40. 2. Ed. Florianópolis-SC, 2003. 32p.

REIS, L. S.; PEREIRA, A. C. C.; MULINARI, D. R. Influencia do agente compatibilizante nos compósitos PP reforçados com fibras da palmeira. In: 12o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. *Influência do agente compatibilizante nos compósitos PP reforçados com fibras da palmeira*, 2013.

RIBEIRO, J. H. SOS. Palmito. *Revista Globo Rural*, v.3 n.14, Novembro 1996.

RODRIGUEZ, F. Poliuretanos em notícia. Comissão Setorial de Poliuretanos da Abiquim • Número X, 2009.

SAHEB, D.N. & JOG, J.P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. *Advances in Polymer Technology* . John Wiley & Sons, v.18, n.4, p.351 - 363, 1999.

SANTOS, R. C. C. Avaliação da resistividade elétrica do concreto como parâmetro para a previsão da iniciação da corrosão induzida por cloretos em estruturas de concreto. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil). Universidade Federal de Brasília, Brasília - DF, 2006.

SCHETTINO JUNIOR, M.. Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NAOH. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Espírito Santo, Vitória - ES, 2004.

SILVA, P. Maldita pronação: Soluções para pronação. Disponível em:  
<<http://podaly.com.br/site/palmilhas/esportiva/1730>>

SIMAS, K. N. Resíduo do processamento da palmeira-real (*archontophoenix alexandrae*) orgânica: Caracterização físico-química, aplicação em biscoitos fibrosos sem glúten e avaliação sensorial pelo consumidor celíaco. 2008,168f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2008.

SILVESTRE G. D. F. Comportamento Mecânico Dos Poliuretanos Derivado De Óleo De Mamona Reforçado Por Fibra De Carbono: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril. 2011, 192f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade de São Paulo, São Carlos- SP, 2011.

SJÖSTRÖM, E.; ALEN, R. Analytical Methods in Wood Chemistry, 316p. Pulping, and Papermaking. Springer Science & Business Media,1998.

TAGLIARI, P. S. A agroindústria artesanal: uma conquista da dignidade e do valor da pequena agricultura familiar. Revista Agropecuária Catarinense, v.11, n.3, p.30-40, 1997.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, v.109, p.102-117, 2014.

TORTORA, G.J.; DERRICKSON, B. *Corpo Humano: Fundamentos de anatomia e fisiologia*, 8a Ed, Editora Artmed, São Paulo-SP, 2012, p.154, 156.

UZZO, R.P.; BOVI, M.L.A.; SPIERING, S.H.; SÁES, L.A. Coeficiente de caminhamento entre caracteres vegetativos e de produção de palmito da palmeira real australiana. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v.21, n.1, p. 136-142, 2004.

VILAR, W. D. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*, 3a Ed. Vilar Consultoria, Rio de Janeiro-RJ, 2005.

WIEBECK, H.; HARADA, P. *Plásticos da engenharia: tecnologia e aplicações*, 1a Ed. Editora Artliber São Paulo-SP, 2005.