

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

VENILTON MENEZES VIEIRA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM FIBRAS DE REFORÇO
E MATRIZ DE POLIURETANO PARA APLICAÇÕES DE REVESTIMENTO**

BELO HORIZONTE

2023

VENILTON MENEZES VIEIRA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM FIBRAS DE REFORÇO
E MATRIZ DE POLIURETANO PARA APLICAÇÕES DE REVESTIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio

BELO HORIZONTE

2023

Ferreira, Venilton Menezes Vieira.
F383d Desenvolvimento de compósitos baseados em fibras de reforço e matriz de poliuretano para aplicações de revestimento / Venilton Menezes Vieira Ferreira. – 2023.
73 f. : il.
Orientadora: Patrícia Santiago de Oliveira Patricio.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.
Bibliografia.

1. Materiais compósitos. 2. Polímeros. 3. Poliuretanos. 4. Revestimentos. I. Patricio, Patrícia Santiago de Oliveira. II. Título.

CDD: 620.118

VENILTON MENEZES VIEIRA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM FIBRAS DE REFORÇO
E MATRIZ DE POLIURETANO PARA APLICAÇÕES DE REVESTIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Belo Horizonte, 23 de agosto de 2023.

Aprovado pela Banca Examinadora:



Documento assinado digitalmente

PATRICIA SANTIAGO DE OLIVEIRA PATRICIO

Data: 28/08/2023 15:42:23-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio (Orientadora)



Documento assinado digitalmente

EMERSON FERNANDES PEDROSO

Data: 28/08/2023 15:14:35-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso

**ANGELO ROCHA DE
OLIVEIRA:03964480622**

Assinado de forma digital por ANGELO

ROCHA DE OLIVEIRA:03964480622

Dados: 2023.09.11 13:39:35 -03'00'

Prof. Dr. Angelo Rocha de Oliveira

À minha amada família, por sempre me apoiar durante todo esse trajeto e ser a minha base para todas as minhas conquistas e felicidades e o colo onde recebo consolo nos momentos de dificuldade e de tristezas

“Nós somos o que fazemos. O que não se faz não existe. Portanto, só existimos nos dias em que fazemos. Nos dias em que não fazemos apenas duramos.”

(VIEIRA, Pe. Antônio)

AGRADECIMENTOS

Agradeço e louvo primeiramente a Deus que sempre me guiou e me iluminou em toda essa caminhada. Nos momentos de luz e de escuridão Ele sempre esteve comigo me dando forças para completar esse ciclo.

Agradeço ao CEFET-MG por todo o suporte oferecido me disponibilizando a estrutura e as condições necessárias para a realização desse trabalho.

Presto meus agradecimentos especiais à Prof. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio, pela disponibilidade em me orientar nesse trabalho e pelos seus valiosos ensinamentos dentro e fora de sala de aula que tanto me agregaram como pessoa e como pesquisador.

Estendo ainda meus sinceros agradecimentos ao Prof. Patterson Patricio de Oliveira, que me co-orientou e abriu as portas do IntechLab para mim, desde a graduação, e tanto me ensinou e confiou em mim. Agradeço imensamente também ao Prof. Emerson Fernandes Pedroso, ao Prof. Paulo Fernando Ribeiro Ortega e ao Prof. Ângelo Rocha de Oliveira, que se dispuseram a participar da avaliação desse trabalho e muito contribuíram para a melhoria do mesmo.

Agradeço ainda à minha família e a todos os amigos que me apoiaram e acreditaram em mim, em especial, aos meus colegas e amigos de laboratório Jhonatan Bispo de Oliveira, Anderson Ravik dos Santos, Henrique Giácomo Pereira Menezes, Gabriel Silveira de Novaes, Ingrid Amélia dos Santos Matusinho, Ítalo Rocha Coura e tantos outros que me ajudaram de alguma forma, seja na realização desse trabalho ou deixando mais leve o frenesi do dia a dia.

Devo deixar meu agradecimento a todos os servidores do CEFET-MG por toda a ajuda que me foi prestada direta ou indiretamente, seja com algum favor ou com um simples "Bom dia!" sorridente.

Por fim agradeço a todas as pessoas que, mesmo no seu anonimato, contribuíram de alguma forma para a conclusão desse trabalho ou para a conclusão dessa etapa da minha vida. A todas essas, o meu "Muito obrigado!".

RESUMO

Atualmente, a utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras (PRF) vem sendo cada vez mais observada nos mais diversos campos da engenharia, principalmente nas áreas de construção civil, aeroespacial, naval e de transportes e outros mais setores. Esse aumento da utilização se justifica pela combinação das elevadas propriedades mecânicas das fibras, aliada à baixa densidade dos materiais poliméricos, que fazem com que esses materiais compósitos ganhem um elevado custo-benefício para diversas aplicações. O presente trabalho tem como proposta o desenvolvimento de um material compósito a base de poliuretano (PU) reforçado com tecidos de diferentes fibras, incluindo a fibra de aramida oriunda de descartes da área de segurança, para atuar como reforço para concreto. Foram estudadas propriedades físico-químicas e mecânicas do material compósito aplicado no concreto de modo a compará-lo sem e com reforço de PRF. Foram realizados ensaios de flexão, impacto Charpy e adesividade do PRF. Também foram realizadas análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), de termogravimetria (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PU. Além disso, os materiais foram caracterizados por análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na região de fratura dos corpos de prova ensaiados por impacto. Os resultados do trabalho indicaram que houve a cura completa do PU utilizado e também uma elevada estabilidade térmica das fibras utilizadas. Além disso, todas as fibras avaliadas no estudo aumentaram significativamente a resistência mecânica dos corpos de concreto, tanto à resistência à flexão quanto à tenacidade. Tais resultados mostram a viabilidade de se utilizar os revestimentos para o aumento de desempenho mecânico de estruturas de concreto.

Palavras-chave: Compósitos. Polímero reforçado com fibra. Poliuretano. Fibra de aramida. Revestimento.

ABSTRACT

Currently, the use of fiber-reinforced polymer (FRP) composites has been increasingly observed in the most diverse fields of engineering, mainly in civil construction, aerospace, naval and transport, and other sectors. This increase in use is justified by the combination of the high mechanical properties of the fibers combined with the low density of polymeric materials, which make these composite materials highly cost-effective for various applications. The present work proposes the development of a composite material based on polyurethane (PU) reinforced with fabrics of different fibers, among them the aramid fiber derived from waste from the security area, to reinforce the concrete used for the construction. Physical-chemical and mechanical properties of the composite material applied to concrete were studied in order to compare it with and without FRP reinforcement and to observe the feasibility of using it in concrete structures. Flexion, Charpy impact, and FRP adhesion tests were performed. Infrared absorption spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analyzes were also performed on the PU. In addition, analysis by scanning electron microscopy (SEM) were also carried out in the fracture region of the specimens tested by impact. The results of the work indicated that the PU used was completely cured and also a high thermal stability of the fibers used. Furthermore, all the fibers used in the study significantly increased the mechanical strength of the concrete specimens used, both in terms of flexural strength and toughness. These results show the feasibility of using such a coating to increase the mechanical performance of concrete structures.

Keywords: Composites. Fiber reinforced polymer. Polyurethane. Aramid fiber. Coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática de reação de formação de PU.....	17
Figura 3.2 – Representação esquemática das reações paralelas envolvendo grupos isocianatos	18
Figura 3.3 – Representação da estrutura química do TDI e HDI	18
Figura 3.4 – Reações de isocianato com hidrogênio ativo	19
Figura 3.5 – Representação esquemática das principais reações dos isocianatos	20
Figura 3.6 – Representação da estrutura do polioli a base de óleo de mamona para síntese renovável de PU	21
Figura 3.7 – Representação esquemática das microfases formadas de segmentos rígidos e flexíveis	22
Figura 3.8 – Representação das ligações cruzadas em uma espuma rígida de PU	23
Figura 3.9 – Fotografia da coluna revestida com PRF de vidro.....	25
Figura 3.10 – Disposição de fibras em matriz polimérica	25
Figura 3.11 – Representação da estrutura química da fibra de vidro.....	27
Figura 3.12 – Representação da estrutura química da PAN e estruturas do carbono.....	28
Figura 3.13 – Representação da estrutura química da fibra de aramida.....	30
Figura 3.14 – Influência da interface matriz-fibra.....	31
Figura 3.15 – Gráfico de tensão em função da deformação de ensaio de tração	32
Figura 3.16 – Corpos de prova do ensaio Charpy	34
Figura 4.1 – Fibras utilizadas na confecção dos compósitos.....	40
Figura 4.2 – Fluxograma das etapas do trabalho.....	41
Figura 4.3 – Processo de laminação dos CPs.....	43
Figura 4.4 – Fotografia do CP de FA durante o ensaio de adesividade	44

Figura 4.5 – Fotografia do CP de FA no concreto durante o ensaio de adesividade	45
Figura 5.1 – Espectros de FTIR da resina, endurecedor e PU curado.....	46
Figura 5.2 – Curvas termogravimétricas do PU, endurecedor e resina	47
Figura 5.3 – Curvas termogravimétricas das fibras.....	48
Figura 5.4 – Curva de DSC do PU curado após 7 dias	49
Figura 5.5 – Gráfico de barras da tensão máxima obtida pelo ensaio de flexão para CPs revestidos com diferentes fibras	50
Figura 5.6 – Fotografia dos CPs após ensaio de flexão	52
Figura 5.7 – Gráfico de barras da energia absorvida no teste de impacto Charpy para CPs revestidos com diferentes fibras	53
Figura 5.8 – Fotografia dos CPs após ensaio de impacto.....	54
Figura 5.9 – Relação da tenacidade e estrutura química FA.....	55
Figura 5.10 – Gráfico de barras de tensão máxima ao cisalhamento obtida pelo ensaio de adesividade para CPs revestidos com diferentes fibras	55
Figura 5.11 – Fotografia de CPs após ensaio de adesividade	56
Figura 5.12 – Gráfico de barras da tensão máxima à tração obtida pelo ensaio de adesividade das fibras com o concreto	57
Figura 5.13 – Gráficos de tensão em função da deformação do ensaio de adesividade de fibras no concreto	57
Figura 5.14 – Ensaio de adesividade da FA no concreto	58
Figura 5.15 – Microfotografia das amostras de PRF fraturadas	59
Figura A.1 – Moldes para confecção dos CPs de concreto	70
Figura A.2 – Fotografia de CPs de concreto para ensaios mecânicos	71
Figura A.3 – Espectros de FTIR dos compósitos	72
Figura A.4 – Gráficos de tensão em função da deformação do ensaio de flexão	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados das análises mecânicas de diferentes PUs.....	24
Tabela 2 – Relação de propriedades das principais fibras de reforço	26
Tabela 3 – Influência do teor de fibra de carbono em matriz de TPU.....	29
Tabela 4 – Propriedades da resina de PU CST-47	39

LISTA DE SIGLAS

CFRP	<i>Carbon fiber reinforced polymer</i>
CP	Corpo de prova
DMA	Análise mecânica dinâmica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDX	Espectroscopia de raio-X por dispersão em energia
EMI	Blindagem eletromagnética
EP	Epóxi
FA	Fibra de aramida
FC	Fibra de carbono
FH	Fibra híbrida
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
FV	Fibra de vidro
GFRP	<i>Glass fiber reinforced polymer</i>
HMDI	Diciclohexilmetano diisocianato
IPDI	Isoforona diisocianato
LDI	L-lisina diisocianato
LTI	Triisocianato de lisina
MDI	Difenilmetano diisocianato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de fluidez
NDI	1,5-naftaleno diisocianato
OSB	Agregado de lascas de madeira
PMMG	Polícia Militar de Minas Gerais
PPDI	p-fenileno diisocianato
PPG	Poli(óxido de propileno/etileno) glicol
PRF	Polímero reforçado com fibra
PTMEG	Poliéster de poli(óxido de tetrametileno) glicol
PU	Poliuretano
TDI	Tolueno diisocianato
T_g	Temperatura de transição vítrea
TPU	Poliuretano termoplástico
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral.....	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	Poliuretanos	17
3.1.1	Isocianatos	18
3.1.2	Poliois.....	20
3.1.3	Estrutura e propriedades dos poliuretanos	21
3.2	Compósitos poliméricos reforçados com fibra	24
3.2.1	Fibra de reforço	25
3.2.2	Tipos de fibra.....	26
3.2.3	Interface matriz-fibra.....	30
3.3	Propriedades mecânicas.....	31
3.4	Trabalhos com PRF	34
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	39
4.1	Materiais	39
4.2	Métodos	40
4.2.1	Caracterização do polímero e reagentes de partida	41
4.2.2	Laminação dos corpos de prova	42
4.2.3	Ensaio mecânicos.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	FTIR.....	46
5.2	TGA	47

5.3	DSC	49
5.4	Ensaio de flexão	50
5.5	Ensaio de impacto.....	52
5.6	Ensaio de adesividade	55
5.7	MEV.....	59
6	CONCLUSÃO.....	61
	REFERÊNCIAS	63
	ANEXO 1 - Confecção dos moldes para concreto	70
	ANEXO 2 - Confecção dos corpos de prova de concreto	71
	ANEXO 3 – Espectros do FTIR dos compósitos	72
	ANEXO 4 – Gráficos de tensão em função da deformação do ensaio de flexão	73

1 INTRODUÇÃO

Dentro do campo da engenharia de transportes e construção civil, um problema enfrentado pelas indústrias de energia elétrica é o elevado número de postes de distribuição de energia que são danificados e/ou destruídos devido ao grande número de ocorrências de acidentes automobilísticos. Além disso, o caráter frágil da fratura do concreto utilizado nos postes pode resultar no seu colapso total, levando, muitas vezes o poste atingir casas ou, no pior dos casos, pessoas próximas ao local do acidente, vitimando-as. Tendo em vista esse panorama, torna-se interessante pesquisar tecnologias passíveis de serem aplicadas nos postes instalados objetivando reforçar o concreto, a fim de aumentar a sua resistência contra grandes choques mecânicos, de forma que eles não se fracturem de forma frágil, alcançando o colapso total da estrutura.

Aplicações utilizando compósitos de PRF vêm aumentando a cada dia, sendo observadas em várias áreas da indústria, tais como construção civil, aeroespacial, naval e de transportes, além de outros setores da engenharia. Isso é devido à combinação de propriedades das fibras, tais como: elevada resistência mecânica e à corrosão aliada à baixa densidade característica dos materiais poliméricos ¹. Uma das aplicações refere-se aos concretos reforçados com PRF que vêm se tornando amplamente utilizados para a construção de estruturas como pilares e colunas de concreto, devido principalmente ao grande aumento de resistência à flexão, com a utilização de fibras de carbono, vidro e aramida aderidos às estruturas ².

Dentre os polímeros disponíveis no mercado, o poliuretano apresenta propriedades mecânicas superiores quando comparado a muitos outros similares, além de elevada ductilidade, resistência à ambientes agressivos e estabilidade térmica ³. Os compósitos de PU reforçados com fibras utilizados para aumento de resistência externa de componentes possuem vantagens mecânicas e práticas, podendo ser aplicados em diversas áreas, reduzindo defeitos de adesividade além de ter boa resistência à umidade ⁴. Em relação às fibras, são encontrados estudos com fibras de vidro, carbono, híbrida, aramida, dentre outras. Especialmente em relação a aramida, há interesse em aplicações que possam contribuir com o reaproveitamento de tecidos de fibras usadas no setor de segurança. Há um expressivo descarte dessas fibras geradas por corporações e empresas usuárias de coletes de proteção balística.

O tempo de vida útil desses aparatos é em torno de cinco anos e, com isso, um enorme descarte de coletes usados é gerado anualmente.

Com o intuito de tentar promover uma solução para os problemas discutidos, o presente trabalho tem como proposta o desenvolvimento de um material compósito a base de PU reforçada com diversos tecidos de fibras, entre eles o tecido de fibras de aramida, oriundas dos coletes de proteção balística, para reforçar o concreto utilizado para construção de postes de distribuição de energia.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar materiais compósitos, utilizando diferentes tecidos de fibras (fibra de carbono, fibra de vidro, fibra de aramida e fibra híbrida) e matriz polimérica a base poliuretano e aplicá-los como reforço para concreto, visando alcançar propriedades mecânicas melhoradas para aplicação estrutural.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os materiais de partida, poliuretano e as fibras, por FTIR e análises térmicas: DSC e TGA, a fim de se obter informações quanto às propriedades dos materiais comerciais;
- Produzir um material compósito a base de PU e fibras por laminação manual e verificar a praticidade e aplicabilidade desse método para o processo de fabricação dos materiais compósitos para revestimento;
- Produzir corpos de prova de concreto para ensaios mecânicos que consiga reproduzir as características do concreto utilizado em postes de distribuição de energia elétrica, se aproximando do objetivo de aplicação final;
- Avaliar as propriedades mecânicas: resistência à flexão e ao impacto Charpy comparando corpos de prova de concreto sem e com reforço com diferentes fibras e também comparando o desempenho entre as fibras utilizadas;
- Verificar a adesividade das fibras no PU por ensaio mecânico e visual, comparando-as e avaliando o desempenho de cada uma;
- Avaliar a adesividade dos compósitos de fibra no concreto por meio de um ensaio adaptado de tração, comparando o desempenho de cada um;
- Avaliar a região de fratura dos corpos de prova ensaiados por Charpy, por meio de MEV, a fim de se observar o comportamento de cada compósito fraturado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliuretanos

Os poliuretanos (PU) são uma classe de polímeros desenvolvidos pelo químico alemão Otto Bayer no final da década de 1930. São caracterizados pela ligação uretânica (-NH-CO-O-) e obtidos pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioli. Outros reagentes, como agentes de cura ou extensores de cadeia, catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, cargas e etc. podem ainda ser adicionados. Esse polímero pode se apresentar na forma de termoplásticos, termofixos, elastômeros ou fibras, e ainda na forma expandida (espumas rígidas e flexíveis), de acordo com a estrutura química e funcionalidade dos reagentes que o gerarem ^{5, 6}. A Figura 3.1 mostra a representação de uma reação genérica de formação de um PU.

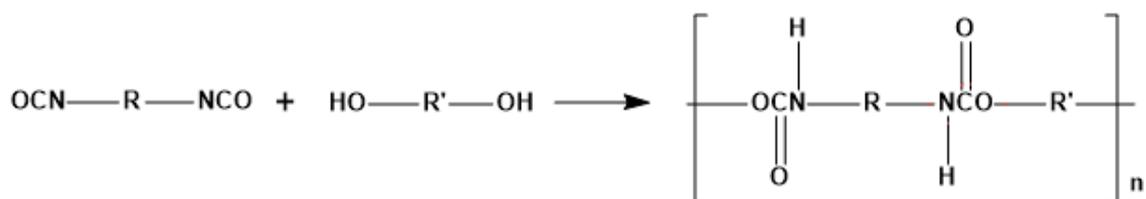


Figura 3.1 – Representação esquemática de reação de formação de PU

A versatilidade de propriedades físicas e mecânicas permite que os PUs sejam utilizados em diversos segmentos, desde a indústria automotiva, de construção civil e também na área médica, fazendo com que ocupem uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos. Dentre as principais aplicações dos PUs pode-se citar espumas encontradas em colchões, estofamentos, assentos, a aplicação como revestimentos, adesivos e espumas moldadas, aplicação como tecido (como o caso da lycra) e solados de sapatos e também a aplicação como biomateriais ⁷.

A síntese de PU pode se dar, além da reação principal entre um composto contendo o grupo isocianato (-NCO) e outro contendo um grupo hidroxila (-OH), por reações secundárias envolvendo grupos isocianatos que ocorrem paralelamente à reação principal. Como exemplo tem-se a reação do isocianato com as moléculas de água originando o ácido carbâmico (Figura 3.2) que se decompõe em uma amina

primária e o dióxido de carbono (CO₂), de modo a promover a expansão do polímero, formando assim as espumas de PU ⁷.

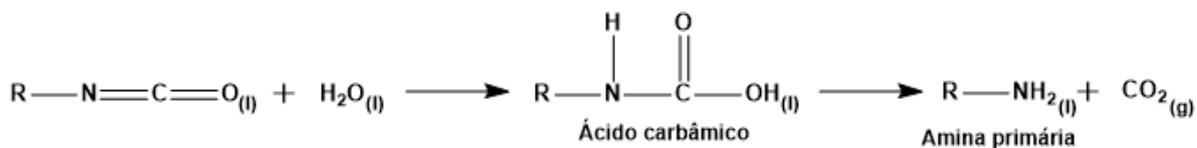


Figura 3.2 – Representação esquemática das reações paralelas envolvendo grupos isocianatos

3.1.1 Isocianatos

Os isocianatos comerciais para a produção de PUs são compostos que possuem ao menos dois grupos funcionais -NCO capazes de reagir com átomos de hidrogênio ativo em compostos hidroxilados, tais como polióis, água, extensores de cadeia, etc. Em sua grande maioria, os isocianatos comerciais são aromáticos a base de tolueno diisocianato (TDI) ou de difenilmetano diisocianato (MDI). Porém, os grupos aromáticos desses compostos, além da toxicidade associada, têm a tendência de amarelecimento dos PUs formados, sem perda de propriedades mecânicas. Caso a integridade da cor seja um fator de importância no material, deve-se utilizar isocianatos alifáticos como hexametileno diisocianato (HDI), o isoforona diisocianato (IPDI) e o dicitlohexilmetano diisocianato (HMDI). Existem ainda isocianatos especiais, utilizados para a produção de PUs com propriedades termomecânicas e dinâmicas superiores tais como 1,5-naftaleno diisocianato (NDI) e p-fenileno diisocianato (PPDI)⁵. A Figura 3.3 mostra a estrutura química de dois exemplos de isocianatos, TDI e HDI.

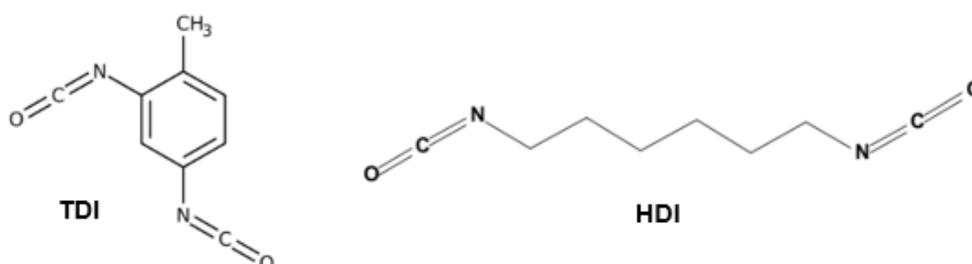


Figura 3.3 – Representação da estrutura química do TDI e HDI

Os isocianatos são derivados do ácido isocianico (H-N=C=O), nos quais grupos alquila, arila, ou outros radicais, estão diretamente ligados ao grupo N=C=O

pelo átomo de nitrogênio. A funcionalização do isocianato é altamente favorecida em relação a grupos nucleófilos. Essa reação ocorre por adição nucleofílica por meio da ligação dupla carbono-nitrogênio. Os isocianatos aromáticos, geralmente são mais reativos que os isocianatos alifáticos e a presença de substituintes muito eletronegativos no anel aromático tende a aumentar a reatividade, enquanto substituintes doadores de elétrons diminuem a reatividade. Substituintes volumosos próximos ao sítio de ligação dos grupos isocianato tendem a diminuir a reatividade devido ao impedimento estérico, além dos efeitos indutivos. As reações dos isocianatos são catalisadas por ácidos e bases de caráter de Brønsted e Lewis. A reação do isocianato normalmente ocorre pela adição da ligação dupla carbono-nitrogênio. Na reação do “hidrogênio ativo”, que envolvem compostos contendo um hidrogênio ativo substituível, o hidrogênio liga-se ao nitrogênio isocianato, e o restante do radical (R') liga-se covalentemente ao carbono carbonílico, conforme a Figura 3.4⁸.

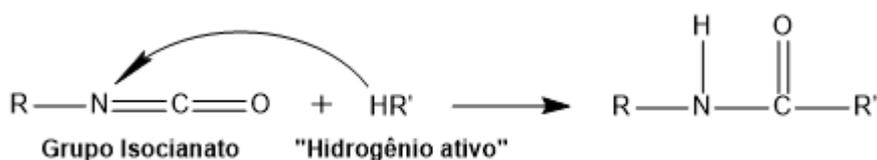


Figura 3.4 – Reações de isocianato com hidrogênio ativo

Na síntese de PUs os isocianatos podem fazer cinco reações principais com: (1) polióis, formando poliuretanos; (2) aminas, formando poliuréias; (3) água, formando poliuréia e liberando gás carbônico (principal agente de expansão nas espumas de PU); (4) grupos uretano, formando alofanatos e (5) uréia, formando biuretos, mostrados na Figura 3.5. A reação de isocianatos com álcoois é exotérmica e de velocidade moderada. Bases, principalmente aminas terciárias e organometais, podem atuar como catalisadores e ter sua reatividade também afetada pela estrutura do álcool, de forma que álcoois primários possuem uma alta reatividade, os secundários uma reatividade um pouco menor e os terciários apresentam uma baixa reatividade, devido ao seu maior impedimento estérico ^{5, 8}.

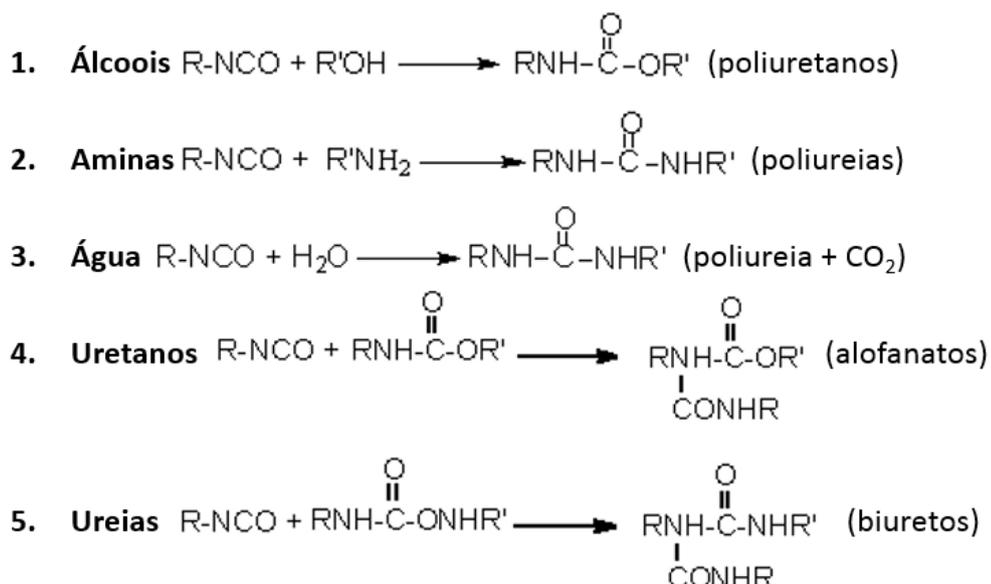


Figura 3.5 – Representação esquemática das principais reações dos isocianatos

Fonte: (VILAR, 2004)⁵

3.1.2 Poliois

Os poliois são compostos reativos, geralmente na forma líquida, que contém pelo menos dois grupos de reação de isocianato ligados a um radical. Existe uma grande variedade de poliois disponíveis no mercado, sendo que a maioria utilizada para a síntese de PUs se enquadra em duas principais categorias: poliois com terminações de grupo hidroxila ou poliois com terminações de grupo amina. Os poliois têm grande influência nas propriedades finais do PU formado, tanto propriedades físicas e mecânicas como no processamento, de forma que poliois de baixa funcionalidade, com aproximadamente 2–3 grupos OH/mol e alta massa molecular (de 2.000–12.000 Daltons - Da), formam um PU com propriedades mais elásticas. Ao passo que poliois de baixa massa molecular (de 300–1.000 Da) com alta funcionalidade (aproximadamente 3–8 OH/mol) geram um PU reticulado de caráter rígido ^{8,9}.

Dentre os tipos de poliois utilizados para a síntese de PU, os poliois poliéteres são os principais, sendo geralmente derivados do poli(óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis (PPG's). Outros poliois poliéteres são o poli(óxido de tetrametileno) glicol (PTMEG), utilizados em fibras e elastômeros de PU de alto desempenho, os poliois poliméricos, usados em espumas

flexíveis de alta resiliência. Também são comuns os poliois poliésteres alifáticos utilizados em aplicações de alta performance, os poliois poliéster aromáticos, usados em espumas rígidas, poliois obtidos de óleos naturais, como óleos de mamona (Figura 3.6), girassol, além de outros representantes de poliois ⁵.

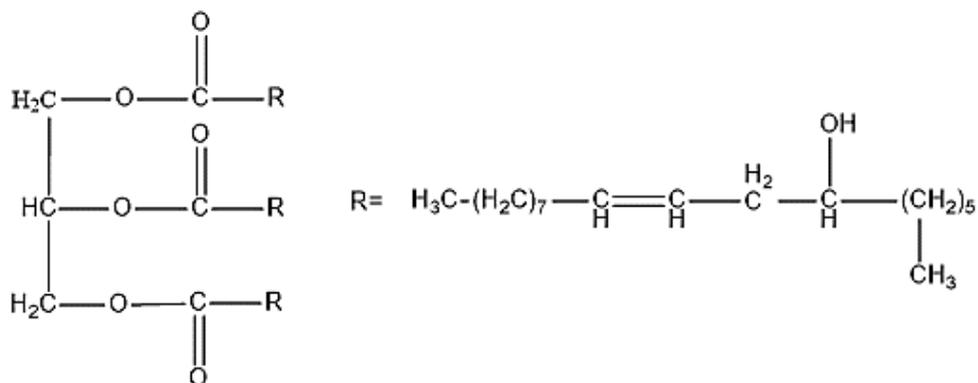


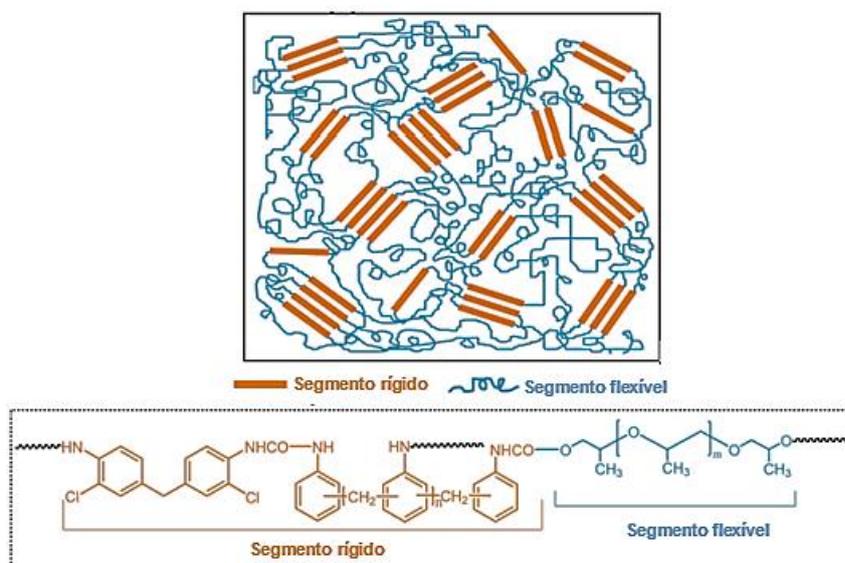
Figura 3.6 – Representação da estrutura do poliol a base de óleo de mamona para síntese renovável de PU

3.1.3 Estrutura e propriedades dos poliuretanos

As propriedades do PU são controladas pela sua estrutura molecular, que inclui graus de flexibilidade/rigidez, densidade (espuma ou sólida), estrutura celular, hidrofobicidade ou hidrofobicidade, características de processamento e propriedades de uso final. O PU pode ter a estrutura química de um termoplástico (estrutura molecular linear) ou termofixo (estrutura molecular reticulada) e pode ter a estrutura física de um sólido rígido, um elastômero macio ou uma espuma ⁸. Os elastômeros de PU e espumas flexíveis, apresentam essa estrutura separada em segmentos (domínios) rígidos e flexíveis que são termodinamicamente incompatíveis entre si, fazendo com que haja a formação de microfases separadas e a extensão dessa separação depende da natureza química do poliol e do isocianato que formou o PU¹¹.

Os domínios rígidos são formados pela aglomeração das regiões cristalinas que devido à proximidade formam interações entre os grupos uretanos e/ou ureias, principalmente ligação de hidrogênio ¹². Dependendo da taxa de resfriamento do polímero e do comprimento dos segmentos rígidos podem ser formados microcristalitos, altamente organizados ⁵. Os domínios rígidos nos PUs, constituídos de isocianatos e extensores de cadeia, servem como ancoramento da estrutura, resultando em um aumento da rigidez do polímero. Os segmentos flexíveis são formados por longas cadeias de poliois amorfos, cujos valores de temperatura de

transição vítrea (T_g) são tipicamente abaixo da temperatura ambiente, o que garante ao PU a propriedade elástica ¹³. As microfases formadas com os segmentos são mostradas a partir de esquema na Figura 3.7.



Segmentos rígido: polimetileno-polipropileno isocianato/ 4,4'-metileno-bis(2-clorobenzenamina)

Segmentos flexíveis: PPG

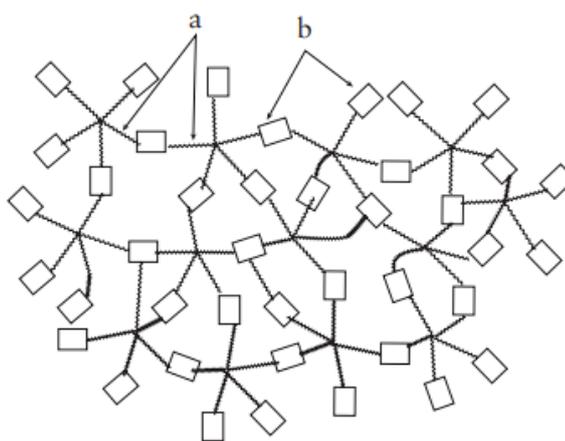
Figura 3.7 – Representação esquemática das microfases formadas de segmentos rígidos e flexíveis

Fonte: (Adaptado de HUANG *et al.*, 2021)¹⁴

Em polímeros termoplásticos algumas propriedades como módulo de elasticidade, resistência à tração, resistência à fluência e resistência à abrasão geralmente aumentam com o aumento da sua massa molecular. Essa relação também é particularmente aplicável a elastômeros de poliuretano termoplástico (TPU). Em polímeros termofixos de massa molecular infinita, o aumento dessas propriedades se dá em função do grau de reticulação (ligações cruzadas) e não da massa molecular em si. Portanto, quanto maior o teor de ligações cruzadas no polímero maior a sua rigidez enquanto o alongamento e as taxas de deformações permanentes decrescem ^{8,9}.

As ligações cruzadas podem ser obtidas pela reação dos grupos isocianatos residuais com grupos uréia e uretano formando ligações biureto e alofanato e também com a utilização de álcoois ou animas, tri ou poli-funcionais. Em um PU linear segmentado reticulado os efeitos das ligações cruzadas se sobrepõem sobre os efeitos gerados da segregação de fases. Nesses casos, as ligações cruzadas em sua

estrutura macromolecular fazem com que haja uma menor tendência a formar domínios com áreas reticuladas fisicamente, pois suas cadeias têm menor mobilidade do que as dos PUs lineares. Em situações em que o teor de ligações cruzadas é extremamente elevado, a segregação dos domínios rígidos pode não ocorrer devido ao fato de que as cadeias poliméricas estão travadas espacialmente e, mesmo o tratamento térmico não resulta em melhora nas propriedades físicas do PU⁵. A Figura 3.8 mostra a representação de uma estrutura de espumas rígidas com alto teor de ligações cruzadas.



- a- Cadeia curta derivada de um grupo OH
b- Grupo uretano ou ureia derivados de um di ou poli-isocianato

Figura 3.8 – Representação das ligações cruzadas em uma espuma rígida de PU

Fonte: (IONESCU, 2016)⁹

O efeito da influência do teor de ligações cruzadas pode ser observado no trabalho de Valero e Díaz (2014)¹¹, em que foram avaliadas as propriedades mecânicas de PUs sintetizados com diferentes compostos de isocianatos (IPDI e derivados da lisina LTI e LDI) e diferentes grupos polióis extraídos do óleo de mamona (CO, P0 e P1). Pela Tabela 1, pode se perceber um aumento significativo das propriedades de resistência à tração (σ) e dureza shore (SAH) e consequente diminuição no alongamento (ϵ) das amostras contendo o LTI como isocianato. Isso porque, dentre os isocianatos estudados o LTI apresenta funcionalidade igual a 3 enquanto o LDI e o IPDI possuem funcionalidade 2, o que permite ao PU sintetizado com LTI fazer ligações cruzadas, aumentando a rigidez de sua estrutura, impactando diretamente em suas propriedades mecânicas.

Tabela 1 – Resultados das análises mecânicas de diferentes PUs

Poliuretano	σ (MPa)	ϵ (%)	SAH
PU-CO-IPDI	0.754	224	48
PU-CO-LDI	0.737	229	47
PU-CO-LTI	2.038	175	55
PU-P0-IPDI	4.573	230	52
PU-P0-LDI	4.327	231	50
PU-P0-LTI	6.194	163	61
PU-P1-IPDI	5.428	220	60
PU-P1-LDI	5.347	225	59
PU-P1-LTI	7.989	129	72

Fonte: (Adaptado de VALERO e DÍAZ, 2014)¹¹

3.2 Compósitos poliméricos reforçados com fibra

Materiais compósitos poliméricos consistem na união de dois ou mais materiais. A matriz polimérica pode ser termoplástica ou termofixa, possuindo um ou mais reforços tais como óxidos, sais ou outros inorgânicos, além de fibras de aramida, vidro, aço, carbono ou fibras de origem natural. A aplicação dos compósitos reforçados por fibra se estende de forma bem ampla na indústria devido à sua elevada resistência mecânica, rigidez, resistência à corrosão e à fadiga, aliada à sua baixa densidade e baixo custo relativo. As características químicas e mecânicas das fibras, da matriz e da interface entre elas irão influenciar diretamente nas propriedades mecânicas dos materiais e no comportamento frente à deformação e modo fratura. Dentre os materiais compósitos mais avançados, se encontram aqueles que possuem fibras contínuas, como as fibras de carbono, aramida e vidro, que têm se tornado cada vez mais comum, substituindo peças de plástico puro, uma vez que combinam uma alta resistência e módulo de elasticidade com uma baixa densidade, fator de muita relevância para as aplicações de engenharia de alto desempenho ^{15, 16}.

Os polímeros reforçados com fibra (PRF) possuem duas principais maneiras de serem utilizadas para aplicação estrutural. A primeira envolve o revestimento externo de elementos estruturais de concreto como vigas, pilares e lajes utilizando a laminação de PRF, sendo esta uma das maneiras mais efetivas e aplicáveis para reforço estrutural no cenário atual. A outra maneira é utilizando barras de PRF ao invés de barras de aço em estruturas de concreto armado. Um exemplo da laminação

de um elemento estrutural é mostrado na Figura 3.9, em que uma coluna de um tanque criogênico foi revestida com PRF de vidro, aumentando bastante a sua resistência à flexão em relação às colunas sem revestimento ².



Figura 3.9 – Fotografia da coluna revestida com PRF de vidro

Fonte: (MURALI e PANNIRSELVAM, 2011)²

3.2.1 Fibra de reforço

As fibras dispersas na matriz poliméricas podem ser contínuas, longas ($L > 15$ cm), curtas ($L < 15$ cm) ou ainda podem se encontrar na escala nanométrica (nanofibras). Elas podem se dispor de maneira paralela, unidirecional ou bidirecional, na forma de *roving* ou seguindo alguma trama específica de tecido ou ainda de forma aleatória na forma de fibras picadas ou em dispersas em uma manta. Tais disposições irão influenciar diretamente no comportamento mecânico dos PRF ¹⁷. A Figura 3.10 mostra algumas dessas disposições.

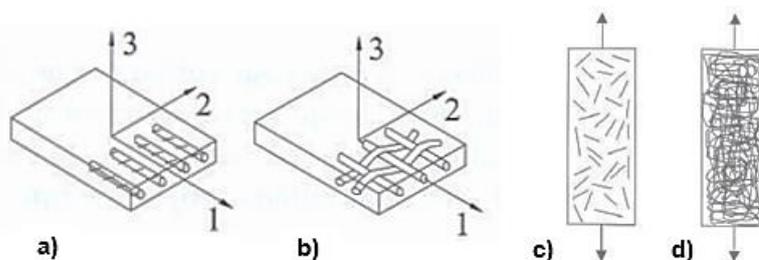


Figura 3.10 – Disposição de fibras em matriz polimérica

Fonte: (FELIPE, 2008)¹⁷

Considerando que os compósitos apresentados na Figura 3.10 foram fabricados com a mesma matriz, mesmo tipo de reforço e com frações volumétricas

idênticas, e submetidos a esforços de tração longitudinais, observa-se que compósitos com as fibras dispostas em *roving* ou tecido (Figura 3.10a e 3.10b, respectivamente) têm a tendência de serem muito mais eficientes estruturalmente, em relação aos compósitos obtidos com fibras picadas e mantas contínuas (Figura 3.10c e 3.10d, respectivamente). Porém, comparando a Figura 3.10a, na qual a direção do esforço é a direção 1, a resistência mecânica e rigidez teriam maiores valores na direção 1, quando comparamos com a Figura 3.10b, nessa os valores seriam intermediários. No entanto, se os esforços fossem aplicados transversalmente, a que teria o melhor desempenho seria o compósito bidirecional apresentado na Figura 3.10b. Estas tendências indicam que a orientação das fibras em relação aos esforços aplicados, e o fato de serem contínuas ou não, têm forte influência nas propriedades mecânicas dos compósitos. Assim, diferentes arranjos e contribuições de fibras conferem diferentes propriedades aos compósitos ¹⁷.

O tipo de fibra e sua natureza química também têm influência direta nas suas propriedades mecânicas. A Tabela 2 mostra alguns valores de propriedades típicas das principais fibras utilizadas na fabricação de compósitos poliméricos. Também são mostrados os valores com alguns metais estruturais como comparação, mostrando que as fibras oferecem propriedades atrativas, contudo, deve ser considerado que as propriedades mecânicas são apenas as das fibras e não as do compósito ¹⁸.

Tabela 2 – Relação de propriedades das principais fibras de reforço

Material	Densidade (g/cm³)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
Aço <i>maraging</i> 300	7,86	2000	210
Alumínio	2,63	600	73
Fibra de vidro	2,54	3448	72
Fibra de carbono	1,77	3400	238
Fibra de aramida	1,44	2760	62

Fonte: (MARINUCCI, 2019)¹⁸

3.2.2 Tipos de fibra

As fibras de vidro possuem uma melhor relação de custo-benefício quando comparadas às outras fibras de reforço de materiais compósitos disponíveis no mercado. Isso se deve ao fato de sua matéria prima ser encontrada em abundância na natureza, principalmente o silício contido nas areias, juntamente com o calcário, ácido bórico, carvão e argila que são utilizados em sua fabricação. Essa por sua vez

se dá pela fusão controlada das matérias-primas que irá passar por um processo de fiação por fusão até se obter filamentos contínuos com diâmetros numa faixa de 12 a 16 μm ¹⁸. A base da estrutura das fibras de vidro é a sílica, SiO_2 . Em sua forma pura existe como um polímero, $(\text{SiO}_2)_n$, sendo altamente amorfo e possuindo vazios ou interstícios, que são preenchidos por diferentes cátions como Mg, Al, etc. ¹⁹ A Figura 3.11 mostra um exemplo da estrutura química de uma fibra de vidro.

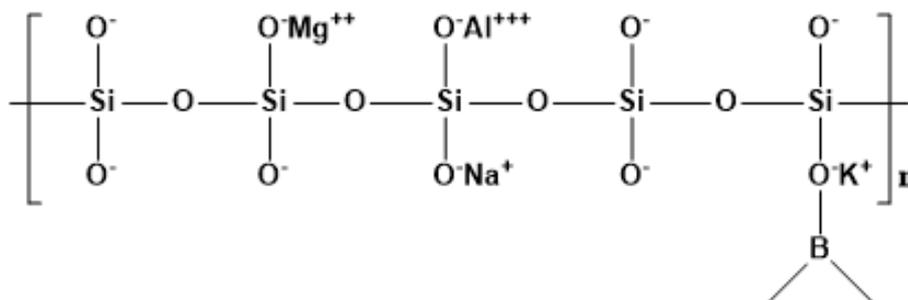


Figura 3.11 – Representação da estrutura química da fibra de vidro

As propriedades das fibras de vidro variam de acordo com sua composição química e também de acordo com a forma que são fabricadas, existindo várias classes disponíveis no mercado de acordo com suas propriedades mais relevantes. Elas possuem alta resistência térmica e mecânica, além de resistência elétrica e à corrosão, mas é mais amplamente utilizada na área de construção civil devido ao seu baixo custo ². Uma utilização esperada para fibras de vidro do tipo E é a resistência química à ambientes ácidos e/ou alcalinos, sendo recomendada para o reforço de concreto com cimento Portland, que apresenta um pH de 13, um valor extremamente elevado ¹⁸.

Já as fibras de carbono são sintetizadas por meio da pirólise controlada, sendo basicamente um tratamento térmico de precursores orgânicos em forma de fibras, tais como fibras de celulose (rayon), o PAN (poliacrilonitrila) e piches de petróleo e alcatrão de hulha. Esses precursores passam pelos processos de estiramento, oxidação, carbonização e grafitação. O PAN representa 95% da produção total de fibra de carbono, pois gera fibras com uma maior resistência à tração e um maior módulo de elasticidade. As fibras de carbono podem ser classificadas quanto ao tipo precursor, ao módulo de elasticidade, à resistência e quanto à temperatura de tratamento térmico final ¹⁷.

A estrutura atômica da fibra de carbono é semelhante à do grafite, que é composta por lâminas planas de átomos de carbono (grafeno) dispostas seguindo um padrão hexagonal regular. A diferença entre cada um deles é a maneira como as lâminas são ligadas entre si. Dependendo dos precursores e processos de fabricação, os planos de camada das fibras de carbono podem ser turboestráticos, grafíticos ou uma estrutura híbrida. Nas regiões cristalinas grafíticas, os planos das camadas são empilhados paralelamente uns aos outros de maneira regular. As fibras de carbono produzidas a partir de poliacrilonitrila (PAN) são turboestráticas²⁰. A Figura 3.12 mostra a estrutura química da PAN das estruturas do carbono.

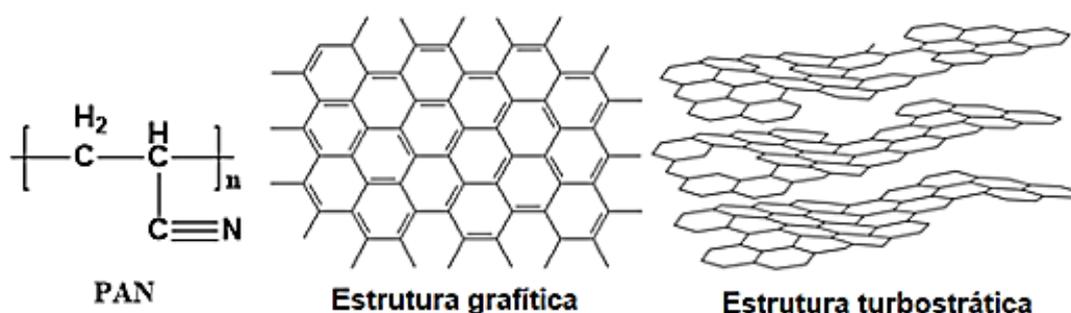


Figura 3.12 – Representação da estrutura química da PAN e estruturas do carbono

As fibras de carbono têm sido usadas para diversas aplicações de tecnologia avançadas, por apresentarem uma baixa densidade e elevada resistência mecânica e módulo de elasticidade, sendo amplamente aplicadas no setor de engenharia aeroespacial e de transportes²¹. O aumento de resistência pode ser observado no trabalho de Tayfun *et al.* (2017)²¹ em que os ensaios mecânicos revelaram que para uma mesma matriz polimérica, TPU, o aumento da concentração de microfibras de carbono acarretou em um aumento significativo da resistência mecânica do compósito, mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Influência do teor de fibra de carbono em matriz de TPU

Amostras	Resistência à tração (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
TPU	24.8±1.7	331.8±4.3	33.4±3.0
TPU/DS-CF 5%	21.0±1.2	284.6±6.7	123.5±4.2
TPU/DS-CF 10%	23.7±2.1	151.5±4.2	124.4±5.2
TPU/DS-CF 15%	27.3±1.5	68.8±5.3	174.4±4.8
TPU/DS-CF 20%	29.4±1.8	36.1±4.4	240.2±7.3
TPU/EP-CF 5%	23.6±1.5	82.1±3.8	133.3±4.9
TPU/EP-CF 10%	33.1±1.9	64.8±2.8	186.1±5.5
TPU/EP-CF 15%	35.9±1.7	50.8±2.3	244.2±5.4
TPU/EP-CF 20%	50.5±2.6	32.7±3.2	317.4±6.8
TPU/PU-CF 5%	24.8±2.2	125.6±5.2	137.4±4.0
TPU/PU-CF 10%	36.0±2.4	58.6±4.7	191.2±4.6
TPU/PU-CF 15%	40.6±2.0	39.6±3.3	254.4±6.1
TPU/PU-CF 20%	51.8±3.2	38.4±2.7	329.3±7.2

Fonte: (Adaptado de TAYFUN *et al.*, 2017)²¹

A fibra de aramida (Kevlar), sintetizada pela Du Pont, é uma fibra orgânica da família da poliamida aromática. A aramida é abreviada da palavra poliamida aromática (poli-p-fenileno tereftalamida) que também é chamada de Kevlar e é a fibra orgânica mais utilizada nas aplicações aeroespaciais. Suas propriedades e composição química únicas as difere de outras fibras comercialmente utilizadas para reforço de compósitos ^{22, 23}. A fibra de Kevlar é amplamente utilizada para produtos de proteção balística, como coletes e ternos à prova de bala, devido à sua baixa densidade aliada à uma elevada resistência mecânica e alta capacidade de absorver energia de impacto, se destacando em relação às fibras de carbono e de vidro, quanto à sua tenacidade. Além disso, as fibras de aramida são resistentes ao fogo, são isolantes elétricos e térmicos e possuem resistência química a solventes orgânicos, combustíveis e lubrificantes ^{24, 18}.

A síntese da fibra aramida é feita pela policondensação de diaminas e diácidos em baixas temperaturas, gerando macromoléculas constituídas de amidas ligadas a anéis aromáticos. Depois de sintetizado o polímero, a produção das fibras se dá pelo processo de fiação a úmido, no qual ele é dissolvido em um agente que é retirado no primeiro estágio do processo de fiação durante a passagem no tanque de coagulação, sendo lavado em seguida, neutralizado e seco e em seguida bobinado. As fibras podem ser diferenciadas quanto ao seu módulo de elasticidade. A Figura 3.13 mostra a estrutura química da fibra aramida ¹⁸.

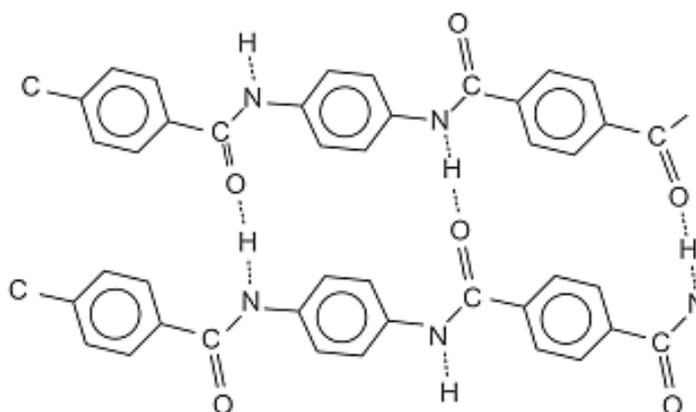


Figura 3.13 – Representação da estrutura química da fibra de aramida

Fonte: (MARINUCCI, 2019)¹⁸

Dentre os PRF, ganham destaque também no cenário atual a utilização de fibras híbridas que se mostram vantajosas em muitas aplicações com a combinação de fibras utilizadas como reforço, dando a possibilidade da produção de um material com propriedades específicas mais elevadas quando comparadas com a utilização de um único tipo de fibra ¹. Em alguns projetos é comum a utilização de fibra de vidro com fibra aramida, fibra de vidro com fibra de carbono ou mesmo fibra de carbono com fibra aramida. Como exemplo de aplicação seria o de uma peça que necessitasse de elevada resistência mecânica, com possibilidade de sofrer impacto. Nesse caso, é recomendado a construção de um compósito empregando-se fibra de carbono e fibra aramida, com as camadas dispostas em orientações estabelecidas pelo projeto ¹⁸.

Felipe *et al.* (2017)¹ fez uma comparação entre duas fibras híbridas de fibra de vidro com fibra de Kevlar, diferenciando-se pela forma de hibridização (um tecido foi hibridizado unindo-se ambas as fibras em uma só – HSCL e o outro as tramas foram feitas de forma independente – HFCL). Dentre os testes realizados, foi feito um ensaio de flexão de três pontos e o ensaio de tração e observado que o laminado utilizando HFCL obteve melhor comportamento no ensaio de flexão do que no ensaio de tensão (unidirecional), mostrando que o método de hibridização influencia também no comportamento mecânico dos laminados.

3.2.3 Interface matriz-fibra

Uma das principais características a ser levada em conta em compósitos PRF é a interface matriz-fibra. Ela irá influenciar diretamente e de forma significativa nas

propriedades mecânicas dos materiais, bem como o modo de fratura observado, que se dá pela interação física e química da fibra com a matriz polimérica que depende das características químicas e físicas de ambos ¹⁷.

A Figura 3.14 mostra o resultado Montenegro *et al.* (2017)²⁵ em um teste de tenacidade utilizando critérios da mecânica da fratura, em que mostra uma curva de Integral-J (associada à tenacidade do material), com a extensão da trinca no material durante o ensaio. Observa-se que o PU reforçado com fibra de vidro (PU-GFRP) teve melhor desempenho de tenacidade quando comparado à matriz de epóxi (EP-GFRP), devido à maior interação da interface entre matriz e fibra, devido à combinação de propriedades químicas entre eles, evidenciando a importância da interface no desempenho mecânico dos materiais compósitos.

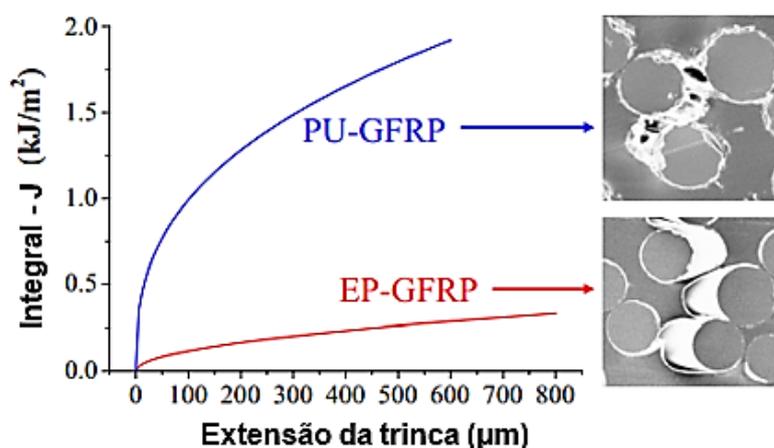


Figura 3.14 – Influência da interface matriz-fibra

Fonte: (Adaptado de MONTENEGRO *et al.*, 2017)²⁵

3.3 Propriedades mecânicas

Para os polímeros, as propriedades mecânicas decorrem de processos que envolvem grandes relaxações moleculares, que dependem da temperatura e também da correlação entre processos mecânicos e químicos ^{26, 5}.

As deformações nos materiais ocorrem primeiramente de maneira elástica (apresenta um comportamento linear), ou seja, são deformações reversíveis ao se retirar o esforço aplicado, e depois de maneira plástica, de forma irreversível. No regime elástico se determina o módulo de resiliência e o módulo de elasticidade (ou módulo de Young) que remete à rigidez do material; o limite de escoamento informa o valor de tensão que se aproxima do limite entre o regime elástico e plástico do

material; no regime plástico (para materiais dúcteis) se determina o limite de resistência à tração que corresponde à máxima tensão suportada pelo material; a ductilidade do material é a propriedade que indica o quanto ele se deforma plasticamente antes de se romper e a tenacidade corresponde à energia absorvida pelo material (no regime elástico e plástico) até a sua fratura ^{26, 27}.

Em seu trabalho, Acosta *et al.* (2021)¹⁵ realizaram um ensaio de tração em duas amostras de compósitos de duas matrizes poliméricas diferentes, PU e poliéster, reforçadas com fibras naturais de guadua. A Figura 3.15 mostra um gráfico de Tensão x Deformação resultante do ensaio realizado. Pode-se verificar que a matriz de Poliéster apresentou maior limite de resistência ($\sigma_u = 79,7$ MPa) que o PU ($\sigma_u = 47,3$ MPa), porém o PU apresentou uma maior ductilidade do que a matriz de Poliéster. A deformação elástica até a fratura da matriz de PU foi maior, além dela não ter sido abrupta, diferentemente da matriz de Poliéster que apresentou um caráter frágil, com quase nenhuma deformação plástica e ter se rompido abruptamente, apresentando uma queda brusca na tensão ao se romper.

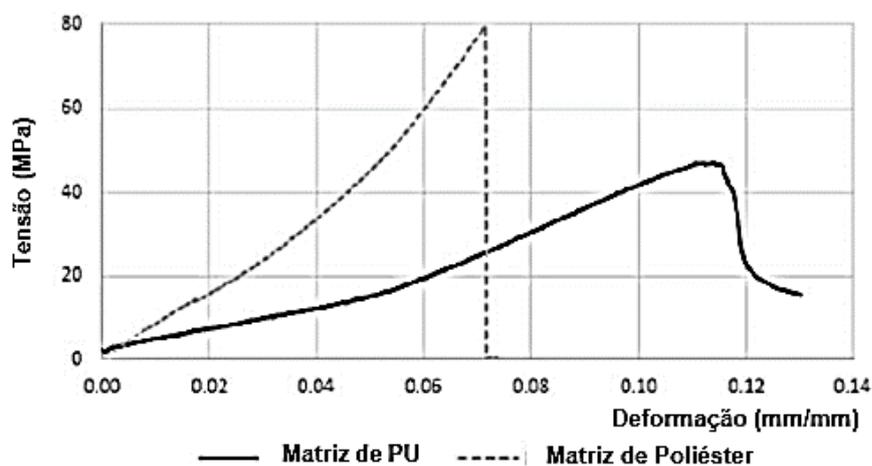


Figura 3.15 – Gráfico de tensão em função da deformação de ensaio de tração

Fonte: (Adaptado de ACOSTA *et al.*, 2021)¹⁵

Outra propriedade de interesse é a resistência à flexão. No ensaio de flexão, o corpo de prova recebe uma força central, que produz simultaneamente uma deformação de tração em uma extremidade e uma deformação de compressão na outra extremidade do corpo de prova, separados por uma linha central em que a tensão é nula, chamada de linha neutra. O outro valor de interesse obtido é o limite de resistência à flexão (σ_f) que corresponde ao valor máximo de tensão resistido pelo

corpo de prova antes de sua fratura. Essa tensão é calculada por meio do momento fletor gerado que por sua vez é calculado pela flecha ou deflexão máxima gerada no corpo de prova ^{28, 29}.

Banu *et al.* (2021)²², realizaram o ensaio de flexão em 3 diferentes amostras de compósitos híbridos de Kevlar e fibras naturais, variando-se os tipos e a ordem de fibra híbridas entre as camadas de Kevlar, em uma matriz de epóxi para avaliar a resistência ao cisalhamento interlaminar entre as camadas de fibra, uma vez que a deflexão côncava do esforço de flexão induz maior cisalhamento entre duas camadas de fibra, que pode provocar a delaminação do compósito. Posteriormente foi realizada uma análise da fratura para identificação dos mecanismos presentes por meio de uma análise de MEV. Os resultados mostraram que, assim como no ensaio de tração, a orientação das fibras, bem como a sequência de camadas de tecido empilhadas, tem influência nos valores de resistência à flexão além da adesividade entre as fibras e matriz polimérica que tem efeito decisivo no desempenho mecânico à flexão do compósito.

Por fim, o estudo da fratura dos materiais, chamado de mecânica da fratura, se tornou uma área fundamental para o projeto dos materiais e entender seu comportamento de falha associado à sua aplicação e vida útil. Dentre os ensaios realizados, dois são muito importantes para se medir a energia de impacto (também chamada de tenacidade à fratura): o Charpy e o Izod. Isso porque tentam reproduzir condições que influenciam fortemente o comportamento de fratura do material, como taxa de deformação elevada, um estado triaxial de tensões (com a presença de um entalhe na amostra) e a deformação em baixas temperaturas ²⁶.

Do ponto de vista da mecânica da fratura, um material com elevada tenacidade absorve muita energia antes de se partir, deformando-se bastante plasticamente, tendo sua fratura denominada dúctil. Um material pouco tenaz absorve pouca energia e possui uma fratura frágil, com pouca ou nenhuma deformação plástica. Do ponto de vista de projeto, muitas vezes é preferível um material com alta tenacidade, uma vez que a fratura frágil é catastrófica, rompendo-se de uma vez só, sem possibilidade de prevenção ou acompanhamento do dano ³⁰.

Os ensaios Charpy e Izod consistem basicamente na aplicação de uma força dinâmica (alta taxa de deformação) em um corpo de prova padronizado, possuindo um entalhe (atuando como concentrador de tensões), por meio de um martelo preso a um pêndulo que é solto de uma altura h (possuindo uma certa quantidade de energia

potencial) e choca-se contra o corpo de prova que está fixo, rompendo-o e alcançando uma nova altura h' , apresentando uma energia final. A diferença de energias corresponde à energia de impacto absorvida pelo corpo de prova. A diferença entre os ensaios Charpy e Izod está basicamente nas dimensões e posicionamento do corpo de prova (horizontal ou vertical) ³¹.

A Figura 3.16 mostra corpos de prova ensaiados por Charpy do trabalho de Lopes *et al.* (2021)³² comparando amostras de PU puro, compósitos de PU reforçados com fibra de bambu e amostras de OSB (agregado de lascas de madeira). Os resultados do ensaio mostraram que o compósito reforçado com fibras de bambu (40% em massa) apresentou uma resistência ao impacto 10 vezes superior à resina pura de PU e 27 vezes superior ao OSB, devido principalmente à orientação e melhor distribuição das fibras de bambu no PU em relação às lascas de madeira do OSB. Além disso, o maior teor de fibra na matriz também aumentou a resistência ao impacto do compósito.

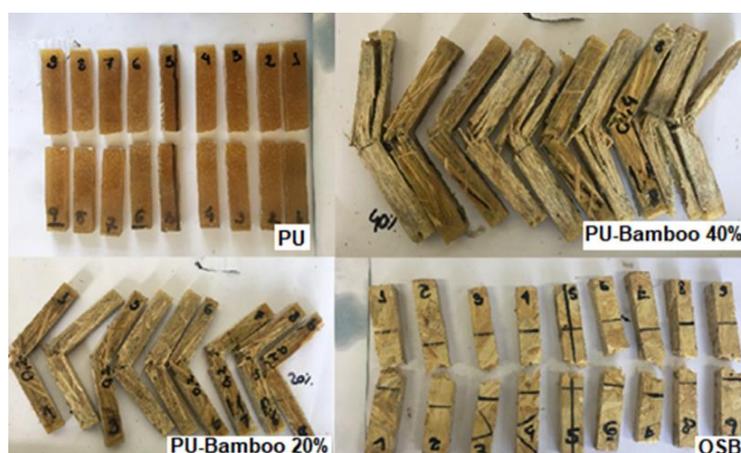


Figura 3.16 – Corpos de prova do ensaio Charpy

Fonte: (LOPES *et al.*, 2021)³²

3.4 Trabalhos com PRF

Tayfun *et al.* (2017)²¹ avaliaram a incorporação de fibras de carbono curtas em uma matriz polimérica TPU por meio de uma mistura por fusão. Ele estudou a compatibilidade das fibras com a matriz polimérica, utilizando dois tipos de fibras de tamanhos comerciais diferentes e quatro concentrações distintas. Também foram caracterizadas as propriedades de superfície das amostras, por meio das técnicas de FTIR e também de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDX).

Foram realizados também ensaios de tração e dureza e também Análise Mecânica Dinâmica (DMA) para avaliar as propriedades mecânicas e termomecânicas de acordo com as condições dimensionais e de concentração das fibras. Além disso, também foi feita uma análise que ajuda a avaliar as variáveis de processamento desses materiais, como alinhamento e dispersão das fibras, por meio de ensaio de Índice de Fluidez (MFI) para materiais compósitos. E por fim, foi realizada uma análise em MEV para caracterização da morfologia das amostras ensaiadas.

Após realizados os ensaios, os autores observaram um aumento na resistência mecânica das amostras com o aumento do teor de fibras na matriz, sendo que o maior valor de resistência obtida foi com o teor de 20% de fibra em massa. Além disso, foi observado que a T_g do TPU varia com o aumento do teor de fibra, porém o aumento não causa nenhum problema quanto as propriedades de processamento do TPU, viabilizando sua produção pelos métodos tradicionais de extrusão e injeção.

No trabalho produzido por Faria *et al.* (2020)¹⁶, os autores avaliaram as propriedades físicas e mecânicas de compósitos de uma matriz de PU termofixo reforçada com fibras de coco verde. As amostras foram preparadas de forma manual variando-se a concentração de fibra de coco na matriz e então foram feitas análises de absorção de água após 20 dias de imersão, análise de densidade aparente, ensaio de impacto IZOD e de tração e depois foram feitas micrografias por MEV. Pelos ensaios realizados foi observado que o aumento do teor de fibra na matriz não causa nenhuma diferença significativa na resistência à tração e na densidade aparente, apresentando um leve aumento na resistência ao impacto e também um aumento nos valores de absorção de água devido aos grupos hidroxila na fibra e aumento do número de poros. Foi observado também que fibras com alto teor de compostos extrativos presentes afeta negativamente a adesão das fibras na matriz, sendo recomendado a remoção prévia deste composto químico das fibras. Após essas análises, os autores confirmaram a vantagem em se utilizar essas fibras naturais para compósitos de matriz de PU.

Acosta *et al.* (2021)¹⁵, avaliaram a síntese e o comportamento mecânico de um compósito reforçado por fibra do guadua com a matriz polimérica de PU e de Poliester. Foram utilizados uma resina termoplástica reativa de PU e uma resina de Poliester para a confecção dos compósitos reforçados com fibra, a fim de se obter um produto com certa flexibilidade, alta velocidade de processamento, boa rigidez e uma boa performance em alta temperatura. As amostras foram caracterizadas por ensaios de

dureza Shore, de tração, flexão e também por análise por DSC e TGA. Foi observado que a fibra de guadua se mostra como uma boa alternativa para reforço de compósitos, uma vez que houve um aumento significativo de sua resistência à tração tanto para a matriz de PU como de Poliester, com a diferença que para a matriz de PU, a falha ocorreu primeiramente na matriz e depois na fibra e na matriz de Poliester, a falha da matriz e da fibra ocorreram simultaneamente. No ensaio de flexão se observou que para a matriz de PU não houve fratura do corpo de prova, mostrando uma boa adesão entre matriz e fibra. Dessa forma, os autores concluíram a vantagem em se utilizar fibras de guadua para reforço de compósitos, se mostrando mais econômico e ambientalmente favorável do que as fibras utilizadas comumente, tais como Kevlar e fibra de vidro.

No trabalho de Vajrasthira *et al.* (2002)³³, foram avaliadas as propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas de compósitos de matriz de TPU reforçados com dois tipos de fibras curtas de aramida com diferentes propriedades. Os compósitos foram produzidos por extrusão, de modo que as fibras foram dispersadas na matriz após passarem por um processo de secagem em estufa para evitar que a absorção de umidade causasse sua aglomeração durante a mistura. Foram então conduzidos ensaios de tração, de dureza e análise DMA, além de serem realizadas análises por MEV das superfícies de fratura das amostras. Após a realização dos ensaios, foi constatado que adições de até 10% em massa de ambas as fibras aumentaram linearmente o módulo de elasticidade e a dureza das amostras, porém reduzindo drasticamente o alongamento à tração para adições a partir de 5% de fibra. A análise de DMA revelou o deslocamento dos valores da T_g dos segmentos flexíveis do TPU em maiores temperaturas, o que sugere a redução de mobilidade da matriz devido à boa adesão entre fibras e matriz. Além disso, as micrografias por MEV identificaram também uma boa adesão entre fibras e matriz na análise da região fraturada da amostra.

Montenegro *et al.* (2017)²⁵, compararam a tenacidade à fratura de compósitos reforçados com fibra de vidro unidirecional com a matriz dúctil polimérica de PU com a resina epóxi, ambos termofixos. O estudo foi realizado com base no regime não linear da mecânica da fratura, se tratando de materiais dúcteis, avaliando a propagação de trinca intralamelar com carregamento transversal, algo pouco estudado se tratando de comportamento mecânico de materiais compósitos. Foram feitos corpos de prova das matrizes poliméricas puras por moldagem por transferência

de resina (RTM) e os corpos de prova reforçados com o tecido de fibra vidro laminados à vácuo. Foram realizados ensaios de flexão e também ensaio para determinação para tenacidade a fratura, por meio da curva R, com modo I de abertura de trinca e utilizando da integral-J. Posteriormente foi feita análise da fratura por MEV. Após os resultados dos ensaios e da microscopia, foi possível se concluir que é possível ter um bom aproveitamento da tenacidade à fratura caso o modo de falha ocorra na matriz e não na interface entre matriz e fibra, de forma que a matriz polimérica de PU se mostrou mais eficiente, uma vez que apresentou maior adesão entre matriz e fibra, adquirindo assim uma maior tenacidade à fratura.

Chan e Mackie (2020)⁴ estudaram a resistência à flexão de vigas de concreto armado reforçados com laminados compósitos de fibra de carbono com adesivos de PU (PU-CFRP) em comparação com compósitos utilizando a resina epóxi. Foram preparados corpos de prova utilizando 3 tipos de primers de PU e um primer de epóxi e 2 tipos de tecidos de fibra de carbono pré-impregnados de PU e também corpos de prova de concreto armado sem reforço para avaliar eficácia do reforço com fibra. Também foi avaliado o modo de falha para cada corpo de prova. Após os ensaios foi observado que todos os sistemas de reforço obtiveram maior resistência do que o concreto sem reforço, de forma que os compósitos utilizados à base de PU tiveram maior resistência à flexão que os compósitos utilizados a base de epóxi devido sua maior energia de coesão entre polímero e concreto, viabilizando assim a utilização de PU-CFRP para reforços de vigas de concreto armado. Foram observados também três modos de falha características para os corpos ensaiados, sendo os mesmos identificados tanto para os corpos com PU e com epóxi.

Duan *et al.* (2020)³⁴ desenvolveram um estudo de compósitos de TPU condutor reforçados com tecido de fibra de carbono para aplicações de alta performance de blindagem eletromagnética (EMI) como alternativa para substituição de materiais metálicos, devido sua alta densidade e alto custo de processamento. Foi desenvolvido para isso uma metodologia limpa e ecologicamente sustentável de fabricação desses compósitos utilizando prensagem a quente. A morfologia do compósito foi avaliada utilizando-se o MEV e os grupos funcionais da superfície foram analisadas por FTIR e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Também foram realizados ensaios mecânicos de tração e flexão para observar a resistência dos compósitos. As análises de MEV confirmaram a boa adesão e combinação entre fibra de carbono e a matriz de TPU e a análise de FTIR e XPS mostraram os grupos funcionais na superfície do

tecido tratado e não tratado, indicando de fato a diferença que o tratamento traz ao tecido. Por análises de condutividade, foi observado que quanto mais camadas de tecido maior é a condutividade elétrica do compósito. Além disso, os ensaios mecânicos mostraram uma boa resistência à tração e flexibilidade obtidos pelo processo. Com isso, foi concluído que os compósitos preparados tiveram excelentes resultados, melhores do que os materiais normalmente utilizados para EMI, podendo ser utilizados em diversos segmentos como dispositivos eletrônicos inteligentes e também na indústria aeroespacial.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais

O polímero utilizado como matriz do compósito foi a resina termofixa de alta dureza de PU CST-47, bicomponente (Resina + Endurecedor), da marca RedeLease. A Tabela 4 mostra algumas informações fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4 – Propriedades da resina de PU CST-47

Descrição	Quantidade
Tempo de trabalho (min)	8
Densidade da mistura (g/cm ³)	1,2
Resistência à compressão (MPa)	64,34
Resistência à flexão (MPa)	94,32
Dureza Shore D	80
Ciclo de cura 25 °C (dias)	7
Resistência térmica (°C)	80
Contração máxima (%)	2

Fonte: (Adaptado de REDELEASE, 2021)³⁵

As fibras utilizadas para a confecção do compósito e fabricantes são:

- Fibra de vidro (FV) biaxial EBX400 da marca E-composites;
- Fibra híbrida de carbono e aramida (FH) RKC165P da marca E-composites;
- Fibra de carbono (FC) 200 fornecida pela RedeLease;
- Fibra de aramida (FA) obtida do colete de proteção balístico nível III-A da Inbra Land, fornecido pela PMMG.

Todas as fibras estão na forma de tecido de trama bidirecional, mostrados na Figura 4.1, da esquerda para direita são: híbrida, carbono, aramida e vidro.



Figura 4.1 – Fibras utilizadas na confecção dos compósitos

Para a confecção dos corpos de prova (CPs) de concreto foram utilizados areia lavada fina comercial, pó de pedra (granulometria de 0 a 5 mm), cimento Portland e água. O molde para os CPs de concreto foi confeccionado utilizando uma chapa de aço carbono de 1 mm de espessura.

4.2 Métodos

Foi realizada análise de FTIR dos materiais de partida do poliuretano (Resina + Endurecedor) e do PU obtido após a cura, além das fibras e dos compósitos (fibras + PU). As propriedades térmicas do poliuretano obtido foram avaliadas por análises de TGA e por DSC.

Foram desenvolvidos moldes para os CPs de concreto (ver metodologia em Anexo 1) que depois de prontos foram laminados com as fibras para realização dos ensaios mecânicos propostos. Após produzidos os CPs laminados (ver metodologia em Anexo 2) e esperado o tempo total de cura, foram realizados ensaios de flexão e impacto, comparando todas as fibras com o CP de concreto sem PRF. Foram realizados ensaios de adesividade, apenas com os CPs com PRF. Após o ensaio de impacto, foram realizadas análises de MEV na região de fratura comparando todas as fibras. As etapas de todos os procedimentos experimentais que foram realizados no trabalho são mostradas de uma forma simplificada na Figura 4.2, representando um fluxograma da metodologia empregada.

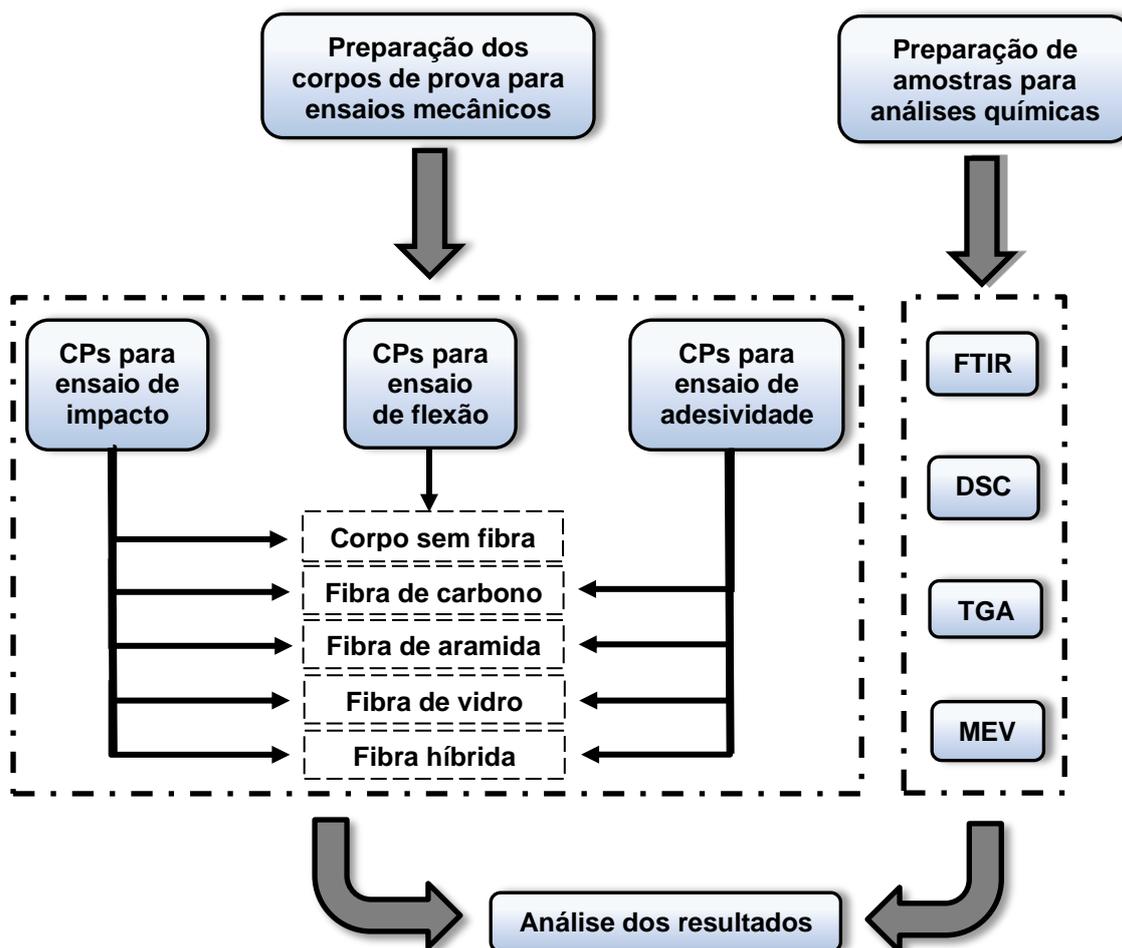


Figura 4.2 – Fluxograma das etapas do trabalho

4.2.1 Caracterização do polímero e reagentes de partida

A análise de TGA do PU e das fibras foi obtida com o propósito de certificar a estabilidade térmica dos mesmos. A análise de TGA foi efetuada no equipamento da Shimadzu DTG 60H, nas seguintes condições: Gás de purga – atmosfera de ar; Vazão – 50 mL/min; Taxa de aquecimento – 10 °C/min; Temperatura inicial – temperatura ambiente; Temperatura final – 800 °C. Com os resultados obtidos, foi utilizado o programa *OriginPro* para plotar a curva de TGA e possibilitar a avaliação da estabilidade térmica do composto, que foi conseguida por meio da derivação das curvas para se encontrar os pontos de inflexão e definir as temperaturas de forma mais exata.

A técnica de análise por FTIR foi efetuada para verificar se houve a cura completa do PU, por meio da presença do grupo isocianato (-NCO). A análise foi realizada no espectrofotômetro de infravermelho da Shimadzu Corporation, modelo

IRPrestige- 21, com transformada de Fourier FTIR-8400S e acessório ATR. As amostras foram analisadas no intervalo de 4000 - 400 cm^{-1} , com acúmulo de 20 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Com os resultados obtidos foram plotadas as curvas dos espectrogramas também pelo *OriginPro* para sua análise.

Para analisar o comportamento térmico do PU utilizado e avaliar se há picos de fusão ou transição vítrea, foi realizada uma análise de DSC, utilizando o equipamento DSC Perkin Elmer modelo 6000. A amostra foi aquecida até 160 °C a uma taxa de 10 °C/min, e após atingir a temperatura a mesma foi mantida por 3 min. Em seguida foram resfriadas até 0 °C e permaneceram por 3 min, sendo então aquecidas novamente até 160 °C, na mesma taxa de 10 °C/min, a fim de se observar quaisquer transições estruturais.

Depois de realizados os ensaios de impacto nos CPs, foram separadas uma amostra de cada fibra ensaiada para análise por MEV, que foi realizada utilizando o equipamento SSX Superscan da empresa Shimadzu, a fim de se observar as características das superfícies de fratura dos materiais que indiquem a influência da interface matriz-fibra em seu comportamento mecânico. As amostras foram cortadas com o comprimento aproximado de 12 mm para serem colocadas no porta-amostras da máquina. Depois, as amostras foram metalizadas com aspensão de ouro para se tornarem condutoras e permitirem a realização do ensaio. As imagens foram capturadas na superfície superior da amostra, utilizando-se uma tensão de aceleração de feixe de 15 kV.

4.2.2 Laminação dos corpos de prova

A laminação dos CPs foi realizada de forma manual, seguindo as recomendações de Nasseh (2008 e 2011)^{36, 37}. Foram utilizadas 3 camadas de fibras para os CPs de FC e FH, 2 camadas para os CPs de FV e 1 camada para os CPs de FA, para que mantivessem aproximadamente a mesma espessura de revestimento. Primeiramente foi misturado a resina de PU com seu endurecedor, seguindo a proporção recomendada pelo fabricante de 100 g para 80 g, respectivamente. Após bem misturados, o adesivo foi aplicado e espalhado nas fibras previamente cortadas com o auxílio de uma espátula de silicone e depois laminadas com o rolo de laminação para excesso de resina $\frac{3}{4}$ da E-Composites, para evitar que haja o acúmulo de resina de forma desigual pelo CP. O processo é mostrado na Figura 4.3. Após laminados, os

CPs foram mantidos sob temperatura ambiente durante 7 dias, para que houvesse a cura completa da resina.



Figura 4.3 – Processo de laminação dos CPs

4.2.3 Ensaios mecânicos

O ensaio de flexão foi realizado utilizando os CPs de concreto puro e com PRF a fim de comparar a influência do revestimento com fibra na resistência à flexão do concreto. Os procedimentos do ensaio foram realizados de acordo com a norma ASTM D7264-15 (2015)³⁸. Foram utilizados 5 CPs, que foram colocados individualmente na máquina universal de ensaios, da marca Instron EMIC 23 20, com célula de carga de 20 kN, apoiados nos pontos de apoio a uma distância de 140 mm. A velocidade de ensaio empregada foi de 5 mm/min. O ensaio foi realizado até a ruptura dos CPs.

O ensaio de impacto foi também realizado nos CPs de concreto puro e com PRF a fim de comparar a energia absorvida ao impacto dos CPs com e sem revestimento com fibra. Os procedimentos do ensaio de impacto Charpy foram realizados de acordo com a norma ASTM D6110-04 (2004)³⁹. Os 5 CPs foram posicionados individualmente na máquina Jinan Time JB-W 300A, da marca Shinjin Instrument, na posição horizontal, de forma que fratura ocorresse ao centro do CP. O ensaio foi conduzido à temperatura ambiente. Após fraturados, os CPs foram analisados por MEV.

O ensaio de adesividade foi realizado de forma adaptada das normas ASTM D5868-01(2014)⁴⁰ e D3164-03 (2003)⁴¹, e foi dividido de acordo com a metodologia: primeiramente foi avaliada a adesividade da matriz polimérica com cada fibra utilizada e depois foi avaliada a adesividade da matriz polimérica entre as fibras e o CP de concreto. Para ambos os ensaios foram utilizados 5 CPs e utilizada também a máquina universal de ensaios, da marca Instron EMIC 23 20, com célula de carga de 20 kN para a primeira avaliação e célula de carga de 5 kN para a segunda.

Para a primeira avaliação foram recortados CPs retangulares das fibras com dimensões de 22 x 90 mm e foram laminadas duas tiras sobrepostas com 20 mm de largura. Após o tempo de cura total, os CPs foram ensaiados de forma a promover o cisalhamento da região laminada e determinar a sua resistência. A velocidade de ensaio empregada foi de 1,3 mm/min. A fotografia do CP de FA durante o ensaio é mostrada na Figura 4.4.

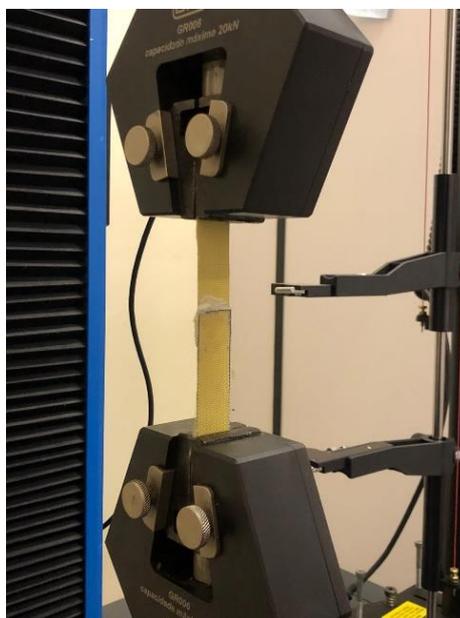


Figura 4.4 – Fotografia do CP de FA durante o ensaio de adesividade

Para a segunda avaliação, os CPs de concreto tiveram a dimensão de 22 x 50 mm de forma que as fibras foram laminadas até a metade de seu comprimento. Uma das garras da máquina foi posicionada de modo a segurar a base de concreto e a outra garra, a ponta da fibra que não foi laminada ao concreto. O ensaio foi realizado até o desprendimento total da fibra laminada da matriz de concreto, verificando-se a tensão máxima de cisalhamento da fibra em relação ao concreto. A velocidade de

ensaio empregada foi de 3,0 mm/min. A fotografia do CP de FA no concreto durante o ensaio é mostrado na Figura 4.5.

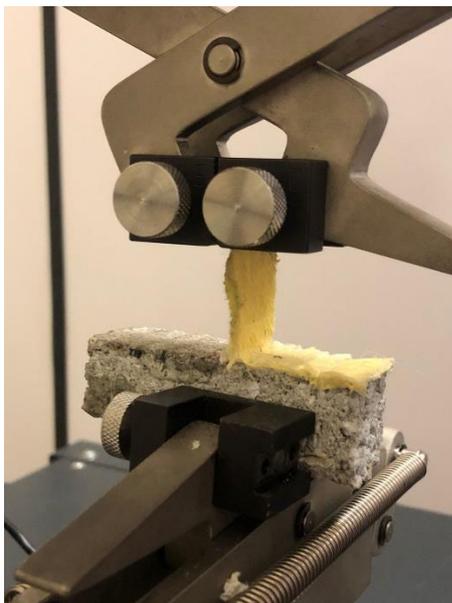


Figura 4.5 – Fotografia do CP de FA no concreto durante o ensaio de adesividade

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FTIR

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras da resina, endurecedor e PU curado, estão mostrados na Figura 5.1. Os espectros de FTIR dos compósitos de fibras com PU são mostrados no Anexo 3.

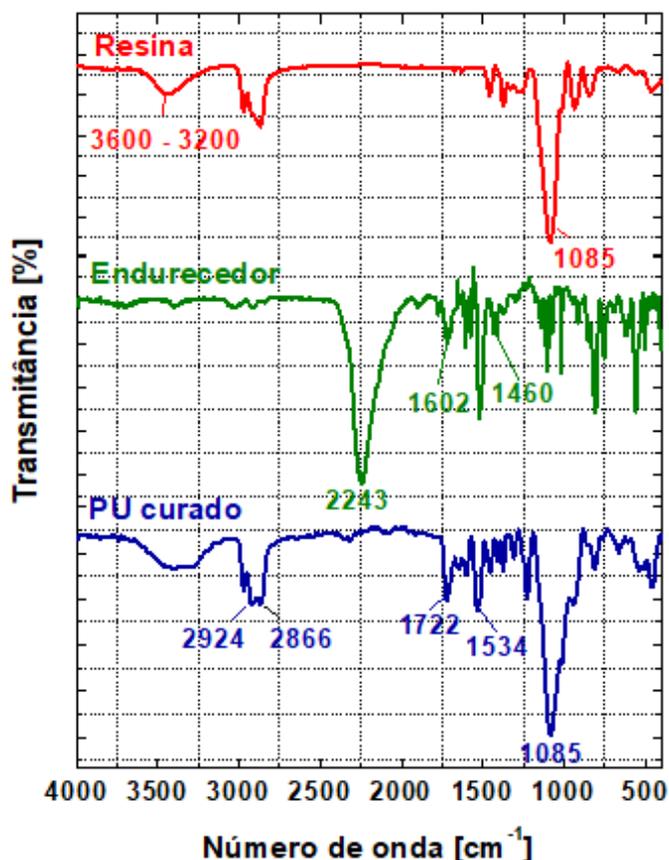


Figura 5.1 – Espectros de FTIR da resina, endurecedor e PU curado

A partir da análise do espectro de FTIR do polímero e dos reagentes de partida, foi possível identificar os grupos químicos que caracterizam os grupos isocianatos e poliuretanos. As bandas em 2924 cm^{-1} e 2866 cm^{-1} estão associadas ao modo de estiramento da ligação $-\text{CH}_2$ enquanto outros modos vibracionais (deformação angular) são identificados nas bandas em $\sim 1456\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1412\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1374\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1309\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 814\text{ cm}^{-1}$. As vibrações de deformação do grupo $-\text{NH}$ são identificadas em $\sim 1534\text{ cm}^{-1}$. A banda em $\sim 1085\text{ cm}^{-1}$ representa as vibrações de deformação das ligações C-O-C, presentes entre cadeias do polímero ^{42, 43}. Também é possível observar a banda correspondente às vibrações de estiramento do grupo hidroxila (-

OH) na resina na faixa entre 3600-3200 cm^{-1} e também no PU curado. Entretanto, verificou-se uma significativa diminuição de intensidade da banda, indicando que a parte da hidroxila presente na resina reagiu com o isocianato, formando a ligação uretânica. Por fim, é possível observar a banda correspondente às vibrações de estiramento do grupo carbonila (C=O) da ligação uretânica em $\sim 1722 \text{ cm}^{-1}$,⁴⁴.

A banda de alta intensidade correspondente às vibrações de estiramento do grupo isocianato em 2243 cm^{-1} presente no espectro do endurecedor não foi identificada no espectro do PU curado. Com isso, pode-se constatar que houve a cura completa do PU, evidenciando que as reações de ligações cruzadas foram alcançadas, estando de acordo com os resultados obtidos por Geng *et al.* (2022)⁴⁵. As bandas de estiramento -C=C- que, em geral, aparecem em pares, indicados em ~ 1602 e $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ indicam a presença do anel aromático tanto no endurecedor como no PU curado, de acordo com Pavia *et al.* (2015)⁴⁶. Esse resultado indica que o isocianato comercial utilizado possui uma estrutura aromática.

5.2 TGA

Após realizar os ensaios de TGA no PU (resina, endurecedor e PU curado) foram obtidas as seguintes curvas termogravimétricas, mostradas na Figura 5.2.

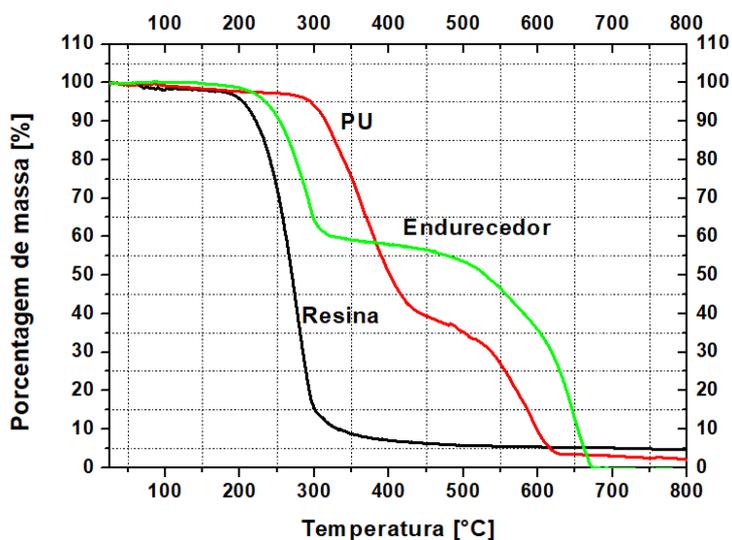


Figura 5.2 – Curvas termogravimétricas do PU, endurecedor e resina

Pode-se perceber uma etapa de perda de massa da resina de PU a partir de aproximadamente 182 °C até 332 °C, indicando a degradação praticamente completa da resina (poliol). Já o endurecedor apresenta uma perda de cerca de 40% de massa

a partir de aproximadamente 193 °C até 324 °C, estabilizando-se até aproximadamente 456 °C, temperatura na qual ocorre o restante de perda da massa, indicando sua degradação completa. Já a amostra de PU curado, começa a apresentar perda de massa a partir de aproximadamente 296 °C, mostrando uma elevada estabilidade térmica quando comparado aos materiais de partida. Segundo Gogoi e Karak (2015)⁴⁷ ela pode estar relacionada à uma alta densidade de ligações cruzadas do PU, conforme o resultado sugerido pelos espectros de FTIR. A primeira etapa de degradação até a temperatura de aproximadamente 446 °C, é relacionada à degradação das ligações uretânicas (-NH-CO-O-), enquanto a segunda, que ocorre a partir de 502 °C, pode ser associada à degradação de compostos aromáticos da estrutura ⁴⁷, sustentando também os resultados pelos espectros de FTIR.

Após o ensaio de TGA realizado nas fibras, foram obtidas as seguintes curvas termogravimétricas, mostradas na Figura 5.3.

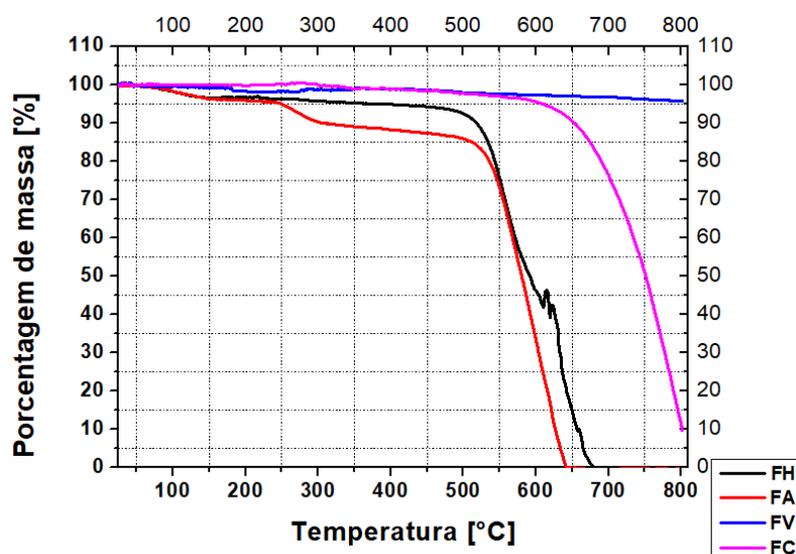


Figura 5.3 – Curvas termogravimétricas das fibras

Pode-se perceber que todas as fibras apresentam uma maior estabilidade térmica que o PU curado. A FH inicia uma perda de massa em 516 °C, já a FA a partir de 522 °C e a FC em 630 °C. Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados das análises de Ahmadijokani *et al.* (2019)⁴⁸ que indicam que a degradação da FA ocorre aproximadamente a partir de 550 °C e da FC a partir de 650 °C, mesmo essas fibras (FA) sendo provenientes de materiais já utilizados. Pode-se observar também que a FV não apresenta uma perda de massa significativa (menos de 5%) até a temperatura de 800 °C, indicando a maior estabilidade térmica entre as fibras. Esse

resultado também está de acordo com o trabalho Najmi *et al.* (2022)⁴⁹, em que a análise de TGA em FV também apresentou uma perda de menos de 5% em massa a uma temperatura de até 900 °C. A elevada estabilidade térmica das fibras deve-se principalmente à força de ligação de suas respectivas estruturas químicas ¹⁹.

5.3 DSC

A curva de DSC obtida para o PU curado (após 7 dias), está mostrada na Figura 5.4.

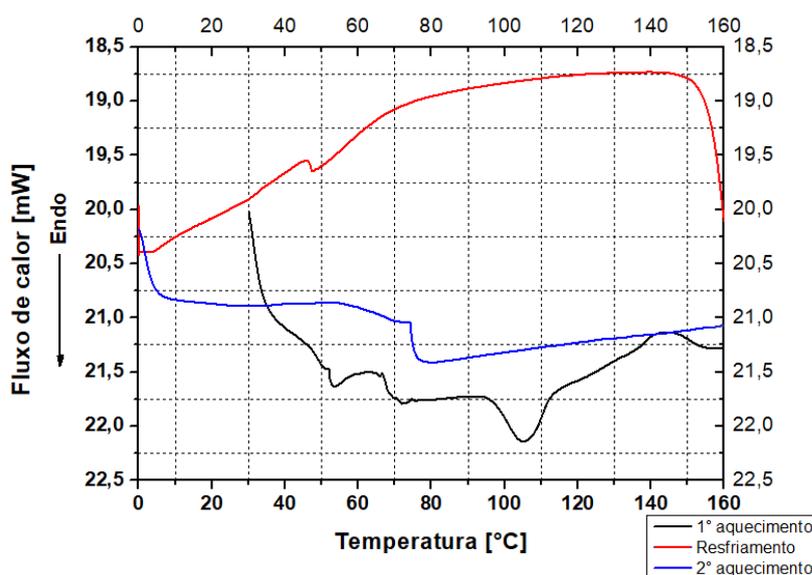


Figura 5.4 – Curva de DSC do PU curado após 7 dias

A curva de DSC gerada mostra, no 1º aquecimento, uma mudança na linha de base da curva, indicando a T_g do PU em aproximadamente 51 - 57 °C. Visto que se trata de um polímero termofixo um valor de T_g bem acima da temperatura ambiente era esperado, uma vez que as ligações cruzadas reduzem bastante a mobilidade das cadeias poliméricas e aumentam a T_g ⁵⁰. A T_g depende das taxas de aquecimento e resfriamento usadas na corrida do DSC, da massa molecular, do teor de plastificante, do tamanho da amostra, do grau de reticulação (ligações cruzadas), da cristalinidade e do grau de cura ¹⁵. A presença de agente de cura residual pode atuar também como plastificante do polímero.

Além disso, na curva referente à primeira varredura se observa um pico no intervalo de 95 - 116 °C, indicando um evento endotérmico que pode estar associado à liberação de umidade residual presente na amostra de PU. Na faixa de temperatura

de 132 – 156 °C, é possível observar um pico exotérmico, que pode estar relacionado à degradação de monômeros não ligados, na reação de cura, não sendo observado na curva do segundo aquecimento.

Na curva de resfriamento, é possível observar um pico exotérmico em aproximadamente 41 - 47 °C, indicando a recristalização do PU. Por fim, na segunda curva de aquecimento, é possível observar também a mudança da linha de base indicando a T_g , dessa vez em aproximadamente 74 - 79 °C, um valor relativamente mais elevado que o valor encontrado na curva do primeiro aquecimento. Isso pode ser explicado pois a umidade residual no PU pode atuar como um plastificante no polímero, o que aumenta a mobilidade das cadeias e diminui os valores de T_g . Portanto, ao ser retirada essa umidade, as cadeias poliméricas ficam mais rígidas, aumentando o valor de T_g ⁶.

5.4 Ensaio de flexão

Os resultados obtidos no ensaio de flexão são mostrados pelo gráfico de barras na Figura 5.5. Os gráficos de tensão em função da deformação dos ensaios realizados são mostrados no Anexo 4.

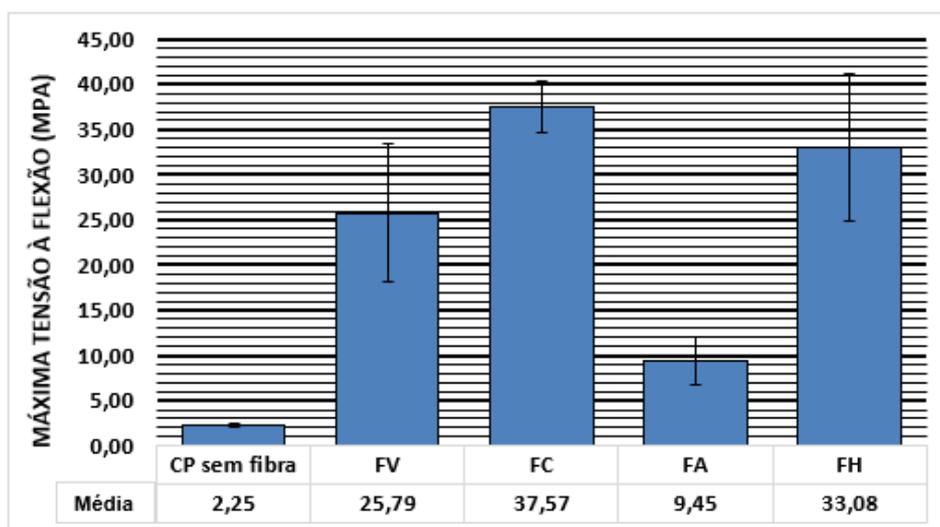


Figura 5.5 – Gráfico de barras da tensão máxima obtida pelo ensaio de flexão para CPs revestidos com diferentes fibras

Pode-se perceber com os resultados do ensaio um significativo aumento da resistência à flexão dos CPs com PRF em relação aos CPs sem revestimento. O revestimento com FC, que apresentou o maior valor tensão máxima à flexão (37,57

MPa), aumentou em aproximadamente 17 vezes a resistência à flexão do concreto. Em seguida, observa-se o aumento de 14 e 11 vezes para o compósito a base de FH e FV, respectivamente. O revestimento de FA, que apresentou o menor valor de tensão máxima à flexão dentre as fibras (9,45 MPa), aumentou em 4 vezes a resistência à flexão do concreto. De maneira geral, os resultados mostram a eficiência do revestimento de fibra em aumentar a resistência à flexão do concreto.

Os resultados do ensaio corroboram com os resultados de Lopes *et al.* (2021)³⁰ em que mostram um aumento de até 35 vezes da resistência a flexão de um compósito de PU com 20% em massa de fibras de bambu dispersas em relação ao PU puro. Nesse caso, foram avaliadas as propriedades do PU reforçado e não a aplicação do compósito como revestimento. Os resultados superam os que foram mostrados por Murali e Pannirselvam (2011)², que indicam um aumento de até 57% (cerca de duas vezes) da resistência à flexão de colunas de concreto revestidas estruturalmente com PRF, utilizando uma camada de FA e também duas camadas de FV.

O aumento da resistência à flexão pelas fibras está relacionado principalmente às propriedades mecânicas específicas de cada tipo de fibra. Outra variável que apresenta influência é o número de camadas laminadas que aumenta significativamente a resistência do compósito. Como já mencionado, no estudo em questão, optou-se pela fixação do parâmetro espessura em detrimento do controle do número de camadas. Ainda sim, destaca-se que os compósitos baseados em FC e FH, que possuem o mesmo número de camadas, no caso 3, apresentaram valores distintos de resistência à flexão. Esse resultado demonstra a influência do tipo de fibra nas propriedades de flexão.

Os resultados obtidos estão de acordo com o trabalho de Mashrei *et al.* (2019)⁵². Os autores observaram um aumento de 16,2% e 77,5% da capacidade de flexão de uma coluna de concreto revestida com polímero reforçado com FC, com 1 e 2 camadas, respectivamente, quando comparado à coluna sem revestimento. Sendo assim, a influência do número de camadas laminadas na resistência à flexão da estrutura do concreto foi indicada pelos autores.

Os menores valores alcançados pelos compósitos baseados em FV e FA podem estar associados ao menor número de camadas, 2 e 1, respectivamente, e também ao menor valor de módulo de elasticidade (72 e 62 GPa, respectivamente)¹⁸. Por outro lado, o elevado módulo de elasticidade da FC utilizada (240 GPa)⁵¹, aliada

às três camadas laminadas conferiram aos CPs revestidos com FC a maior resistência à flexão dentre os CPs com PRF.

A Figura 5.6 mostra a fotografia dos corpos de prova após a realização dos ensaios de fratura. Pode-se perceber também que a fratura nos CPs sem revestimento ocorre de forma totalmente frágil, sem apresentar deformação plástica do concreto, acarretando em sua separação abrupta e instantânea. Já nos CPs com PRF, mesmo após a fratura do concreto, os CPs se mantiveram unidos, de forma que as fibras impediram que eles se separassem em dois. Tal característica é de grande interesse para a aplicação de revestimentos em estruturas de concreto expostas ao impacto, como exemplo, os postes de concreto instalados por empresas de distribuição de energia. Caso haja a fratura de um poste devido a algum acidente, é importante que ele não se colapse por completo, para diminuir o risco de uma maior gravidade do acidente, podendo atingir pedestres e/ou casas de terceiros. Colunas estruturais de construções prediais fixadas em estacionamentos de carros também se enquadram nesse cenário.

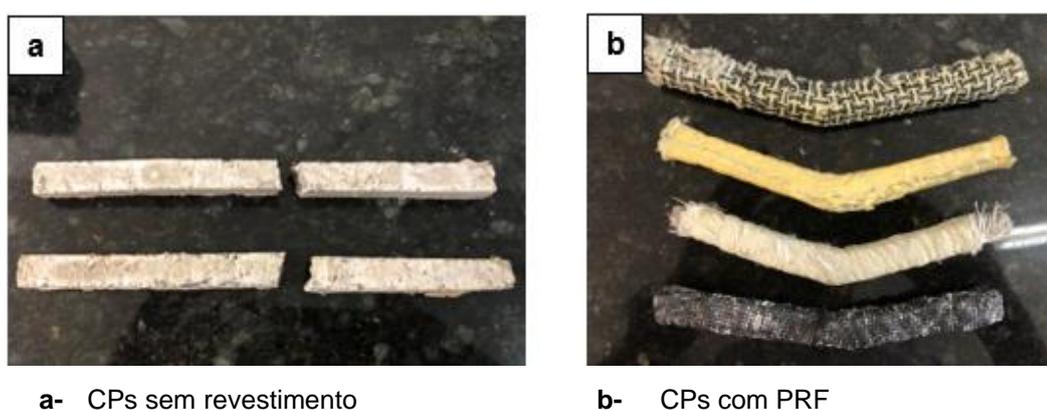


Figura 5.6 – Fotografia dos CPs após ensaio de flexão

5.5 Ensaio de impacto

Os resultados obtidos no ensaio de impacto Charpy são mostrados pelo gráfico de barras, na Figura 5.7.

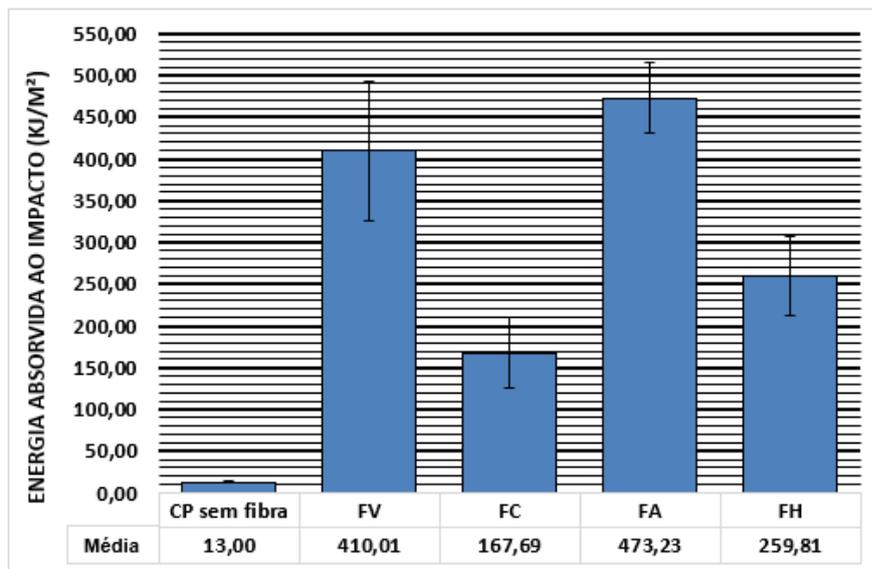


Figura 5.7 – Gráfico de barras da energia absorvida no teste de impacto Charpy para CPs revestidos com diferentes fibras

Pode-se perceber com os resultados do ensaio um significativo aumento da energia absorvida ao impacto dos CPs com PRF em relação aos CPs sem revestimento para todas as fibras utilizadas. O revestimento com FA, que apresentou o maior valor de energia absorvida (473,23 kJ/m²), aumentou em mais de 36 vezes a resistência ao impacto do concreto e o revestimento de FC, que apresentou o menor valor de energia absorvida dentre as fibras (167,69 kJ/m²), aumentou em quase 13 vezes a resistência ao impacto do concreto. Os resultados demonstram a maior eficiência do revestimento de fibra em aumento da resistência ao impacto do concreto, devido às propriedades específicas de cada fibra aliada à elevada tenacidade e capacidade de deformação que a matriz de PU proporciona ¹⁶.

Os resultados do ensaio também são congruentes com os resultados de Lopes *et al.* (2021)³⁰ em que mostram um aumento de até 27 vezes da energia absorvida ao impacto de um compósito de PU com 20% em massa de fibras de bambu dispersas em relação ao PU puro e também estão de acordo com os resultados de Faria *et al.* (2020)¹⁶, que mostraram um aumento de cerca de 13% na resistência ao impacto com o aumento da porcentagem de fibras de coco (de 30 para 60%, em massa) em uma matriz de PU termoplástico, mostrando a influência das fibras na matriz no aumento da resistência ao impacto do compósito.

Pode-se perceber também que a fratura nos CPs sem revestimento (Figura 5.8a), assim como no ensaio de flexão, ocorre de forma característica frágil, pois não

foi observada deformação plástica aparente do concreto, levando ao total colapso de forma abrupta e separando os CPs em quatro ou mais partes. Já a fratura dos CPs com PRF (FC, FH e FV) ocorreu de forma que eles se separaram em apenas duas partes. Para os CPs revestidos com FA, não houve a separação completa, mostrando efetividade da FA em absorver energia ao impacto, como pode ser observado na Figura 5.8e. É possível observar a elevada tenacidade dos CPs com FA, mostrando-se eficientes na aplicação de revestimentos de concreto.



a- CP sem revestimento; b- FV; c- FH; d- FC; e- FA

Figura 5.8 – Fotografia dos CPs após ensaio de impacto

A elevada tenacidade da FA está relacionada principalmente à sua estrutura química (Figura 5.9). Também se verifica a elevada resistência na direção da fibra devido às fortes ligações covalentes entre suas cadeias poliméricas, que apresentam compostos aromáticos, aliado ao alto grau de orientação das cadeias moleculares na direção longitudinal. Esse tipo de estrutura química da fibra confere ao material alta resistência ao calor e elevadas propriedades mecânicas¹⁸. Além disso, sua alta resistência ao impacto pode estar relacionada à elevada gramatura (massa de fibra por unidade de área) da FA utilizada ($520 \pm 50 \text{ g/m}^2$)⁵³ que impediu que a matriz de PU penetrasse e preenchesse completamente o tecido. Isso garantiu que o mecanismo de falha não fosse por fratura completa do compósito e sim por rasgamento do tecido, fazendo com que o compósito absorvesse mais energia, o que também é observado no trabalho de Lopes *et al.* (2021)³⁰.

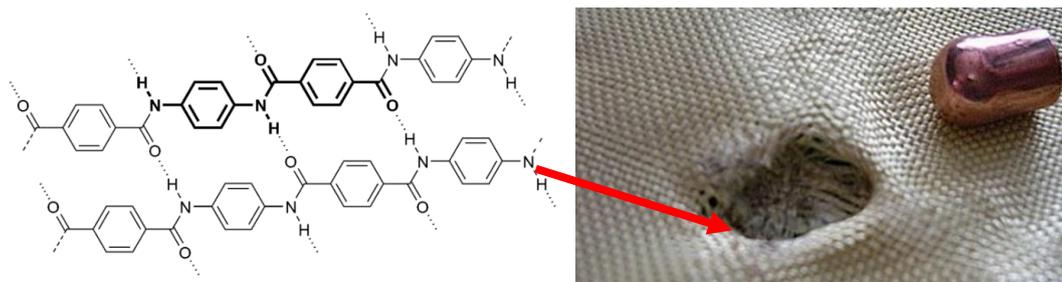
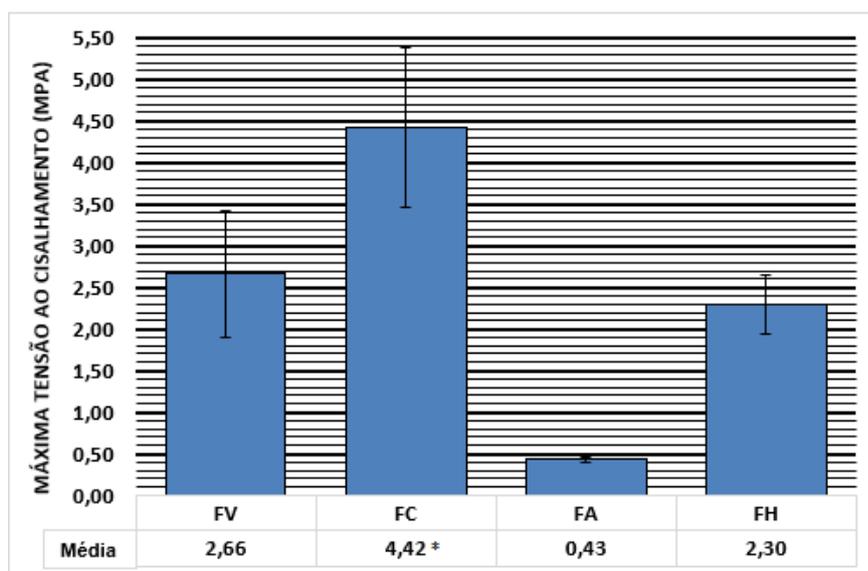


Figura 5.9 – Relação da tenacidade e estrutura química FA

Observa-se também que a FH de carbono e aramida possui propriedades intermediárias entre a FC e FA, tanto quanto à resistência à flexão quanto à resistência ao impacto, aliando à elevada resistência e módulo da FC à elevada tenacidade da FA. Sendo assim, a FH configura-se como uma opção também viável para o revestimento de concreto.

5.6 Ensaio de adesividade

Os resultados obtidos no ensaio de adesividade das fibras utilizadas são mostrados pelo gráfico de barras, na Figura 5.10.

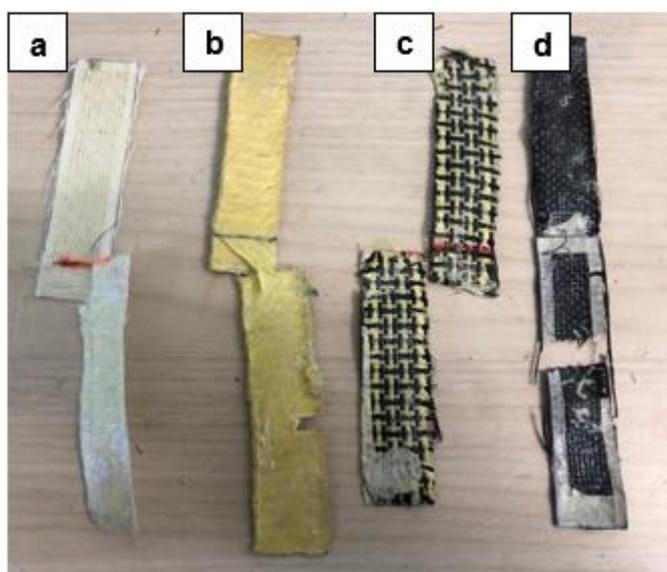


* Não houve rompimento da região de união

Figura 5.10 – Gráfico de barras de tensão máxima ao cisalhamento obtida pelo ensaio de adesividade para CPs revestidos com diferentes fibras

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o melhor resultado de adesividade (4,42 MPa) entre fibra e o PU foi obtido utilizando a FC. Além disso, foi

observado que não houve separação das tiras na região sobreposta, unida pelo PU, e sim a fratura fora da região cisalhante (Figura 5.11d), diferente das demais fibras (Figura 5.11a, 5.11b e 5.11c) em que houve separação das tiras na região sobreposta. Portanto, para a FC a região de união das tiras foi mais resistente que a seção transversal da tira. Isso mostra uma elevada adesividade da fibra com o PU, sugerindo que houve uma boa interação da interface matriz-fibra⁵⁴. Já a FA obteve o menor desempenho de adesividade (0,43 MPa) possivelmente pela sua elevada gramatura, que impossibilita que o adesivo de PU penetre por todos os seus fios e permeie todo o tecido, o que pode prejudicar na interação da interface matriz-fibra.



a- FV; b- FA; c- FH; d- FC

Figura 5.11 – Fotografia de CPs após ensaio de adesividade

Após realizados os ensaios de adesividade das fibras com o concreto foram obtidos os resultados, mostrados na Figura 5.12 e nas curvas de tensão em função da deformação, na Figura 5.13.

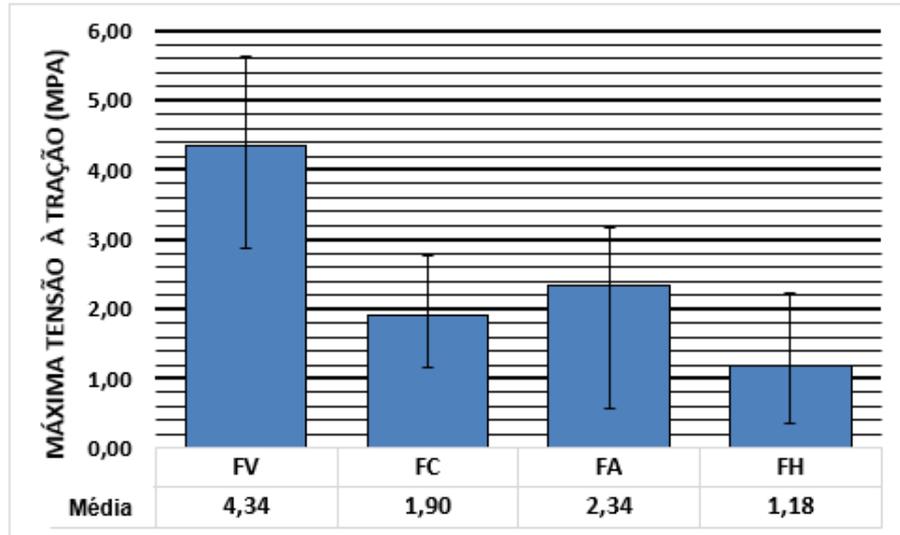


Figura 5.12 – Gráfico de barras da tensão máxima à tração obtida pelo ensaio de adesividade das fibras com o concreto

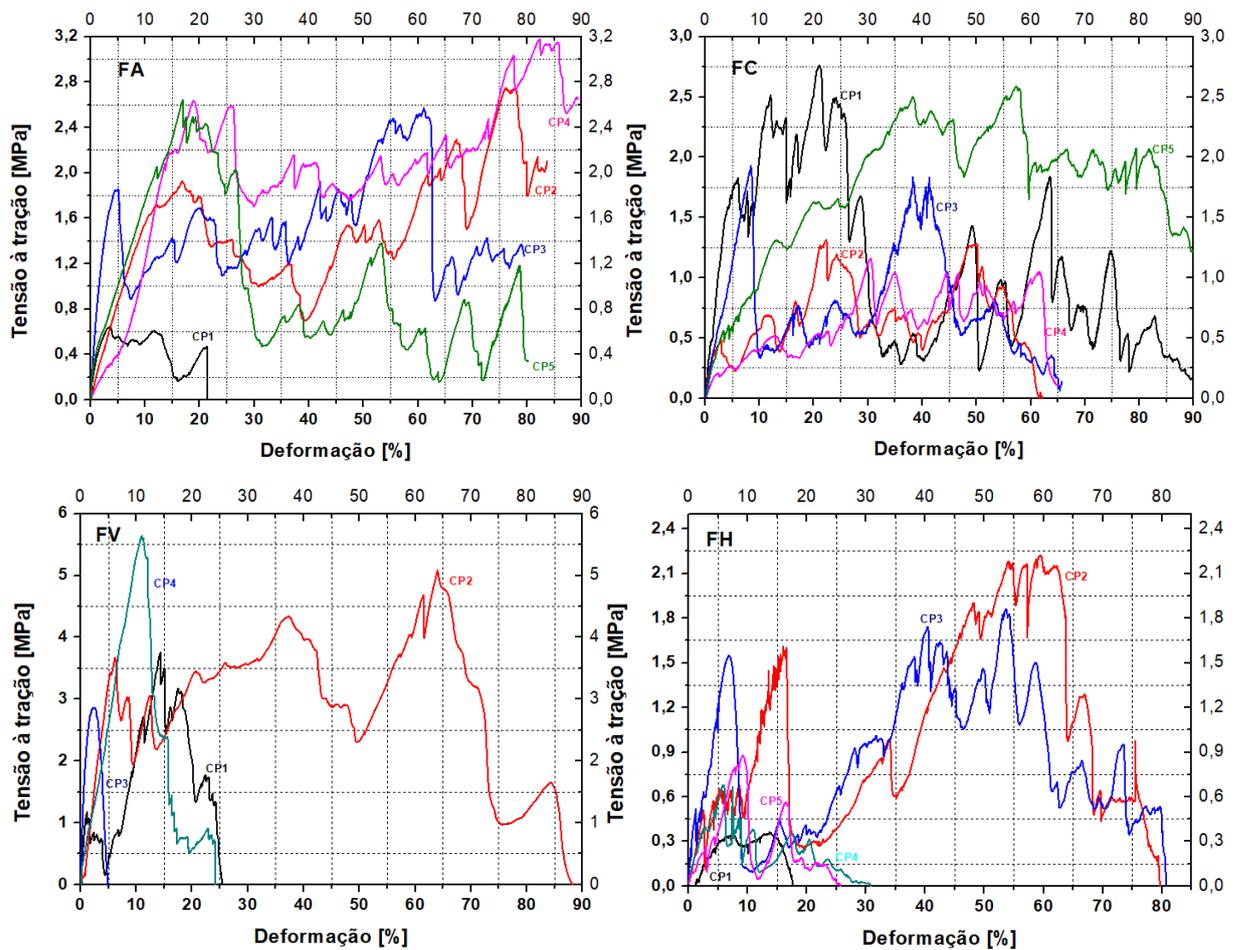


Figura 5.13 – Gráficos de tensão em função da deformação do ensaio de adesividade de fibras no concreto

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que o melhor desempenho de adesão (4,34 MPa) entre fibra e o concreto foi da FV enquanto o menor desempenho (1,18 MPa) foi da FH. A aderência da fibra no concreto, em geral conta com três variáveis de importância, sendo elas a adesão, o atrito e a aderência mecânica. A adesão ocorre devido a ligações físico-químicas na interface entre fibra-concreto, o atrito se manifesta devido as forças de atrito que há entre os materiais, existindo a tendência ao deslocamento relativo entre eles e a aderência mecânica é decorrente da presença de saliências na superfície do concreto ou fibra, que funcionam como peças de apoio, mobilizando tensões de compressão no concreto ⁵⁵. Desta forma, como as condições de ensaio foram as mesmas, a FV possivelmente foi a que alcançou maior interação físico-química de sua estrutura com a estrutura do concreto. Além disso, a adesão química é acompanhada pela interação micromecânica associada à rugosidade microscópica da superfície da fibra e do concreto ⁵⁶, o que pode ter contribuído também para a aderência das fibras no concreto.

Na Figura 5.13 pode se observar uma variação elevada dos valores de tensão à medida que as fibras eram puxadas, durante o ensaio. Essa variação de tensão pode ser explicada pela superfície microporosa do concreto que faz com que a adesividade nos pontos vazios (poros) seja menor, de forma que a tensão necessária para o arrancamento da fibra nesses pontos seja também menor, refletindo nessa elevada variação de tensão, mostrada nas curvas. A Figura 5.14 mostra um CP com FA, com uma parte da fibra mais aderida em uma região do concreto, reforçando os picos de tensão mostrados nas curvas.

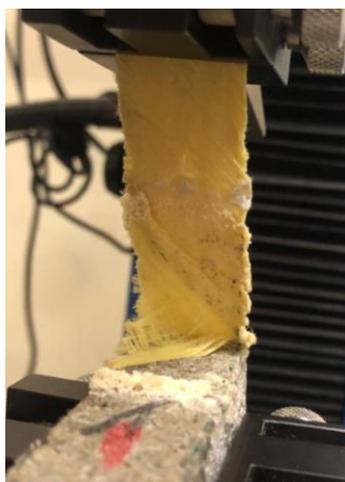
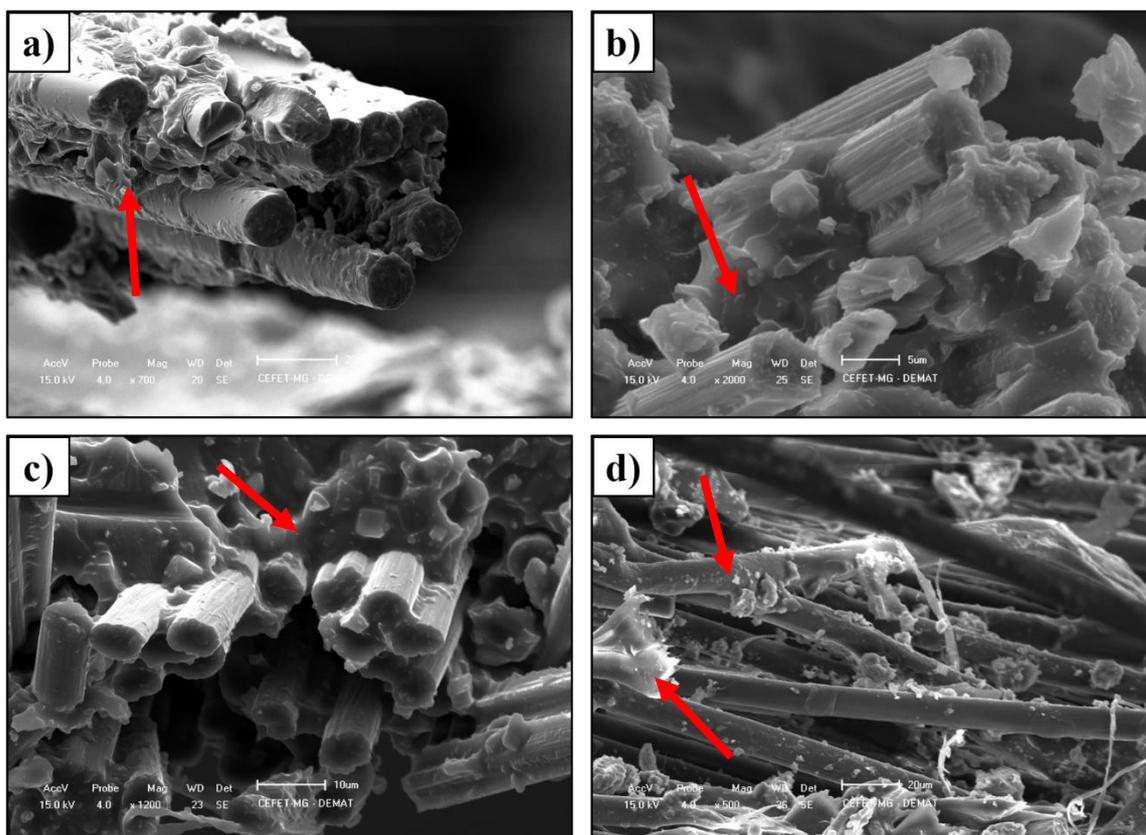


Figura 5.14 – Ensaio de adesividade da FA no concreto

5.7 MEV

A Figura 5.15 mostra as imagens obtidas por MEV das amostras fraturadas pelo ensaio de impacto.



a- FV; b- FH; c- FC; d- FA

Figura 5.15 – Microfotografia das amostras de PRF fraturadas

Pode-se observar pelas imagens dos CPs fraturados que a FV, FH e FC mostram uma maior interação da interface fibra-matriz do que a FA, de forma que na Figura 5.15a, 5.15b e 5.15c é visível a aderência das fibras orientadas no PU (indicado pelas setas), mesmo após o impacto. Já na Figura 5.15d pode-se notar que após o impacto já não há mais aderência do PU com a FA, onde são observados poucos resquícios do PU nas fibras (indicado pela seta superior), além da elevada desorientação das fibras. Observa-se que nos CPs de FV, FH e FC a fratura ocorreu, em sua maior parte, na matriz polimérica e não na interface matriz-fibra, o que indica uma maior adesividade dessas fibras em relação à FA, em que a falha principal ocorreu por rasgamento das fibras, podendo-se observar suas pontas desfiadas na Figura 5.15d (indicado pela seta inferior). Os resultados das imagens condizem com

o trabalho de Montenegro *et al.* (2017)²³, em que se observou o mesmo padrão de fratura para o compósito de PU com FV em estudo.

Os resultados do MEV também reforçam aqueles mostrados no ensaio de adesividade das fibras em que a FA obteve uma menor adesividade em relação às demais pela menor interação matriz-fibra, assim como também reforçam os resultados mostrados no ensaio de flexão, em que a FC, a FV e FH, que apresentaram melhor aderência na interface matriz-fibra, obtiveram conseqüentemente maiores valores de resistência à flexão do que a FA. Além disso, a alta resistência à flexão obtida com os compósitos reforçados com FC também pode estar relacionada a sua boa interação de interface matriz-fibra. Alguns estudos demonstram a influência desse parâmetro nas propriedades de flexão, demonstrando que aumenta consideravelmente a resistência do compósito, como descrito no trabalho de Ahmadijokani *et al.* (2019)⁴⁸, em que observou o aumento da resistência à flexão do compósito avaliado (matriz de resina fenólica e fibra de carbono), devido à forte interface matriz-fibra, visualizada por MEV.

6 CONCLUSÃO

Foi possível caracterizar o PU por FTIR, TGA e DSC, mostrando que houve a cura completa do polímero e formação de ligações cruzadas, identificada pela ausência da banda de absorção da ligação -NCO, no espectro de FTIR do PU curado. Também a elevada estabilidade térmica do PU é provavelmente devida à alta densidade de ligações cruzadas presentes. Além disso, também foi possível caracterizar as fibras utilizadas e observar a elevada estabilidade delas. A partir das análises de DSC foi possível observar a presença de umidade residual e possíveis monômeros não ligados, além de se observar a T_g do PU.

Foi possível produzir CPs de concreto que conseguiram reproduzir as características do concreto, especificamente o utilizado em postes de distribuição de energia elétrica para a realização de ensaios mecânicos. Também foi possível desenvolver por laminação manual materiais compósitos, utilizando diferentes fibras (FV, FC, FA e FH) e matriz polimérica a base PU. As propriedades mecânicas do concreto apresentaram melhoras, visando aplicação de revestimento para colunas de concreto.

Todas as fibras utilizadas aumentaram de forma significativa tanto a resistência à flexão quanto a tenacidade dos CPs de concreto, mostrando a viabilidade da aplicação do revestimento com PRF para melhorar o desempenho mecânico dos postes. A FA apresentou a melhor resposta quanto à resistência ao impacto e a FC apresentou a melhor resposta quanto à resistência à flexão, enquanto a FV e FH tiveram valores intermediários entre elas.

A avaliação da adesividade das fibras com o PU mostrou que a FC teve o maior desempenho enquanto a FA teve o menor, indicando uma provável melhor interação de matriz-fibra na FC com o PU. Já a avaliação de adesividade dos compósitos com o concreto mostrou que a FV possuiu a maior adesividade e a FH a menor adesividade com o concreto, de forma que a adesividade se dá pelas interações entre a estrutura da fibra com o concreto, além do fator tribológico entre as superfícies do compósito e concreto.

O ensaio de MEV mostrou a interação da interface de matriz de PU com as fibras, evidenciando uma boa interação da FC, FV e FH com o PU, enquanto a FA se mostrou com uma menor interação com o PU. As análises de MEV auxiliam a explicar os resultados obtidos no ensaio de adesividade de fibras com o PU e também nos

ensaio de flexão, mostrando uma relação direta entre as propriedades mecânicas e a interação matriz-fibra.

A aplicabilidade do processo manual de laminação, apesar de ter sido eficaz para a realização dos ensaios mecânicos e comparação entre as amostras, ainda gera uma dispersão alta dos dados obtidos, além de ser um processo que necessita grande habilidade manual e relativamente demorado, quando comparado a processos mais automatizados de laminação, o que vale a pena pensar em um método mais eficiente para aplicação em maior escala, pensando em aplicação em campo de postes.

De maneira geral, as fibras de aramida dos descartes de coletes de proteção balística mostram-se uma opção viável para a aplicação proposta, visto que com apenas uma camada de tecido laminada, houve um aumento de 4 vezes na resistência à flexão e de 36 vezes na resistência ao impacto do concreto, além de contribuir para novas utilizações para o material que seria descartado.

REFERÊNCIAS

- ¹ CUNHA, R. A. D.; SANTOS, J. K. D.; FELIPE, R. C. T. S.; FELIPE, R. N. B. Comportamento mecânico do compósito PRFV quando imerso em água do mar por tempo prolongado. **HOLOS**. [s./l.], v. 4, p. 78–87, jun. 2017.
- ² MURALI, G.; PANNIRSELVAM, N. Flexural strengthening of reinforced concrete beams using fibre reinforced polymer laminate: a review. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**. [s./l.], v. 6, n. 11, p. 41-47, nov. 2011.
- ³ MEYERS, Robert A. **Encyclopedia of physical science and technology: polymers**. 3ed. Academic Press: [s./l.], 2001.
- ⁴ CHAN, Titchenda; MACKIE, Kevin R. Flexural strengthening of reinforced concrete beams using externally bonded polyurethane carbon fiber-reinforced polymer composite systems. **ACI Structural Journal**, [s./l.], v. 117, n. 6, p. 311-324, nov. 2020.
- ⁵ VILAR, Walter. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3ed. Vilar Consultoria: Rio de Janeiro, 2004.
- ⁶ CANEVAROLO, Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ed. Artliber Editora Ltda.: São Paulo, 2006.
- ⁷ CANGEMI, José, M.; SANTOS, Antonia M.; NETO, Salvador C. Poliuretano: de travessieiros a preservativos, um polímero versátil. **Química e Sociedade**. [s./l.], v. 31, n. 3, p. 159-164, ago. 2009.
- ⁸ SZYCHER, Michael. **Szycher's handbook of polyurethanes**. 2ed. CRC Press: Boca Raton, 2013.
- ⁹ IONESCU, Mihail. **Chemistry and technology of polyols for polyurethanes**. 2ed. Smithers Rapra Technology Ltd: Shawbury, 2016.
- ¹⁰ USCATEGUI, Yomaira L.; VALERO, Manuel F.; DÍAZ, Luis E. Efecto de la adición de polímeros de cadena corta sobre la estructura química, propiedades mecánicas, térmicas y biológicas de poliuretanos sintetizados con diisocianatos alifáticos y aceite de higuera. **Química Nova**. [s./l.], v. 44, n. 1, p. 48-57, set. 2020.

¹¹ VALERO, Manuel F.; DÍAZ, Luis E. Poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera modificado y poli-isocianatos de lisina: síntesis, propiedades mecánicas y térmicas y degradación *in vitro*. **Química Nova**. [s.l.], v. 37, n. 9, p. 1441-1445, ago. 2014.

¹² OBEWELE, Robert O. **Polymer science and technology**. 1ed. CRC Press LLC: Boca Raton, 2000.

¹³ PENG, Fei; YANG, Xingwen; ZHU, Yun; WANG, Guiyou. Effect of the symmetry of polyether glycols on structure-morphology-property behavior of polyurethane elastomers. **Polymer**. [s.l.], v. 239, n. 17, p. 124429, jan. 2022.

¹⁴ HUANG, Hao; PANG, Hao; HUANG, Jianheng; YU, Peitao; LI, Jialin; LU, Mangeng; LIAO, Bing. Influence of hard segment content and soft segment length on the microphase structure and mechanical performance of polyurethane-based polymer concrete. **Construction and Building Materials**. [s.l.], v. 284, n. 17, p. 122388, mai. 2021.

¹⁵ ACOSTA, Ricardo; TRUJILLO, Gabriel C.; ARÉVALO, José L. M. Synthesis and mechanical behavior of composite material reinforced with *guadua* fiber and with a polyurethane or polyester matrix. **BioResources**, [s.l.], v. 16, n. 4, p. 8049-8059, out. 2021.

¹⁶ FARIA, Douglas L.; JÚNIOR, Laércio M.; RESENDE, Ana A.; LOPES, Daiane E.; MENDES, Lourival M.; MARTINS, Maria A.; MARCONCINI, José M.; JÚNIOR, José B. G. Physical and mechanical properties of polyurethane thermoset matrices reinforced with green coconut fibres. **Journal of Composite Materials**. [s.l.], v. 54, n. 30, p. 1-12, jul. 2020.

¹⁷ FELIPE, Renata Carla T. S. **Materiais compostos**. Curso Superior em Tecnologia da Fabricação Mecânica. Centro Federal de Educação Tecnológica do RN. Setembro de 2008.

¹⁸ MARINUCCI, Gerson. **Materiais compósitos: fundamentos e tecnologia**. 1ed. Artliber Editora Ltda.: São Paulo, 2019.

- ¹⁹ HULL, D.; CLYNE, T. W. **An introduction to composite materials**. 2ed. Cambridge University Press: Cambridge, 2012.
- ²⁰ HORROCKS, A. R.; ANAND, S. C. **Handbook of technical textiles**. 1ed. CRC Press: Cambridge, 2000.
- ²¹ TAYFUN, Ümit; DOGAN, Mehmet; BAYRAMLI, Erdal. Polyurethane elastomer as a matrix material for short carbon fiber reinforced thermoplastic composites. **Anadolu Univ. J. of Sci. and Technology A – Appl. Sci. and Eng.** [s./], v. 18, n. 3, p. 682-694, jul. 2017.
- ²² BANU, Murali; MADHAVAN, Vijaya Ramnath Bindu; MANICKAM, Dhanashekar; DEVARAJAN, Chandramohan. Experimental investigation on stacking sequence of Kevlar and natural fibres/epoxy polymer composites. **Polímeros**. [s./], v. 31, n. 1, p. 1-9, mai. 2021.
- ²³ GIRALDO, L.; LADINO, Y.; PIRAJÁNC, J. C. M.; RODRÍGUEZ, M. P. Synthesis and characterization of activated carbon fibers from Kevlar. **Eclética Química**. São Paulo, v. 32, n. 4, p. 55-62, jan. 2008.
- ²⁴ ZU, Xu-dong; HUANG, Zheng-xiang; ZHAI, Wen. Performance of kevlar fibre-reinforced rubber composite armour against shaped-charge jet penetration. **Latin American Journal of Solids and Structures**. [s./], v. 12, n. 3, p. 507-519, out. 2014.
- ²⁵ MONTENEGRO, Davi M.; BERNASCONI, Francesco; ZOGG, Markus; GÖSSI, Matthias; LIBANORI, Rafael; WEGENER, Konrad; STUDART, André R. Mode I transverse intralaminar fracture in glass fiber-reinforced polymers with ductile matrices. **Composite Structures**. [s./], v. 165, p. 65-73, abr. 2017.
- ²⁶ CALLISTER JR, William D, RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais – uma introdução**. 9. ed. LTC– Livros Técnicos e Científicos S.A.: Rio de Janeiro, 2016.
- ²⁷ GARCIA, Amauri; SPIM, Jaime A.; DOS SANTOS, Carlos A. **Ensaio dos materiais**. 1ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A.: Rio de Janeiro, 2000.

- ²⁸ SANTANA, Bruno A. **Análise experimental e computacional para ensaio de flexão de materiais**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Ciências Exatas, Seropédica, 2016.
- ²⁹ FREDEL, Márcio C.; ORTEGA, Patricia; BASTOS, Edson. **Propriedades mecânicas: ensaios fundamentais – vol.1**. Apostila do laboratório de propriedades mecânicas. Notas de estudo de Engenharia Mecânica. Pontífica Universidade Católica de Minas Gerais, 2017.
- ³⁰ MODENESI, Paulo J. **Introdução à mecânica da fratura**. Curso de especialização em engenharia da soldagem. Universidade Federal de Minas Gerais, 2022.
- ³¹ STEQUE, João A. F.; CRISTOVÃO, Yuri P.; **Determinação da energia absorvida em um ensaio de impacto do martelo de charpy através de uma câmera**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal de Paraná, Cornélio Procópio, 2016.
- ³² LOPES, Mariana D. M.; PÁDUA, Magno de S.; CARVALHO, Juliana P. R. G.; SIMONASSI, Noan T.; LOPEZ, Felipe P. D.; COLORADO, Henry A.; VIEIRA, Carlos M. F. Natural based polyurethane matrix composites reinforced with bamboo fiber waste for use as oriented strand board. **Journal of Materials Research and Technology**. [s.l.], v. 12, p. 2317-2324, mai. 2021.
- ³³ VAJRASTHIRA, Chanthipa; AMORNSAKCHAI, Taweechai; BUALEK-LIMCHAROEN, Sauvarop. Fiber–matrix interactions in aramid-short-fiber-reinforced thermoplastic polyurethane composites. **Journal of Applied Polymer Science**. [s.l.], v. 87, n. 7, p. 1059-1067, fev. 2003.
- ³⁴ DUAN, Ningmin; SHI, Zhenyu; WANG, Jilai; WANG, Guilong; ZHANG, Xianzhi. Strong and flexible carbon fiber fabric reinforced thermoplastic polyurethane composites for high-performance EMI shielding applications. **Macromolecular Materials and Engineering**. [s.l.], v. 305, n. 6, p. 1-12, mai. 2020.
- ³⁵ REDELEASE. **Sistema CH 470**. Ficha de especificação técnica. Disponível em: <<https://www.redelease.com.br/resina-poliuretano-cst-47-900-g.html.html>>. Acesso em: 15 set. 2022.

³⁶ NASSEH, Jorge. **Manual de construção de barcos**. 4ed. Barracuda Advanced Composites: Rio de Janeiro, 2011.

³⁷ NASSEH, Jorge. **Técnica e prática de laminação em composites**. 1ed. Barracuda Advanced Composites: Rio de Janeiro, 2008.

³⁸ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7264-15**: standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials. ASTM: Conshohocken, 2015.

³⁹ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6110-04**: standard test method for determining the charpy impact resistance of notched specimens of plastics. ASTM: Conshohocken, 2004.

⁴⁰ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5868-01**: standard test method for lap shear adhesion for fiber reinforced plastic (FRP) bonding. ASTM: Conshohocken, 2014.

⁴¹ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3164-03**: standard test method for strength properties of adhesively bonded plastic lap-shear sandwich joints in shear by tension loading. ASTM: Conshohocken, 2003.

⁴² ASEFNEJAD, Azadeh; KHORASANI, Mohammad T.; BEHNAMGHADER, Aliasghar; FARSAD, Bobby; BONAKDAR, Shahin. Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: Physical properties and in vitro assay. **International Journal of Nanomedicine**. [s.l.], v. 6, n. 84, p. 2375-2384, out. 2011.

⁴³ ZHANG, Chi; LI, Jie; LUO, Yun-Jun; ZHAI, Bin. Preparation and property studies of carbon nanotubes covalent modified BAMO-AMMO energetic binders. **Journal of Energetic Materials**. [s.l.], v. 4, n. 33, p. 305-314, mai. 2015.

⁴⁴ ASEMANI, H. R.; MANNARI, V. Synthesis and evaluation of non-isocyanate polyurethane polyols for heatcured thermoset coatings. **Progress in Organic Coatings**. [s.l.], v. 131, n. 26, p. 247-258, mar. 2019.

- ⁴⁵ GENG, Zhishuai; PANG, Aimin; DING, Tengfei; GUO, Xiaoyan; YANG, Rongjie; LUO, Yunjun; ZHAI, Jinxian. Overlooked impact of interchain H-bonding between cross-links on the mechanical properties of thermoset polyurethane elastomers. **Macromolecules**. [s.l.], v. 55, n. 19, p. 8749-8756, out. 2022.
- ⁴⁶ PAVIA, Donal L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à espectroscopia**. 2ed. Cengage Learning: São Paulo, 2015.
- ⁴⁷ GOGOI, Satyabrata; KARAK, Niranjana. Bio-based high-performance waterborne hyperbranched polyurethane thermoset. **Polymers Advanced Technologies**. [s.l.], v. 26, n. 6, p. 589-596, mar. 2015.
- ⁴⁸ AHMANDIJOKANI, Farhad; SHOJAEI, Akbar; ARJMAND, Mohammad; ALAEI, Yasaman; YAN, Ning. Effect of short carbon fiber on thermal, mechanical and tribological behavior of phenolic-based brake friction materials. **Composites Part B**. [s.l.], v. 168, n. 10, p. 98-105, jul. 2019.
- ⁴⁹ NAJMI, Hussain; LUCHE, Jocelyn; Rogaume, Thomas. Thermal and physical characterization of glass fiber phenolic for aircraft interiors. **Fire and Materials**. [s.l.], v. 46, n. 8, p. 1135-1148, fev. 2022.
- ⁵⁰ XIA, Ying; LAROCK, Richard C. Castor-oil-based waterborne polyurethane dispersions cured with an aziridine-based crosslinker. **Macromolecular Materials and Engineering**. [s.l.], v. 296, n. 8, p. 703-709, fev. 2011.
- ⁵¹ REDELEASE. **Tecido CCS-200**. Ficha de especificação técnica. Disponível em: <<https://www.redelease.com.br/>>. Acesso em: 15 set. 2022.
- ⁵² MASHEREI, Mohammed. A.; MAKKI, Jamal. S.; SULTAN, Ali A. Flexural strengthening of reinforced concrete beams using carbon fiber reinforced polymer (CFRP) sheets with grooves. **Latin American Journal of Solids and Structures**. [s.l.], v. 16, n. 4, p. 1-13, nov. 2019.
- ⁵³ INBRALAND. **Colete à Prova de Balas, Nível III, Modelo COL INB-004/13**. Ficha de especificação técnica. Disponível em: <<https://grupoinbra.com.br/produtos-terrestres/#coletes>>. Acesso em: 02 out. 2022.

⁵⁴ FANG, Zhou; HUANG, Lijin; FU, Junjie. Research status of graphene polyurethane composite coating. **Coatings**. [s.l.], v. 12, n. 264, p. 1-18, fev. 2022.

⁵⁵ ARAÚJO, Marcos León. **Estudo experimental da aderência entre o concreto e barras de aço, de compósito de fibras de vidro e de compósito de fibras de carbono**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

⁵⁶ BEIRAL, Weverthon Vieira. **Aderência entre concreto e barras lisas de polímero reforçado com fibra de vidro**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campo dos Goytacazes, 2012.

⁵⁷ GUERRA, Ruy S. T. **Dosagem do concreto para postes**. Clube do Concreto: concreto e pré-fabricados de concreto. Pernambuco, 2013. Disponível em: <<http://www.clubedoconcreto.com.br/2013/07/traco-para-postes-de-concreto.html>>. Acesso em: 01 jul. 2022.

⁵⁸ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8541-6**: postes de concreto armado e protendido para redes de distribuição e de transmissão de energia elétrica - parte 6: requisitos, padronização e ensaios complementares. ABNT: Rio de Janeiro, 2021.

⁵⁹ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto. ABNT: Rio de Janeiro, 2003.

ANEXO 1 - CONFECÇÃO DOS MOLDES PARA CONCRETO

Para a confecção dos moldes para os CPs de concreto foram cortadas chapas de aço e soldadas na geometria de caixa com divisórias com as respectivas dimensões dos CPs para ensaio de impacto e de flexão. Entre todas as paredes do molde foram colados filmes de plástico embebidas de óleo vegetal para que os CPs não se aderissem ao molde, facilitando na desmoldagem. A Figura A.1 mostra o resultado do molde confeccionado.



Figura A.1 – Moldes para confecção dos CPs de concreto

ANEXO 2 - CONFEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE CONCRETO

Os CPs tiveram as seguintes dimensões: 180 x 13 x 7,5 mm para o ensaio de flexão, seguindo a norma ASTM D7264-15 (2015)³⁶; 120 x 13 x 13 mm para o ensaio de impacto, seguindo a norma ASTM D6110-04 (2004)³⁷.

O concreto para os CPs foi feito adaptando a metodologia sugerida por Guerra (2013)⁵⁷ para o traço (proporção) de concreto para a produção de postes: 1 parte de cimento, 1,66 partes de areia, 2,72 de brita e 0,5 parte de água. Como os CPs possuem dimensões bem menores do que dos corpos utilizados para concreto na engenharia civil, a granulometria da brita foi adaptada, utilizando o pó de pedra (com granulometria de até 5 mm) que substituiu as britas 10 e 19, indicadas para produção de concreto.

A moldagem e cura do concreto foi realizada utilizando a metodologia das normas NBR 8541-6 (2021)⁵⁸ e NBR 5738 (2003)⁵⁹. Após realizada a mistura do concreto, ele foi vertido nos moldes e assentados manualmente com uma haste metálica para diminuir o risco de defeitos internos e nas interfaces do concreto com o molde e depois de moldados foram cobertos com um filme plástico não reativo para evitar a perda de água para atmosfera. Os CPs ficaram 48 h secando, antes de serem desmoldados, e após a desmoldagem, eles foram imersos em areia saturada de água (cura com água) por 28 dias, até que o concreto adquirisse a sua resistência máxima. Os CPs foram então retirados e tiveram a sua superfície acabada por lixamento para retirar as discontinuidades superficiais que pudessem afetar os resultados dos ensaios. A Figura A.2 mostra os CPs já acabados.

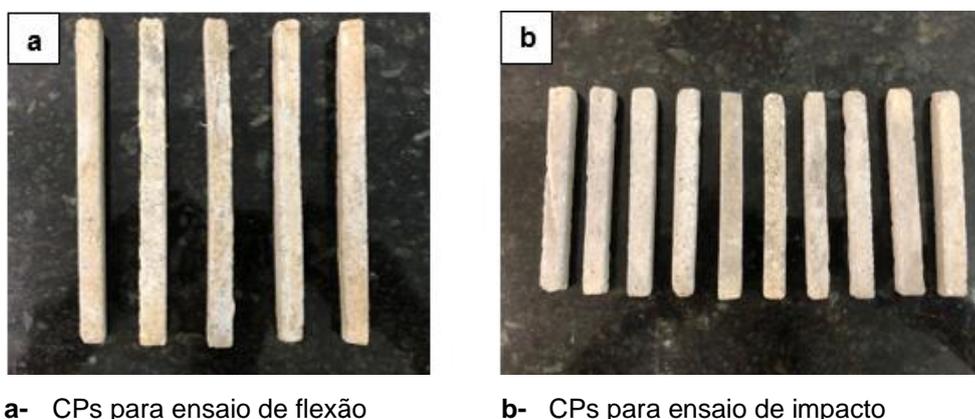


Figura A.2 – Fotografia de CPs de concreto para ensaios mecânicos

ANEXO 3 – ESPECTROS DO FTIR DOS COMPÓSITOS

Os espectros dos ensaios realizados nos compósitos de fibras com PU são mostrados na Figura A.3.

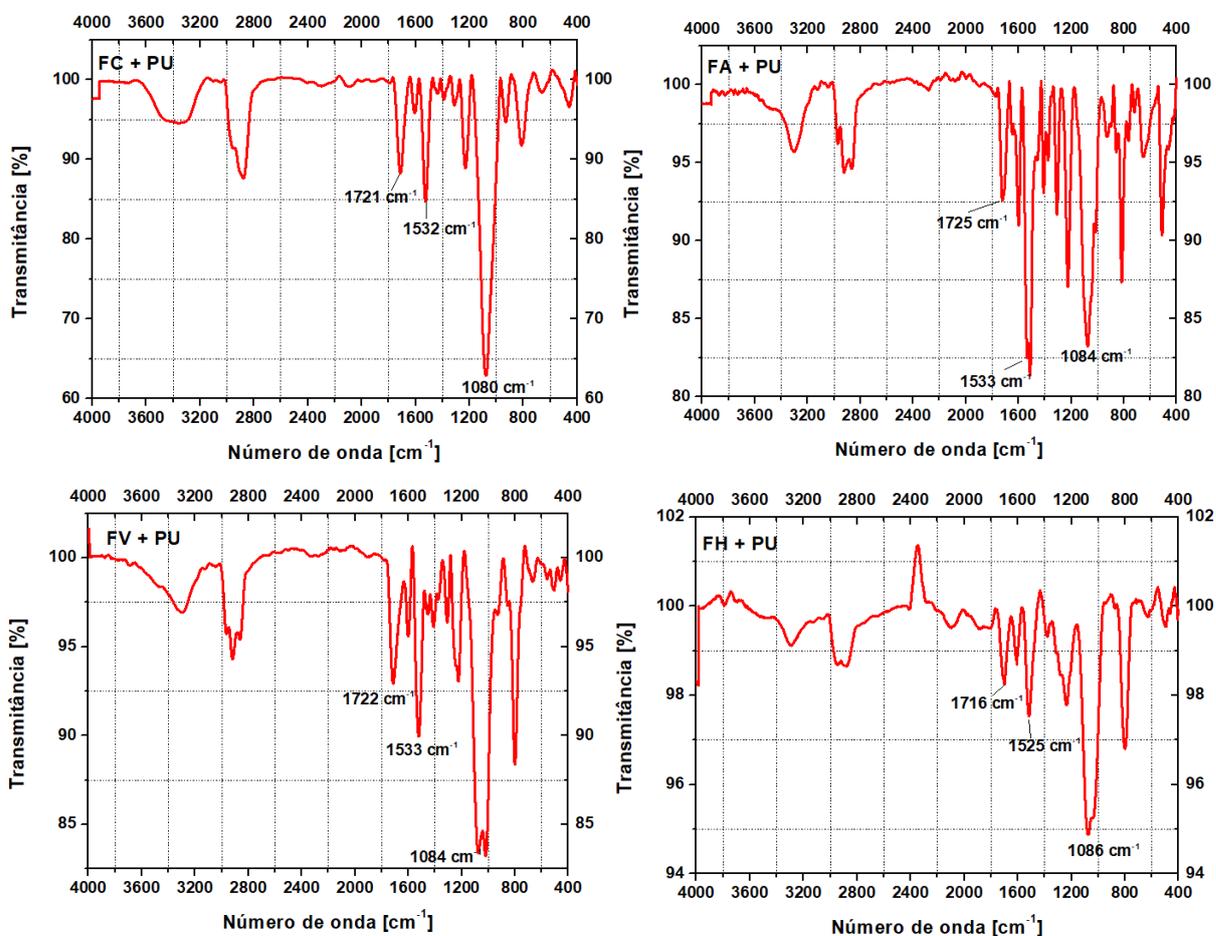


Figura A.3 – Espectros de FTIR dos compósitos

Os espectros do ensaio de FTIR realizado nos compósitos, indicam que em todos os compósitos houve a indicação das bandas de absorção características do grupo uretano formado do PU curado, como foi discutido anteriormente. Todos os espectros apresentaram as bandas de absorção em ~ 1722 cm⁻¹, referente às vibrações de estiramento do grupo carbonila, em ~ 1534 cm⁻¹, referente às vibrações de dobramento do grupo -NH e em ~ 1085 cm⁻¹, referente às vibrações de dobramento das ligações C-O-C. Essas indicações mostram que de fato o PU incorporou as fibras pelo processo de laminação empregado, fazendo parte do compósito criado.

ANEXO 4 – GRÁFICOS DE TENSÃO EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO DO ENSAIO DE FLEXÃO

Os gráficos de tensão em função da deformação obtidos dos ensaios de flexão são mostrados na Figura A.4.

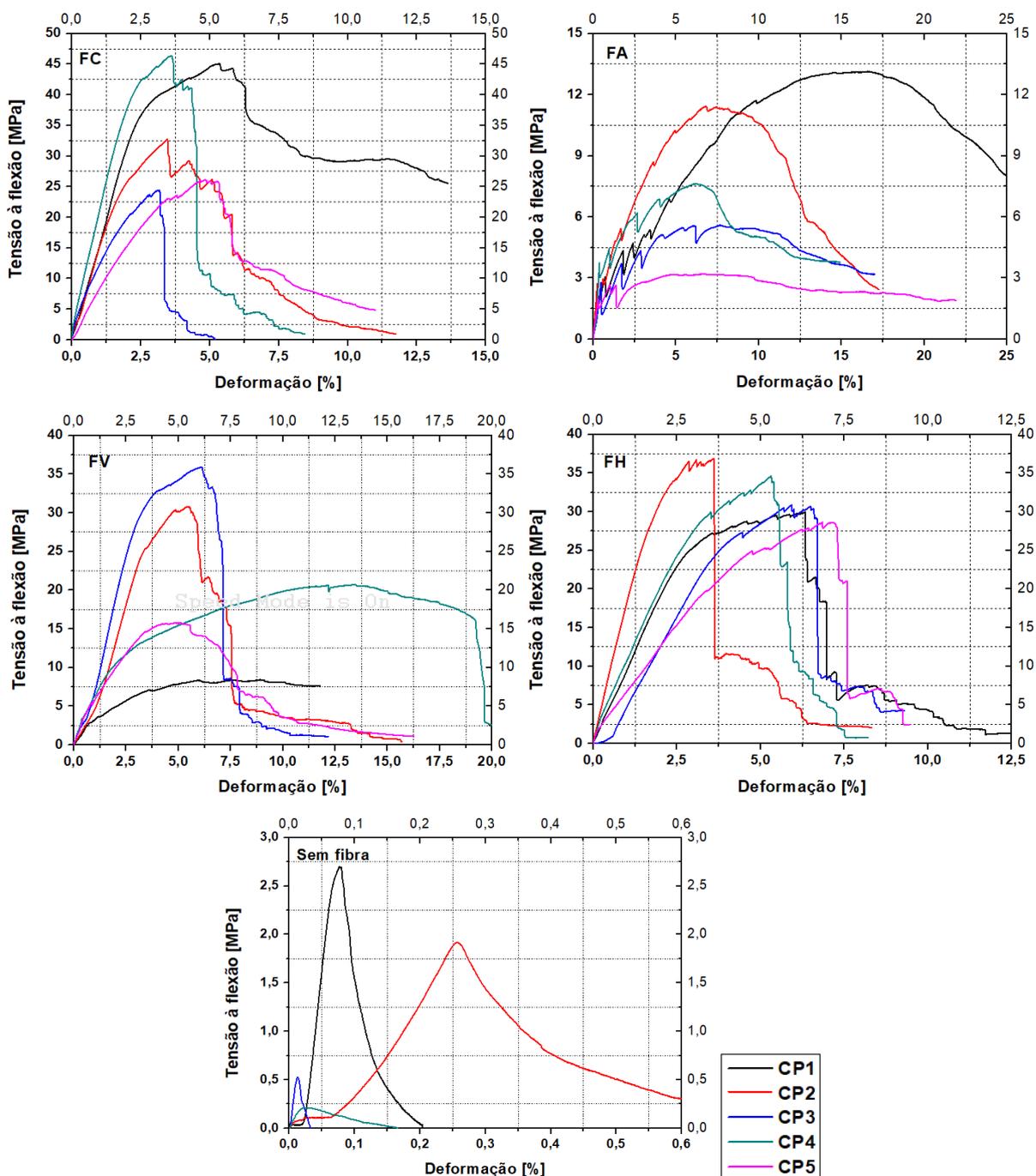


Figura A.4 – Gráficos de tensão em função da deformação do ensaio de flexão