

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

**FERNANDO FERRARINI**

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO DE  
POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO VEGETAL COM ATH E  
TECIDO DE JUTA PARA USO AERONÁUTICO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CURITIBA**

**2019**

**FERNANDO FERRARINI**

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO DE  
POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO VEGETAL COM ATH E  
TECIDO DE JUTA PARA USO AERONÁUTICO**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elaine Cristina de Azevedo  
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Henrique da Silva

**CURITIBA**

**2019**

---

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

Ferrarini, Fernando

Estudos das propriedades do compósito de poliuretano derivado de óleo vegetal com ATH e tecido de juta para uso aeronáutico [recurso eletrônico] / Fernando Ferrarini.-- 2019.

1 arquivo de texto (161 f.): PDF; 5,71 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 02 dez 2019).

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2019.

Bibliografia: p. 139-153.

1. Engenharia mecânica - Dissertações. 2. Compósitos poliméricos. 3. Poliuretanas. 4. Juta. 5. Aeronaves - Indústria. 6. Alumina trihidratada (ATH). 7. Inflamabilidade. I. Azevedo, Elaine Cristina de, orient. II. Silva, Carlos Henrique da, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, inst. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 620.1

---

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba  
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

## **TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 365**

A Dissertação de Mestrado intitulada: **ESTUDOS DAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO DE POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO VEGETAL COM ATH E TECIDO DE JUTA PARA USO AERONÁUTICO**, defendida em sessão pública pelo Candidato **FERNANDO FERRARINI**, no dia 07 de novembro de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

### **BANCA EXAMINADORA:**

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elaine Cristina de Azevedo - Presidente - UTFPR

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sônia Faria Zawadzki - UFPR

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ana Paula de Moura - UTFPR

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

Curitiba, 07 de novembro de 2019.

## DEDICATÓRIA

À minha família, pela sabedoria, incentivo  
e apoio em todos os momentos.

## **AGRADECIMENTOS**

À orientadora, Elaine Azevedo, pelos conselhos, chocolates, brincadeira, puxões de orelha e paciência ao longo dessa jornada, mas principalmente pela disponibilidade de trabalhar nos finais de semana e feriados.

Ao meu coorientador, Carlos Henrique da Silva, pela ajuda na realização desse trabalho.

Aos meus pais, por todo o incentivo, paciência, conversas e conselhos dados durante esse estudo.

À Caroline Rodrigues Pereira de Paula por todas as conversas e ajuda para a realização deste trabalho e dos ensaios mecânicos.

Às secretárias e estagiárias do PPGEM por todo o socorro durante esses anos de mestrado, em especial à Roberta Canto.

Aos professores e alunos do PPGEM da UTFPR e da UFPR, pela troca de conhecimentos e incentivo.

Ao DAMEC pela infraestrutura e equipamentos disponibilizados.

Aos alunos do LAPOC da UTFPR pelo apoio, conversas e distrações, em especial Felipe H. de Souza, Bernardo S. Aristides e Eduardo Chagas.

Ao DAQUI do Campus Medianeira pelo uso do equipamento de análise termogravimétrica com FTIR, em especial ao Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt.

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas - LAMAQ pelo uso do laboratório para ensaio de inflamabilidade, em especial à Ma. Rubia Camila Ronqui Bottini.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR-CT, pelos equipamentos, em especial ao Alexandre José Gonçalves.

À Agência Nacional de Aviação Civil pelo incentivo e disponibilização de horas para o crescimento profissional com conhecimento.

À Alcoa pela doação do Hydrogard<sup>®</sup> GP, para a realização desta pesquisa.

À Fundação Araucária, Capes e CNPq, pelo apoio financeiro aos laboratórios envolvidos na realização desta pesquisa.

A todos aqueles que de alguma maneira ajudaram neste trabalho.

“Stay hungry, stay foolish.”  
(from *The Whole Earth Catalog*, cited by Steve Jobs)

“Continue faminto, continue tolo.”  
(de *O Catálogo de toda a Terra*, citado por Steve Jobs)

## RESUMO

FERRARINI, Fernando. **Estudos das propriedades do compósito de poliuretano derivado de óleo vegetal com ATH e tecido de juta para uso aeronáutico**. 2019. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

A indústria aeronáutica utiliza, em larga escala, polímeros derivados de petróleo e fibras sintéticas que não são biodegradáveis e demandam grande quantidade de energia na sua produção. O compósito de poliuretano derivado do óleo vegetal – PU - e tecido de fibras de juta são provenientes de fontes naturais de matéria prima, são biodegradáveis e não utilizam solventes orgânicos voláteis. Em um acidente aeronáutico, a queima de componentes da aeronave gera calor, fumaça e gases tóxicos que podem impossibilitar a rápida evacuação das pessoas. Materiais poliméricos, quando em contato com uma fonte de calor, têm rápido aquecimento, alta taxa de liberação de gases combustíveis, baixos tempos de ignição e altas quantidades de CO liberadas. Para minimizar os problemas de inflamabilidade de polímeros, faz-se necessário o uso de aditivos retardantes de chamas. A alumina tri-hidratada - ATH - é um aditivo mineral inorgânico, atóxico e que tem propriedade como retardante de chama. As hidroxilas da ATH podem reagir com o isocianato, antes de reagir com as hidroxilas do polioliol durante a reação de polimerização da PU. O objetivo deste estudo foi avaliar a possibilidade do uso do compósito de PU/juta em componentes de interiores de cabines de aeronaves, por meio de ensaios de inflamabilidade seguindo os requisitos da norma RBAC 25 da ANAC. Amostras com diferentes quantidades de ATH foram testadas pelo critério passa/não passa no teste de inflamabilidade. As amostras com ATH que cumpriram o requisito de inflamabilidade, e sem ATH, foram ensaiadas por flexão e tração, e analisadas por MEV e TGA/DTG com FTIR, sendo verificadas quanto à interferência da ATH nas propriedades mecânicas, na microestrutura do compósito e nos gases expelidos durante a degradação térmica. A amostra de compósito de PU/juta com 38% em massa de ATH cumpriu o requisito aeronáutico de inflamabilidade, e teve as melhores propriedades mecânicas, com 61,77 MPa de resistência à flexão, 4,18 GPa de módulo de elasticidade em flexão, 41,78 MPa de resistência à ruptura em tração, e módulo de elasticidade de 1,88 GPa. Essa amostra apresentou traços de monóxido de carbono e NO<sub>x</sub> nos gases expelidos da degradação térmica da análise de TGA/DTG com FTIR. Pode-se concluir que o material pode substituir os materiais compósitos utilizados no interior de cabines de aeronaves.

**Palavras-chave:** Compósito. Poliuretano. Juta. Inflamabilidade. ATH.

## ABSTRACT

FERRARINI, Fernando. **Studies of the properties of the polyurethane derived from vegetable oil with ATH and jute fabric composite for aeronautical use.** 2019. 161 f. Masters Dissertation – Post Graduation Program in Mechanical and Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná, Curitiba, 2019.

The aeronautical industry uses polymers derived from petroleum and synthetic fibers, which are not biodegradable and require a large amount of energy in their production. The composite based on polyurethane derived from vegetable oil - PU - and jute fiber fabric comes from natural sources of raw material, is biodegradable and does not use volatile organic solvents. In an aeronautical accident, the burning of aircraft components generates heat, smoke and toxic gases, which can make rapid evacuation of persons impossible. Polymeric materials, when in contact with a heat source, have rapid heating, high release rate of combustible gases, short ignition times and high amounts of CO released. To minimize flammability problems of polymers, it is necessary to use flame retardant additives. Alumina trihydrate - ATH is a non-toxic inorganic mineral additive, that has flame retardant property. The ATH hydroxyls may react with isocyanate before reacting with polyol hydroxyls during the PU polymerization reaction. The objective of this study was to evaluate the possibility of using the PU/jute composite in aircraft cabin interior components, by means of flammability tests following the requirements RBAC 25 of the ANAC. Samples with different amounts of ATH were tested by the pass/fail test on the flammability test. Samples with ATH that met the flammability requirement, and without ATH, were tested by flexion and traction, and analyzed by SEM and TGA/DTG with FTIR, being checked for interference of ATH on the mechanical properties, composite microstructure and gases expelled in thermal degradation. The 38% mass ATH PU/jute composite sample met the aeronautical flammability requirement, and had the best mechanical properties, with 61.77 MPa bending stress, 4.18 GPa elastic modulus in bending, 41.78 MPa maximum tensile strength and 1.88 GPa modulus of elasticity. This sample showed traces of CO and NO<sub>x</sub> in the gases expelled from the thermal degradation of the TGA/DTG analysis with FTIR. It can be concluded that the material can replace the composite materials used inside aircraft cabin.

**Keywords:** Composite. Polyurethane. Jute. Flammability. ATH.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um compósito mostrando a fase dispersa e a matriz.....	22
Figura 2 - Classificação dos materiais compósitos .....	23
Figura 3 - Estruturas moleculares (a) com ligações cruzadas e (b) em rede. Os círculos são unidades de repetição individuais .....	26
Figura 4 - Formação do grupo uretano .....	27
Figura 5 - Formação de uretanos a partir de isocianatos e hidroxilas .....	28
Figura 6 - Formação de ureias a partir de isocianatos e aminas .....	28
Figura 7 - Formação de ureias e CO <sub>2</sub> a partir de isocianatos, água e aminas .....	28
Figura 8 - Molécula da triglicéride do ácido ricinoleico.....	29
Figura 9 - Gradiente de transferência de tensão ( $\sigma$ ) aplicada da matriz para a fibra	32
Figura 10 - Fios de urdume e trama em tecido tipo simples .....	33
Figura 11 - Tecidos tipo simples e simples plano ondulados.....	34
Figura 12 - Tipos de tecido, simples, sarja e cetim.....	34
Figura 13 - Curvas tensão-deformação para vários laminados a 0° .....	36
Figura 14 - Arranjo da celulose, hemicelulose e lignina em biomassas lignocelulósicas .....	38
Figura 15 - (a) Plantação de Juta e (b) secagem das fibras .....	39
Figura 16 - Diagrama esquemático de testes <i>building block</i> para uma semiasa fixa	45
Figura 17 - Proporção de fatalidades pela causa num fator de sobrevivência em um acidente.....	46
Figura 18 - Processo de queima .....	48
Figura 19 - Processo de pirólise para poliolefinas .....	49
Figura 20 - Mecanismos de ação dos retardantes de chamas .....	51
Figura 21 - Estrutura molecular da alumina tri-hidratada.....	53
Figura 22 - Reação de desidratação da ATH.....	53
Figura 23 - Efeito do tamanho da partícula de enchimento no tempo de ignição no teste de queima vertical (UL 94) para PMMA com ATH .....	54
Figura 24 - Subdivisão da cabine em planta baixa do Falcon 7X .....	57
Figura 25 - Fluxograma do processo de trabalho .....	64
Figura 26 - Tecido de fibras de juta cortado no tamanho do molde 18,5 x 12,5 cm .	65
Figura 27 - Fluxograma do processo de obtenção das amostras de PU e PU/ATH.	66

Figura 28 - Amostras de (a) PU e (b) PU/ATH cortadas de placas moldadas .....	67
Figura 29 - Fluxograma do processo de obtenção 1 do compósito .....	68
Figura 30 - (a) Tecido de juta empilhado sobre folha de PP untada com vaselina e (b) PU/ATH distribuído sobre 2 camadas de tecido de juta.....	69
Figura 31 - (a) Prensagem/cura da amostra de compósito e (b) amostra do compósito de PU com tecido de juta .....	70
Figura 32 - Fluxograma do processo de obtenção 2 do compósito .....	71
Figura 33 – (a) Gabinete de inflamabilidade construído e (b) vista frontal e de topo do gabinete.....	74
Figura 34 – (a) Localização do porta-amostra do gabinete e (b) dimensões utilizadas para construir o porta-amostra do gabinete .....	75
Figura 35 - Distância e altura de chama .....	76
Figura 36 - Amostra no porta-amostra do gabinete durante regulagem da altura da chama.....	77
Figura 37 - Posição da chama em relação à amostra.....	78
Figura 38 - (a) Corpos de prova de ensaio de flexão e (b) corpo de prova sendo ensaiado.....	79
Figura 39 - Corpos de prova de ensaio de tração.....	80
Figura 40 - Corpo de prova sendo ensaiado.....	81
Figura 41 - Amostras de PU abauladas e com bolhas nas seções transversais acima e na face abaixo .....	84
Figura 42 - Amostras de PU/ATH com poucas bolhas visíveis na seção transversal acima e na face abaixo .....	85
Figura 43 - Tempo de chama no compósito após a retirada do queimador.....	89
Figura 44 - Mensuração dos comprimentos de queima de 3 CPs indicados pelas linhas verdes, com limite máximo aceitável por requisito delineado pela linha vermelha ...	92
Figura 45 - Tensão máxima em flexão <i>versus</i> deformação nominal das amostras (a) 2COM1; (b) 9COM2ATH30; (c) 11COM1ATH32; (d) 17COM1ATH38 e (e) 19COM2ATH40 .....	96
Figura 46 - (a) Tensão máxima em flexão <i>versus</i> % em massa de ATH; (b) tensão máxima em flexão <i>versus</i> % em massa de tecido de fibras de juta; (c) módulo de elasticidade de flexão <i>versus</i> % em massa de ATH e (d) módulo de elasticidade de flexão <i>versus</i> % em massa de tecido de fibras de juta .....	98

Figura 47 - Amostra de compósito rompida no ensaio de flexão com rompimento da camada de tecido de juta inferior sob tração .....	99
Figura 48 - (a) Tensão máxima em tração <i>versus</i> deformação nominal da amostra 1COM1 e (b) corpos de prova ensaiados .....	101
Figura 49 - (a) Tensão máxima em tração <i>versus</i> deformação nominal e (b) corpos de prova ensaiados da amostra 15COM1ATH38; (c) tensão máxima em tração <i>versus</i> deformação nominal e (d) corpos de prova ensaiados da amostra 18COM2ATH40 .....	102
Figura 50 - Amostra 1COM1 visualizada contra uma fonte de luz.....	103
Figura 51 - (a) Tensão máxima em tração <i>versus</i> deformação nominal e (b) corpos de prova ensaiados da amostra 3COM1; (c) tensão máxima em tração <i>versus</i> deformação nominal e (d) corpos de prova ensaiados da amostra 22COM1ATH41 .....	104
Figura 52 - Tensão máxima <i>versus</i> (a) % em massa de ATH e (b) % em massa de tecido de fibras de juta; módulo de elasticidade <i>versus</i> (c) % em massa de ATH e (d) % em massa de tecido de fibras de juta; alongamento até a ruptura <i>versus</i> (e) % em massa de ATH e (f) % em massa de tecido de fibras de juta .....	106
Figura 53 - Micrografias de MEV da amostra 2PU com (a) ampliação de 50 X da região superior da amostra que ficou em contato com o ar durante sua obtenção; (b) ampliação de 50 X da região inferior que ficou em contato com o molde e (c) ampliação de 5000 X.....	110
Figura 54 - Micrografia de MEV da amostra 7PUATH40 com (a) ampliação de 50 X e (b) ampliação de 5000 X .....	111
Figura 55 - Micrografia de MEV da amostra 3COM1 com (a) ampliação de 50 X; (b) ampliação de 1000 X e (c) ampliação de 5000 X.....	113
Figura 56 - Micrografia de MEV da amostra 15COM1ATH38 com (a) ampliação de 50 X; (b) ampliação de 1000 X e (c) ampliação de 5000 X.....	115
Figura 57 - Micrografia de MEV da amostra 18COM2ATH40 com (a) ampliação de 50 X e (b) ampliação de 3000 X.....	116
Figura 58 - Micrografia de MEV com EDS com ampliação de 5000 X da amostra 18COM2ATH40.....	117
Figura 59 - (a) Curva TGA com curva DTG; (b) espectros de infravermelho para cada pico de perda de massa de DTG e (c) espectros de FTIR de absorbância com unidades arbitrárias <i>versus</i> número de onda <i>versus</i> temperatura da amostra 2PU	118

Figura 60 - (a) Curva TGA com curva DTG; (b) espectros de infravermelho para cada pico de perda de massa de DTG e (c) espectros de FTIR de absorbância com unidades arbitrárias <i>versus</i> número de onda <i>versus</i> temperatura da amostra 7PUATH40 .....	121
Figura 61 - (a) Curvas TGA com DTG; (b) espectros de infravermelho para cada pico de perda de massa de DTG e (c) espectros de FTIR de absorbância com unidades arbitrárias <i>versus</i> número de onda <i>versus</i> temperatura da amostra 2COM1 .....	123
Figura 62 - (a) Curvas TGA com DTG; (b) espectros de infravermelho para cada pico de perda de massa de DTG e (c) espectros de FTIR de absorbância com unidades arbitrárias <i>versus</i> número de onda <i>versus</i> temperatura da amostra 17COM1ATH38 .....	125
Figura 63 - (a) Curvas TGA com DTG; (b) espectros de infravermelho para cada pico de perda de massa de DTG e (c) espectros de FTIR de absorbância com unidades arbitrárias <i>versus</i> número de onda <i>versus</i> temperatura da amostra 19COM2ATH40 .....	127
Figura 64 - (a) Simulação da cabine de pilotagem de um avião com aplicação do compósito em componente situado atrás dos assentos dos pilotos e (b) vista do assento do segundo piloto em comando.....	130
Figura 65 –Modelagem eletrônica da cabine de passageiros com aplicação do compósito em componentes de revestimento.....	131
Figura 66 - (a) Vista dos fundos da simulação da cabine de passageiros com aplicação do compósito em componentes de revestimento e (b) vista lateral interna da cabine de passageiros .....	132
Figura 67 - Simulação da cabine de passageiros com aplicação do compósito nas mesas individuais dos assentos, nos painéis de revestimento laterais e acabamento do compartimento para bagagens de mão.....	133

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de matrizes epóxi, fenólica, poliésteres e vinílicas .....	25
Tabela 2 - Propriedades mecânicas do adesivo de poliuretano derivado do óleo de mamona .....	31
Tabela 3 - Propriedades mecânicas de fibras puras utilizadas em componentes aeronáuticos.....	36
Tabela 4 - Propriedades mecânicas, físicas e composição química da fibra de juta	40
Tabela 5 - Propriedades mecânicas de compósitos aeronáuticos reforçados com tecidos de fibras de vidro E, carbono e aramida em matriz epóxi.....	44
Tabela 6 - Efeito do tamanho da partícula de ATH no teste de queima horizontal (ASTM D635) em compósitos de PMMA com enchimento de 50% em massa de ATH .....	54
Tabela 7 - Propriedades de compósitos aeronáuticos reforçados com fibras de vidro, algodão e sisal em matriz epóxi e ATH.....	56
Tabela 8 - Características de preparação e de caracterização das amostras de PU e PU/ATH .....	83
Tabela 9 - Características de preparação e de caracterização das amostras de compósito de PU/juta sem e com adição de ATH.....	86
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de inflamabilidade para a PU e PU/ATH.....	88
Tabela 11 - Resultados dos ensaios de inflamabilidade para cada tipo de compósito .....	91
Tabela 12 - Resultados dos ensaios de flexão em amostras de PU/ATH .....	94
Tabela 13 - Resultado dos ensaios de flexão em amostras de compósito .....	97
Tabela 14 - Resultado dos ensaios de tração em amostras de compósito.....	105
Tabela 15 - Propriedades mecânicas dos compósitos de PU derivado de óleo vegetal com tecido de fibras de juta e ATH que cumpriram o requisito de inflamabilidade.	136

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANAC	Agência Nacional de Aviação Civil
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATH	Alumina tri-hidratada
A.U.	Unidades arbitrárias
BD	Butanodiol
CFR	<i>Code of Federal Regulations</i>
COM	Compósito de PU e tecido de juta
CP	Corpos de prova
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EPDM	Terpolímero de etileno-propileno-dieno
FAA	<i>Federal Aviation Administration</i>
FMVSS	<i>Federal Motor Vehicle Safety Standards</i>
FTIR	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
GC/MS	Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas
HCN	Cianeto de hidrogênio
ICAO	<i>International Civil Aviation Organization</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOE	Módulo de elasticidade em flexão
NC	Número de camadas de tecido de juta empilhadas
PAN	Poliacrilonitrila
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polímero de baixa densidade
PEEK	Polieteretercetona
PEI	Poli(éter imida)
PET	Politereftalato de etileno
PP	Polipropileno
PPG	Poli(oxipropileno) glicol
PPS	Poli(sulfeto de p-fenileno)
PRFV	Plástico reforçado com fibra de vidro

PU	Poliuretano
PUATH	Poliuretano e alumina tri-hidratada
PUF	Espuma rígida de poliuretano
RBAC	Regulamento Brasileiro de Aviação Civil
T	Temperatura
TDI	Diisocianato de tolueno
TGA	Análise termogravimétrica
TPP	Trifenil fosfato
UATR	Reflectância atenuada total universal para análise de sólidos e líquidos
UL	<i>Underwriters Laboratories</i>
UR	Umidade relativa
ZnB	Borato de zinco

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma$	Tensão
$\varepsilon$	Deformação
$E$	Módulo de elasticidade
®	Marca registrada
$\sigma_f$	Tensão máxima em Flexão
$E_f$	Módulo de elasticidade em flexão
S	Desvio padrão
$\sigma_i$	Tensão de ruptura em tração
$E_i$	Módulo de elasticidade em tração
$\Delta L$	Porcentagem de alongamento médio até a ruptura em tração
$\varepsilon_f$	Deformação nominal do corpo de prova até a ruptura em flexão
$\varepsilon_i$	Deformação nominal do corpo de prova até a ruptura em tração

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
2.1 COMPÓSITOS .....	22
<b>2.1.1 Matriz</b> .....	<b>24</b>
2.1.1.1 Polímeros .....	25
2.1.1.2 Poliuretanos .....	27
2.1.1.3 Poliuretano derivado do óleo vegetal .....	29
<b>2.1.2 Reforço</b> .....	<b>31</b>
2.1.2.1 Fibras naturais.....	37
2.1.2.2 Tecido de fibras de Juta .....	39
<b>2.1.3 Compósitos naturais</b> .....	<b>42</b>
2.2 USO DE COMPÓSITOS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA .....	43
2.3 INFLAMABILIDADE.....	47
<b>2.3.1 Retardantes de chamas</b> .....	<b>50</b>
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	56
<b>2.4.1 Ensaio de inflamabilidade</b> .....	<b>57</b>
<b>2.4.2 Propriedades Mecânicas</b> .....	<b>58</b>
<b>2.4.3 Análise da fratura do compósito por microscopia eletrônica de varredura</b> .....	<b>61</b>
<b>2.4.4 TGA/DTG com FTIR</b> .....	<b>61</b>
2.5 CONSIDERAÇÕES .....	62
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>64</b>
3.1 MATERIAIS .....	65
<b>3.1.1 Processo de obtenção das amostras de PU e PU/ATH</b> .....	<b>66</b>
<b>3.1.2 Processos de obtenção das amostras de compósito</b> .....	<b>67</b>
<b>3.1.3 Temperatura, umidade relativa, espessura, densidade e balanço de massas</b> .....	<b>72</b>
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	73
<b>3.2.1 Inflamabilidade</b> .....	<b>73</b>
<b>3.2.2 Propriedades mecânicas por flexão</b> .....	<b>79</b>
<b>3.2.3 Propriedades mecânicas por tração</b> .....	<b>80</b>
<b>3.2.4 Análise da fratura por microscopia eletrônica de varredura</b> .....	<b>81</b>

<b>3.2.5 TGA/DTG com linha de transferência para FT-IR.....</b>	<b>82</b>
<b>3.2.6 Imagens de aplicação do compósito de PU/juta/ATH.....</b>	<b>82</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>83</b>
4.1 AMOSTRAS .....	83
<b>4.1.1 Amostras de PU e PU/ATH .....</b>	<b>83</b>
<b>4.1.2 Amostras de compósitos com e sem ATH .....</b>	<b>85</b>
4.2 RESULTADOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	87
<b>4.2.1 Ensaios de inflamabilidade .....</b>	<b>88</b>
4.2.1.1 Inflamabilidade de amostras de PU e PU/ATH .....	88
4.2.1.2 Inflamabilidade de amostras de compósitos com e sem ATH .....	91
<b>4.2.2 Propriedades mecânicas por flexão .....</b>	<b>94</b>
4.2.2.1 Propriedades mecânicas de flexão de amostras de PU e PU/ATH .....	94
4.2.2.2 Propriedades mecânicas de flexão de amostras de compósitos com e sem adição de ATH.....	95
<b>4.2.3 Propriedades mecânicas por tração dos compósitos.....</b>	<b>101</b>
<b>4.2.4 MEV.....</b>	<b>109</b>
4.2.4.1 MEV de amostras de PU e PU/ATH.....	109
4.2.4.2 MEV e EDS de amostras de compósitos com e sem adição de ATH.....	112
<b>4.2.5 TGA/DTG/FTIR .....</b>	<b>117</b>
4.2.5.1 TGA/DTG/FTIR de amostras de PU e PU/ATH .....	118
4.2.5.2 TGA/DTG/FTIR de amostras de compósitos com e sem adição de ATH ...	122
<b>4.2.6 Imagens de aplicação do compósito de PU/juta/ATH em modelos eletrônicos de cabines de aeronaves.....</b>	<b>129</b>
4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	133
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>137</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>139</b>
<b>APÊNDICE A - DETALHAMENTOS DA OBTENÇÃO E RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>154</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A aplicação de materiais compósitos na indústria aeronáutica se deve, em grande parte, à sua baixa massa específica, conferindo uma relação entre resistência mecânica e peso superior à de materiais metálicos (BITENCOURT, 2010; GAY, 2015). Essa característica reflete num menor consumo de combustível, e maior quantidade de carga paga transportada (BRASIL, 2019). Outra vantagem dos materiais compósitos poliméricos em relação aos metálicos é o mecanismo de fratura, que geralmente é progressivo (não catastrófico), sendo a delaminação entre as camadas de reforço a falha mais comum (BITENCOURT, 2010).

Os materiais compósitos mais utilizados pela indústria aeronáutica são fibras de carbono em matriz epóxi em estruturas externas de aeronaves, e fibras de vidro em matriz fenólica no interior de aeronaves (BITENCOURT, 2010; MOURITZ, 2009; REZENDE, 2000; SOUZA, 2016). As fibras sintéticas como fibras de carbono e de vidro demandam grande quantidade de energia para a sua fabricação (CENTRAL GLASS FIBER CO. LTD., c2001; FOGAÇA, c2019; KEMERICH, 2013), e como a matriz é infusível, são descartadas em aterros industriais, causando sérios problemas ambientais (CALLISTER, 2016; JÚNIOR, 2014; KEMERICH, 2013; LANDIM, 2016). As resinas epóxi e fenólicas também são polímeros derivados do petróleo, e levam solventes orgânicos (BORGES, 2004; COELHO, 2014; VERA, 2012), que podem produzir vapores orgânicos tóxicos na fabricação do compósito e durante o uso dos materiais fabricados com eles (AZEVEDO, 2011). Para componentes que sofrem esforços moderados, buscam-se materiais mais baratos e rápidos para fabricação (HUSIĆ, 2005).

O uso de materiais de fontes renováveis pode propiciar um *Green Aircraft* na indústria aeronáutica (VERA, 2012). O compósito de poliuretano (PU) derivado do óleo vegetal reforçado com tecido trançado com fibras de juta é uma alternativa ao uso de polímeros derivados do petróleo e às fibras sintéticas, pois tem baixo custo, é biodegradável, reciclável, não tóxico e é proveniente de fontes renováveis de matéria prima (CARVALHO, 2006, CARVALHO, 2009). A degradação destes materiais na natureza decorre da ação de microrganismos que geram dióxido de carbono, água e biomassa (CANGEMI, 2006).

Análises estatísticas de acidentes aeronáuticos ocorridos entre 1972 e 2002 em todo o mundo, demonstram que o fogo é a maior ameaça à evacuação da aeronave, reduzindo as possibilidades de sobrevivência das pessoas (AIRCRAFTFIRE, 2014). Assim, materiais utilizados em cabines de aeronaves não devem propagar chamas quando em contato com fogo, ou uma fonte de radiação de calor. O tipo de proteção à chama depende da utilização do material no interior da aeronave (BRASIL, 2014). Um dos testes requeridos pela legislação aeronáutica para estruturas de interiores de cabines de aeronaves é o ensaio de inflamabilidade (BRASIL, 2014). Para tal, deve-se confeccionar um gabinete próprio para testes de inflamabilidade conforme *Aircraft Materials Fire Test Handbook* (UNITED STATES, 2000).

Para reduzir a suscetibilidade à propagação de chamas, incorpora-se o aditivo retardante de chamas Alumina Tri-Hidratada (Hidróxido de Alumínio) - ATH, que é inorgânico, atóxico e tem excelentes propriedades antichamas em compósitos naturais (VERA, 2012). Apesar de não existirem requisitos quanto à toxicidade dos gases expelidos na degradação térmica dos materiais utilizados no interior das cabines de aeronaves, as autoridades de aviação civil, junto com a indústria, estudam a toxicidade e seus efeitos na incapacitação dos ocupantes (AIRCRAFTFIRE, 2014; ALARIFI, 2013; STEC, 2014; UNITED STATES, 1998).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso do compósito de PU derivado do óleo vegetal e tecido de fibras de juta para uso em componentes de interiores de cabines de aeronaves, seguindo os requisitos do Regulamento Brasileiro de Aviação Civil nº 25 (RBAC nº 25) da Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC). Os objetivos específicos, que são desdobramentos do objetivo geral, foram:

- a) Obter amostras com diferentes quantidades de ATH e relação polioli/isocianato;
- b) avaliar os efeitos das diferentes quantidades dos materiais nas propriedades mecânicas das amostras;
- c) avaliar a inflamabilidade das amostras com diferentes quantidades de ATH;
- d) avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos em flexão e tração, e a microestrutura das amostras que tiveram êxito na análise de inflamabilidade;
- e) avaliar a toxicidade dos gases expelidos na degradação térmica do material;
- f) avaliar se o compósito pode ser utilizado como material de construção aeronáutica.

Na seção 2 é apresentada a revisão bibliográfica abrangendo compósitos, matrizes poliméricas, poliuretanos, reforços, fibras naturais, compósitos aeronáuticos, compósitos naturais, propriedades mecânicas, inflamabilidade e gases expelidos na degradação térmica. Na seção 3 são apresentados os materiais e métodos usados para a obtenção e caracterização do compósito. A seção 4 contém os resultados desta pesquisa. A conclusão é feita na seção 5, na qual é relatado o que foi feito e explicitadas as respostas para o objetivo geral.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

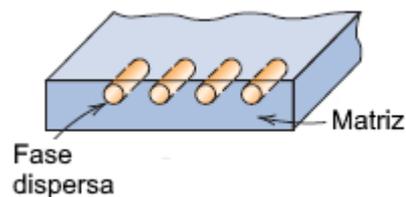
Nesta seção são apresentados os conceitos de compósitos, matrizes poliméricas, poliuretanos, reforços, fibras naturais, compósitos aeronáuticos, compósitos naturais, propriedades mecânicas, inflamabilidade e gases expelidos na degradação térmica.

### 2.1 COMPÓSITOS

Compósito é a união macroscópica de dois ou mais materiais distintos, insolúveis entre si (ASTM D 3878 - 18), funcionando em conjunto como uma unidade, cujas propriedades combinadas são diferentes e melhores para determinada aplicação (SHACKELFORD, 2008) do que dos mesmos materiais monolíticos separados (SILVA, 2010). Assim, compósito é considerado um material multifásico “feito artificialmente”, com fases químicas diferentes e separadas por uma interface distinta (ASM HANDBOOK, 2001) que tem significativa proporção de propriedades de ambos os materiais constituintes (ASTM D 3878 - 18; CALLISTER, 2016).

Nos compósitos que apresentam duas fases, a matriz é a fase contínua que envolve a outra fase chamada fase dispersa - conforme Figura 1. As propriedades dos compósitos são função dos constituintes das fases, suas quantidades relativas e geometria da fase dispersa (CALLISTER, 2016).

**Figura 1 - Representação esquemática de um compósito mostrando a fase dispersa e a matriz**



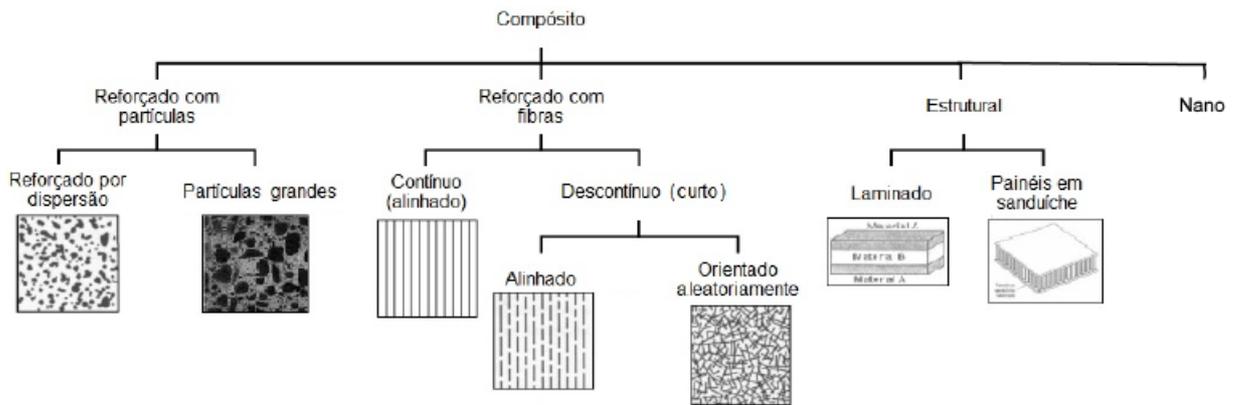
Fonte: Adaptado de Callister (2016).

A matriz pode ser metálica, polimérica ou cerâmica (NETO, 2006). Geralmente metais e polímeros são usados na matriz por apresentarem certa ductilidade, enquanto que, para matriz cerâmica, o reforço é adicionado para melhorar a resistência à fratura do material (CALLISTER, 2016). Matrizes metálicas têm boas condutividades térmica e elétrica e são mais densas. As matrizes poliméricas têm

baixos custo e densidade, modelagem fácil e resistência química. As matrizes cerâmicas são frágeis, porém têm alta resistência térmica (CAVALCANTI, 2006; SILVESTRE, 2001).

Callister e Rethwisch (2016) classificam os materiais compósitos segundo a morfologia, tamanho de partícula, distribuição e orientação – de acordo com a Figura 2.

**Figura 2 - Classificação dos materiais compósitos**



Fonte: Adaptado de Protzek (2017).

Compósito reforçado com partículas tem estas com dimensões aproximadas em todas as direções; reforçado com fibras tem as mesmas com comprimentos muito maiores que seus diâmetros; compósitos estruturais têm altos graus de integridade estrutural com baixas densidades; e nanocompósitos têm partículas com dimensões nanométricas dispersas (ASM HANDBOOK, 2001; CALLISTER, 2016).

Na maioria dos compósitos reforçados com partículas, estas são mais duras e mais rígidas que a matriz (ASM HANDBOOK, 2001). A matriz transfere parte dos esforços para as partículas (reforço), mas como em todos os compósitos, a melhoria das propriedades mecânicas depende da forte ligação na interface matriz-reforço (SILVA, 2010).

Os compósitos reforçados por fibras são os de maior interesse tecnológico, pois frequentemente têm alta resistência e/ou rigidez (CALLISTER, 2016).

Compósito estrutural é construído em camadas de baixa densidade, com integridade estrutural de altas resistência e rigidez em tração, compressão e torção. A geometria dos elementos de um compósito estrutural é muito importante para suas propriedades mecânicas (ASM HANDBOOK, 2001).

Os nanocompósitos contêm nanopartículas embutidas na matriz. As propriedades destes compósitos são induzidas pelo tamanho das partículas e a razão de área superficial da partícula por volume de material (ASM HANDBOOK, 2001). Assim, as propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, óticas, térmicas, biológicas e de transporte podem ser melhoradas para determinadas aplicações (CALLISTER, 2016).

### **2.1.1 Matriz**

A principal função da matriz em um compósito é manter o reforço unido no local, protegê-lo e transferir os esforços para o reforço. Somente uma pequena porcentagem dos esforços é sustentada pela matriz, sendo que o módulo elástico das fibras deve ser muito maior que o da matriz (ASHBY, 1998). Sob esforços de compressão, é a matriz que oferece a maior resistência, assim como cisalhamento interlaminar (flexão), cisalhamento no plano (torção) e flambagem (BITENCOURT, 2010).

Em compósitos reforçados com fibras, uma matriz dúctil polimérica mantém as fibras unidas (SHACKELFORD, 2008), transferindo os esforços recebidos para as elas. Outra função da matriz é proteger as fibras da superfície da abrasão mecânica, ou de reações químicas com o ambiente, sendo que podem introduzir falhas superficiais capazes de formar trincas, levando o material à falha com baixos níveis de tensões. A matriz separa as fibras e camadas de fibras, criando uma barreira devido à sua plasticidade, à propagação de fissuras de uma fibra para outra adjacente, o que poderia levar a uma falha catastrófica (CALLISTER, 2016).

Segundo Callister e Rethwisch (2016), matrizes poliméricas determinam a máxima temperatura de serviço do compósito, pois podem amolecer, fundir ou degradar em uma temperatura muito menor do que o reforço aguentaria.

Os polímeros mais usados comercialmente como matrizes em compósitos são os poliésteres e vinil ésteres, principalmente com reforço de fibra de vidro (SHACKELFORD, 2008). Os epóxi são mais caros, mas são os mais usados em aplicações aeroespaciais, pois têm melhores propriedades mecânicas e resistência à umidade que as resinas poliésteres e vinílicas (BITENCOURT, 2010; MOURITZ, 2009; REZENDE, 2000; SOUZA, 2016; VERA 2012). A Tabela 1 lista as propriedades destes materiais.

**Tabela 1 - Propriedades mecânicas de matrizes epóxi, fenólica, poliésteres e vinílicas**

Propriedades	Epóxi	Fenólica	Poliésteres	Vinílicas
Densidade g/m <sup>3</sup>	1,28	1,27	1,1-1,5	1,15
Módulo de Young GPa	3,7	4,3	3,2-3,5	3-4
Módulo de Cisalhamento GPa	1,37	1,6	0,7-2,0	1,1-1,5
Resistência à Tração MPa	90	69	40-90	65-90
Resistência à Compressão MPa	175	200	90-250	127
Resistência ao Cisalhamento MPa	52	100	45	53
Temperatura de Transição Vítreia °C	200	200	50-110	-
Temperatura Máxima de Uso °C	177	150	-	-
Alongamento na Ruptura %	1,5-2,0	2-5	2-5	1-5
Coefficiente de Poisson	0,35	0,35	0,35	0,35

Fonte: Adaptado de ASM Handbook (2001); Callister (2016); Daniel (2006); Vera (2012).

A resina poliimida é aplicada em altas temperaturas de uso contínuo (até 230°C). Os termoplásticos para alta temperatura de aplicação são polieteretercetona (PEEK), poli (sulfeto de p-fenileno) (PPS) e poli(éter imida) (PEI) (CALLISTER, 2016), sendo qualificadas para aplicações aeroespaciais (SHACKELFORD, 2008).

Silvestre Filho (2001) usou um poliuretano derivado de óleo de mamona desenvolvido para implantes ósseos como matriz para compósito reforçado com fibra de carbono. Os resultados de ensaios mecânicos indicaram que é viável a aplicação deste compósito no projeto de hastes de implante de quadril.

Para a resistência máxima do compósito, a ligação entre a matriz e as fibras deve ser adequada para que as fibras não sejam arrancadas da matriz (SHACKELFORD, 2008). Essa máxima força interfacial matriz-fibra depende da escolha dos materiais com boa interação entre ambos, seja ela química ou física (CALLISTER, 2016).

Vasco (2014) estudou a afinidade do poliuretano derivado do óleo de mamona como matriz em compósito com fibras de sisal, sem uso de agentes de acoplamento, para uso em ambientes com incidência de radiação gama. Observou-se que pode haver afinidade entre os materiais envolvidos.

### 2.1.1.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas que possuem unidades químicas ligadas por ligações covalentes (CAVALCANTI, 2006; MANO, 2004) que se repetem regularmente ao longo da cadeia (MANO, 2004). Os monômeros são unidades de compostos químicos que podem reagir e formar os polímeros pela reação de

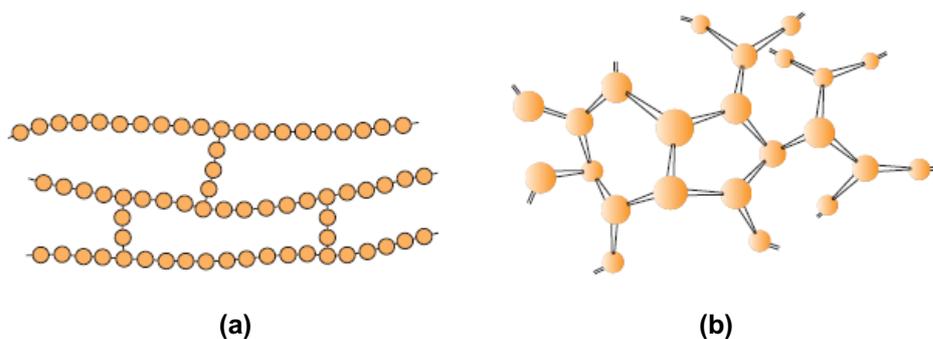
polimerização, em que uma espécie química vai incorporando novos monômeros na cadeia (SHACKELFORD, 2008).

Os materiais macromoleculares podem ser divididos de acordo com seu comportamento mecânico em borrachas, plásticos e fibras. Em conformidade com seu módulo elástico, as borrachas têm entre 0,7 a 7 MPa, os plásticos de 70 a 700 MPa e as fibras de 7.000 a 70.000 MPa (MANO, 2004; MANRICH, 2005). As borrachas têm larga faixa de elasticidade em temperatura ambiente. Os plásticos são sólidos à temperatura ambiente, mas durante o seu processamento tornam-se fluidos e moldáveis com aplicação de calor e/ou pressão. As fibras são geralmente flexíveis com razão entre comprimento e diâmetro superior a 100 (MANO, 2004).

Segundo as características de fusibilidade e/ou solubilidade, os polímeros podem ser termoplásticos ou termorrígidos (CANEVAROLO, 2006). Um polímero termoplástico funde-se quando aquecido e solidifica-se quando resfriado. Este processo é reversível, ou seja, quando o mesmo polímero é aquecido novamente ele funde-se e, com novo resfriamento, ele solidifica-se. Um polímero termorrígido, ou termofixo, forma ligações cruzadas entre as cadeias, reticula-se quando aquecido. Este processo é irreversível, torna-se infusível, ou seja, com novo aquecimento não irá fundir, as ligações cruzadas não irão se desfazer (MANO, 2004; MANRICH, 2005), somente temperaturas excessivas romperão essas ligações, causando degradação do polímero (CALLISTER, 2016).

Nas ligações cruzadas, ligações covalentes unem cadeias poliméricas adjacentes (Figura 3 (a)). Monômeros com três ou mais ligações covalentes ativas e polímeros com muitas ligações cruzadas formam redes tridimensionais, polímeros em rede (Figura 3 (b)) (VAN VLACK, 2000).

**Figura 3 - Estruturas moleculares (a) com ligações cruzadas e (b) em rede. Os círculos são unidades de repetição individuais**



Fonte: Adaptado de Callister (2016).

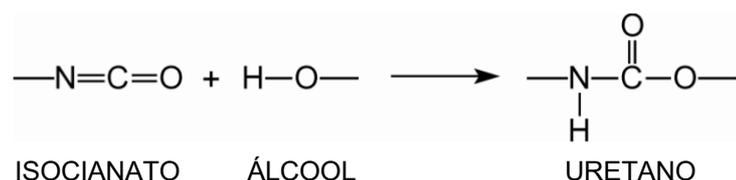
Dentre os polímeros, o poliuretano é um dos polímeros mais versáteis do mercado mundial, movimentando, em 2015, 53,94 bilhões de dólares (MARKET RESEARCH REPORT, 2017). Os PUs atendem a muitos segmentos, dentre eles estão os de espumas flexíveis (colchões, estofados), semirrígidos (descansa-braços de automóveis), microcelulares (calçados), rígidos (isolamento térmico) e sólidos (elastômeros, tintas, adesivos, fibras etc) (VILAR, 2004). Suas vantagens são a baixa viscosidade, excelente ligação da matriz com diversos tamanhos de fibras em compósitos, preço baixo relativo a outros polímeros e rápida reação ou cura (HUSIĆ, 2005).

### 2.1.1.2 Poliuretanos

Poliuretanos são polímeros que têm unidades orgânicas unidas por ligações uretânicas, produzidas pela reação de compostos hidroxilados com isocianatos (di ou polifuncionais) (Figura 4) (AZEVEDO, 2009; CLARO NETO, 1997; FIORIO, 2011; GALVÃO, 2015; VILAR, 2004). O álcool é o elemento hidroxilado do polioliol (FIORIO, 2011; LEVCHIK, 2004; VILAR, 2004) e tem origem no petróleo e em óleos vegetais como soja, canola, palma, milho e mamona (NAKAI, 2003).

A reação de polimerização para formação das ligações uretano é exotérmica (LIMA, 2001; RAMOS, 2015), ocorrendo aumento de massa e viscosidade do composto intermediário; desse modo, isocianatos que ainda permanecem livres reagem com as moléculas de polioliol restantes (PLEPIS, 1992).

**Figura 4 - Formação do grupo uretano**

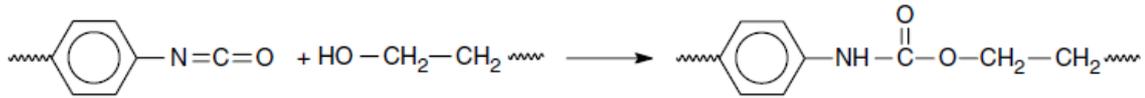


Fonte: Adaptado de Fiorio (2011).

Os polióis podem apresentar grupos poliésteres, poliéteres ou possuir estrutura hidrocarbônica (VILAR, 2004). Os diisocianatos podem ser alifáticos, cicloalifáticos, isocianatos especiais ou aromáticos, sendo estes últimos os mais consumidos

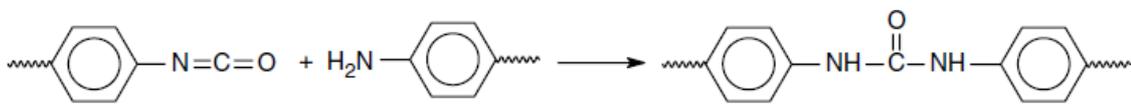
(FIORIO, 2011). Os isocianatos reagem com hidroxilas para criar os uretanos (Figura 5) ou com aminas, para criar ureias (Figura 6) (LEVCHIK, 2004).

**Figura 5 - Formação de uretanos a partir de isocianatos e hidroxilas**



Fonte: Adaptado de Levchik (2004).

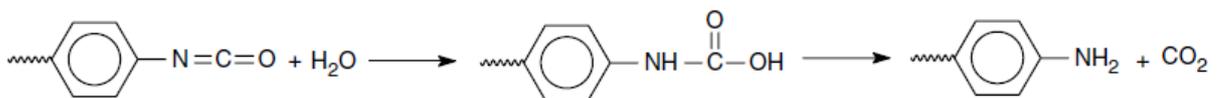
**Figura 6 - Formação de ureias a partir de isocianatos e aminas**



Fonte: Adaptado de Levchik (2004).

Isocianatos em reação com a água formam aminas que reagem com mais isocianatos da composição, formando então ureia e CO<sub>2</sub> (Figura 7) (LEVCHIK, 2004).

**Figura 7 - Formação de ureias e CO<sub>2</sub> a partir de isocianatos, água e aminas**



Fonte: Adaptado de Levchik (2004).

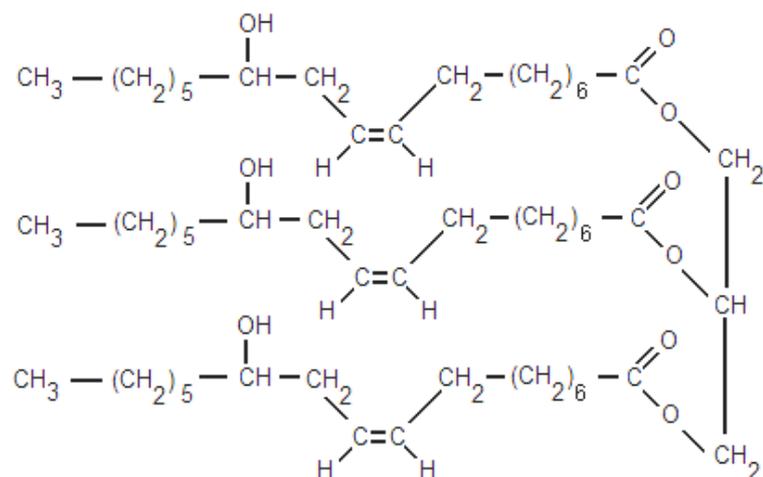
Reagentes que podem ser adicionados a esta reação de poliadição são: catalisadores, agentes de expansão, extensores de cadeia, cargas, pigmentos, retardantes de chama, etc. A adição de reagentes depende das características e propriedades desejadas para o material final ou durante sua produção (VILAR, 2004). Com reagentes disfuncionais, que podem ser dois grupos de OH por molécula de álcool, ou dois grupos de NCO por molécula de isocianato, têm-se poliuretanos de cadeia linear. Se o componente tiver funcionalidade três ou mais, as cadeias apresentadas pelo PU serão ramificadas ou reticuladas (CLARO NETO, 1997; RAMOS, 2015).

### 2.1.1.3 Poliuretano derivado do óleo vegetal

Os polióis obtidos de óleos vegetais poliinsaturados e derivados do óleo de mamona podem substituir parcialmente as matérias-primas de origem petroquímica. Esta substituição de derivados de petróleo por polióis de fontes renováveis, de baixo custo e que não causam danos ao meio ambiente, como os à base de óleos naturais, é uma tendência mundial (CARDOSO, 2013; VILAR, 2004). PU derivado de óleos vegetais é considerado atóxico, pois não libera substâncias prejudiciais aos organismos vivos, podendo ser utilizado até mesmo em implantes por ser compatível com o mecanismo de funcionamento do corpo humano, e geralmente é biodegradável (CARVALHO, 2014).

A mamona é a semente da planta *Ricinus communis*, que é muito abundante no Brasil e não faz parte da base alimentar humana. O óleo da mamona é extraído pela prensagem das sementes e/ou com solvente. Esse óleo natural tem teores de triglicerídeos na ordem de 40 a 50%, sendo destes aproximadamente 90% de ácido graxo ricinoleico (ác. 12-hidroxioléico) (Figura 8) (AZEVEDO, 2009); os outros 10% são não hidroxilados (CARDOSO, 2013; CLARO NETO, 1997; VILAR, 2004).

**Figura 8 - Molécula da triglicéride do ácido ricinoleico**



Fonte: Azevedo (2009).

O óleo de mamona é um poliol que possui uma média de funcionalidade de aproximadamente 2,7 (VILAR, 2004). Devido à presença de hidroxilas na estrutura molecular do óleo da mamona, ele precisa apenas ser transesterificado para aumentar

o número de suas hidroxilas, diminuindo sua viscosidade, para que possa reagir com isocianatos (MENGER, 2008).

Os polióis de óleos vegetais poliinsaturados com estrutura similar à do óleo de mamona podem ser obtidos do óleo de soja, cártamo (CARME COLL FERRER, 2008), palma (NORZALI, 2011), colza, girassol, linhaça, etc (VILAR, 2004). Eles contêm ácidos graxos poliinsaturados como ácido linoleico e linolênico, que são epoxidados com peróxido de hidrogênio, na presença de ácido fórmico ou poliestireno sulfonato de sódio (VILAR, 2004). O óleo de soja pode ser hidroxilado pela substituição das ligações duplas dos ácidos graxos por hidroxilas. Então, é transesterificado com álcool polifuncional para obtenção de um polioliol com menor viscosidade e maior índice de hidroxilas (MENGER, 2008). O aumento no índice de hidroxilas do polioliol aumenta a rigidez e estabilidade térmica dimensional do PU produzido com ele (VILAR, 2004).

Dentre as possibilidades de uso do PU de óleo vegetal, Carvalho e Calil Júnior (2009) estudaram o PU derivado do óleo de mamona em substituição à resina epóxi, em compósito com tecido de fibras de sisal, para uso como reforço em estruturas de madeira. Foram obtidos resultados de ensaios mecânicos comparáveis entre a resina epóxi e o PU, mas existe a necessidade de otimizar o processo de impregnação das fibras de sisal pela PU.

Tanaka, Hirose e Hatakeyama (2008) prepararam e caracterizaram mecânica e termicamente uma espuma de poliuretano com polioliol baseado no óleo de palma modificado para uso diverso. As análises indicaram que as moléculas de monoglicerídeos funcionaram como segmentos maleáveis elasticamente, tornando o polímero mais flexível.

Husić, Javni e Petrović (2005) compararam as propriedades mecânicas de uma matriz de PU com base em um polioliol de óleo de soja com um número hidroxil de 204 mg KOH/g, em substituição ao PU derivado do petróleo, em um compósito com fibras de vidro tipo E. Tal alternativa mostrou-se viável, pois as propriedades mecânicas em tração e flexão do compósito com PU de óleo vegetal foram compatíveis com dos compósitos com PU derivado do petróleo. Os PUs de óleo de soja obtiveram melhores estabilidades térmicas, oxidativas e hidrolíticas que os PUs derivados do petróleo.

Javni *et al.* (2000) afirmaram que poliuretanos baseados nos óleos vegetais de soja e mamona são mais estáveis durante a degradação térmica que os PUs derivados do petróleo para altas perdas de massa quando submetidos a TGA, FTIR e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas - GC/MS.

O grau de polimerização do poliuretano pode ser considerado completo quando as propriedades térmicas e viscoelásticas adquirem valores constantes. Em uma análise termogravimétrica (TGA), quando a curva termogravimétrica apresenta etapas de perdas de massa bem definidas durante a degradação térmica, significa que o processo de polimerização foi completo. O mesmo acontece com as propriedades viscoelásticas obtidas nas curvas de análise dinâmico-mecânica (DMA) (CARVALHO, 2014).

Azevedo (2009) estudou os efeitos da radiação ionizante nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretano derivado do óleo de mamona. As propriedades mecânicas são listadas na Tabela 2.

**Tabela 2 - Propriedades mecânicas do adesivo de poliuretano derivado do óleo de mamona**

Propriedades	Adesivo PU de mamona
Densidade	1,09 ( $\pm$ 0,03) g/m <sup>3</sup>
Dureza Shore D	70,00 ( $\pm$ 0,07)
Módulo de Elasticidade	2,0 MPa
Rugosidade (R <sub>a</sub> )	12 nm
Módulo de Compressão	377 MPa
Módulo de Estiramento	38 MPa
Temperatura de Transição Vítre	60°C
Tensão em Compressão	165 MPa
Resistência à Tração	50 MPa

Fonte: Adaptado de Azevedo (2009).

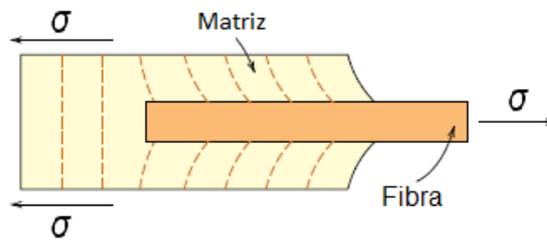
Cangemi (2006) indicou que o PU derivado do óleo de mamona é um polímero biodegradável, caracterizado através das técnicas da zona do halo, microscopia eletrônica de varredura (MEV), TGA e FTIR com acessório de refletância total atenuada. Houve formação de halo, erosão na superfície da célula, mudança na etapa de perda de massa da ligação éster em TGA e diminuição da banda da ligação éster C-O da espuma de origem vegetal após ataque de microrganismos, mas o mesmo não ocorreu com a espuma derivada do petróleo.

### 2.1.2 Reforço

Callister e Rethwisch (2016) afirmam que os compósitos com elevadas resistências específicas e/ou módulos específicos são fabricados com fibras e matrizes de baixas densidades por ambas terem altas resistência e/ou rigidez por peso do material.

As propriedades mecânicas dos compósitos dependem da transferência dos esforços da matriz para a fibra. Não somente a ligação na interface matriz-fibra é importante, mas também a área de contato da superfície da fibra com a matriz (SHACKELFORD, 2008). Na Figura 9 observa-se que, na extremidade da fibra, a transmissão dos esforços da matriz para a fibra cessa (CALLISTER, 2016).

**Figura 9 - Gradiente de transferência de tensão ( $\sigma$ ) aplicada da matriz para a fibra**



Fonte: Adaptado de Callister (2016).

O comprimento da fibra é importante para a resistência e rigidez do compósito. Nesta relação de superfície de ancoragem da matriz na fibra, o diâmetro da fibra também tem relação com o limite de resistência do compósito, pois o diâmetro da fibra influencia na área da superfície de contato (SHACKELFORD, 2008). Porém, o comprimento de uma fibra é muitas vezes maior que o diâmetro da mesma, então o comprimento é a dimensão de maior importância para a resistência do compósito (CALLISTER, 2016).

A orientação ou arranjo, a concentração e a distribuição das fibras em um compósito influem nas propriedades (MALLICK, 2008). Em compósitos com fibras contínuas e alinhadas, as propriedades são anisotrópicas, ou seja, dependem da direção de medição. A máxima resistência do compósito é alcançada na direção longitudinal, que é a direção de alinhamento das fibras com a de aplicação dos esforços (ASM HANDBOOK, 2001); transversalmente quase não existe resistência pelas fibras (CALLISTER, 2016).

Compósitos com fibras distribuídas randomicamente pela matriz, têm suas propriedades mecânicas isotrópicas, em todas as direções. No entanto, a eficiência do reforço nas propriedades mecânicas é apenas um quinto da eficiência do reforço com fibras alinhadas na direção longitudinal (ASM HANDBOOK, 2001; CALLISTER, 2016). Os custos de produção de compósitos com fibras curtas alinhadas e

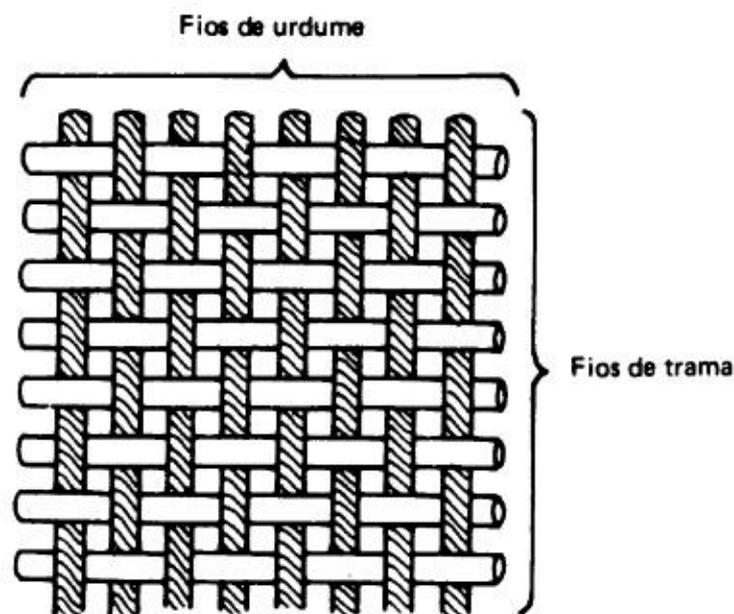
distribuídas aleatoriamente são, no entanto, menores que os custos de produção de compósitos de fibras longas alinhadas (CALLISTER, 2016; SOUSA, 2013).

As fibras são agrupadas em três classificações, que dependem dos seus diâmetros e naturezas: *whiskers*, fibras e arames. *Whiskers* são monocristais resistentes com elevada razão entre comprimento e diâmetro (ultrafinos). Eles incluem grafite, carbeto de silício e óxido de alumínio (MALLICK, 2008). As fibras são policristalinas ou amorfas, com diâmetros pequenos, e incluem vidro, carbono, polímeros e óxido de alumínio. Os arames têm diâmetros maiores e incluem aço, molibdênio e tungstênio (CALLISTER, 2016).

As fibras, quando reunidas em feixes, podem estar distribuídas aleatoriamente na matriz, orientadas em fita, ou tramadas em tecidos, todas impregnadas pela matriz (BEHERA, 2010). A resistência mecânica dos tecidos é mais baixa que a de material unidirecional (SILVA, 2003) devido às tensões internas criadas pelo entrelaçamento dos feixes de fibras, e falta de estabilidade em compressão (BITENCOURT, 2010; DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK, 2002c).

Conforme Oliveira (2014), os fios de urdidura (urdume) e de trama se entrelaçam, um por cima e um por baixo, formando simetricamente o tecido tipo simples (Figura 10) (ARAÚJO, 1986; ASM HANDBOOK, 2001; COOK, 1984).

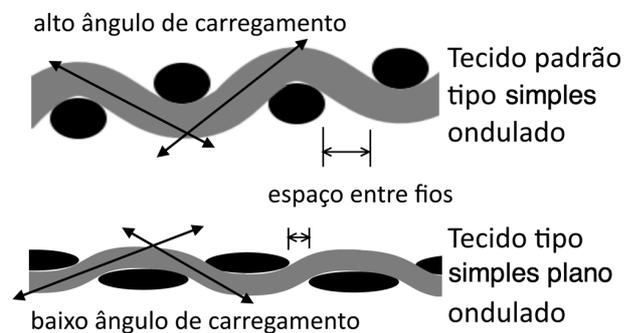
**Figura 10 - Fios de urdume e trama em tecido tipo simples**



Fonte: Sousa (2014).

Quando o fio passa por cima, ou por baixo do outro, é dobrado, criando tensões internas secundárias. Também são criados maiores espaços abertos facilitando a impregnação, porém necessitando de maior quantidade de matriz para preencher esses espaços (BITENCOURT, 2010). Fios (feixes de fibras) achatados são empregados nos tecidos tipo plano (Figura 11), em que o ângulo de carregamento de esforços é menor, reduzindo os efeitos das tensões internas secundárias e os espaços abertos entre os fios (ASM HANDBOOK, 2001).

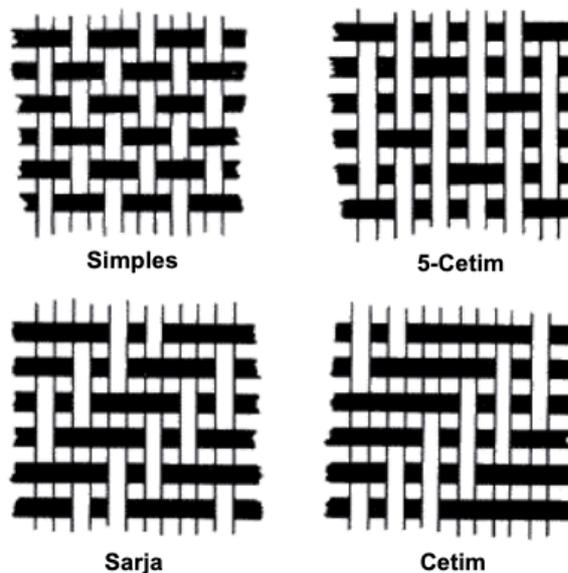
**Figura 11 - Tecidos tipo simples e simples plano ondulados**



Fonte: Adaptado de Bitencourt (2010).

Tecidos do tipo sarja e cetim como os mostrados na Figura 12, têm menos fios passando perpendicularmente aos outros.

**Figura 12 - Tipos de tecido, simples, sarja e cetim**



Fonte: Adaptado de Kiron (2012).

O tecido sarja tem dois fios de urdidura para cada um ou dois fios de trama, e o cetim tem três ou mais fios de urdidura para cada um de trama. Assim, quanto mais fios retos, ou seja, menos fios dobrados entrelaçando-se, maior a resistência mecânica, aproximando-se da resistência mecânica de fitas e lâminas unidirecionais (ASM HANDBOOK, 2001; BITENCOURT, 2010; DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK, 2002c).

Os compósitos laminares podem ter cada camada orientada em uma determinada direção, e as camadas são empilhadas e cimentadas pela matriz umas às outras. Assim, o compósito pode ter alta resistência em variadas direções de interesse, mas menor do que se fossem todas as camadas orientadas em uma direção (CALLISTER, 2016). Em laminados, a resistência à tração é baixa na direção perpendicular, ou seja, na direção de arrancamento entre as camadas, ocasionando um dos principais problemas, a delaminação (ASM HANDBOOK, 2001; BITENCOURT, 2010).

As fibras podem ser artificiais e sintéticas. As fibras artificiais são produzidas a partir da celulose, que é encontrada na pasta da madeira, no línter de algodão entre outras plantas da natureza (ROMERO, 1995). Também são artificiais as fibras de vidro que são processadas a partir de material mineral, pelo estiramento da sílica fundida a 1.600 °C (CENTRAL GLASS FIBER CO. LTD., c2001; KEMERICH, 2013) na forma de fibras de alta resistência. As fibras químicas sintéticas são produtos da indústria petroquímica (ROMERO, 1995), como a aramida (poliamida aromática/Kevlar) e fibra de carbono. Para a produção das fibras de carbono três materiais orgânicos precursores derivados do petróleo (FOGAÇA, c2019) podem ser utilizados: o rayon, a poliácridonitrila (PAN), que é a mais utilizada (FOGAÇA, c2019), e o piche (CALLISTER, 2016; LEBRÃO, 2008). Para estes materiais precursores derivados do petróleo utiliza-se carbonização acima de 800 °C (FOGAÇA, c2019), oxidação e grafitização. Variando-se estes tratamentos na fibra precursora, pode-se fabricar fibras de carbono com diferentes resistências e módulos de elasticidade (FIORELLI, 2002).

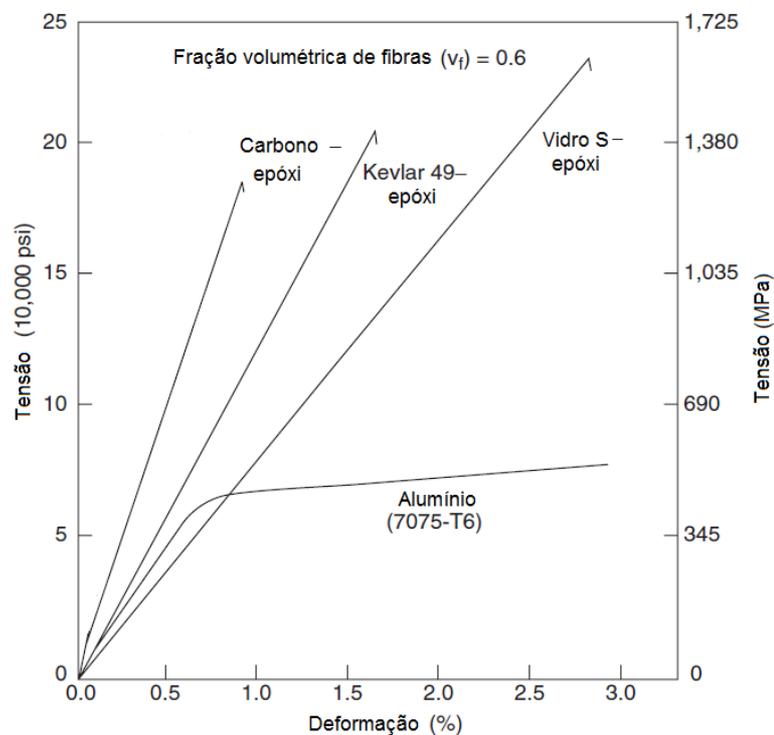
As fibras mais utilizadas em componentes aeronáuticos são as fibras de vidro, carbono e, em menor quantidade, aramida (MALLICK, 2008; UNITED STATES, 1985; WIEBECK, 2005), cujas propriedades estão listadas na Tabela 3.

**Tabela 3 - Propriedades mecânicas de fibras puras utilizadas em componentes aeronáuticos**

Propriedades	Vidro E	Vidro S	Carbono T-300	Carbono IM7	Kevlar 49
Diâmetro $\mu\text{m}$	8-14	10	7	4	12
Densidade $\text{g/m}^3$	2,54	2,49	1,76	1,80	1,45
Módulo de Young Longitudinal GPa	73	86	230	290	131
Módulo de Young Transversal GPa	73	86	15	21	7
Módulo de Cisalhamento Axial GPa	30	35	27	14	21
Módulo de Cisalhamento Transversal GPa	30	35	7	-	-
Resistência à Tração Longitudinal MPa	3.450	4.500	3.100	5.170	3.800
Coefficiente de Poisson	0,23	0,23	0,20	0,20	0,33

Fonte: Adaptado de ASM Handbook (2001); Callister (2016); Daniel (2006); Vera (2012).

A Figura 13 mostra a comparação de resistência à tração das fibras alinhadas na direção de carregamento em compósitos laminados com matriz epóxi, com o alumínio 7075-T6. Observa-se que as fibras não apresentam escoamento até a ruptura, e suas resistências à ruptura são muito superiores à do alumínio (MALLICK, 2008).

**Figura 13 - Curvas tensão-deformação para vários laminados a 0°**

Fonte: Adaptado de Mallick (2008).

A fabricação das fibras de vidro, carbono e aramida demandam grande quantidade de energia (CENTRAL GLASS FIBER CO. LTD., c2001; KEMERICH, 2013). A indústria brasileira de compósitos gera aproximadamente 13 mil toneladas

de resíduos por ano (ORTH, 2012), principalmente de montadoras automotivas, e 50% dos resíduos provenientes da indústria e do comércio acabam em aterros sanitários, causando sérios problemas ambientais (KEMERICH, 2013).

#### 2.1.2.1 Fibras naturais

As fibras naturais são provenientes da natureza e podem ter origem vegetal, animal ou mineral (GURUNATHAN, 2015).

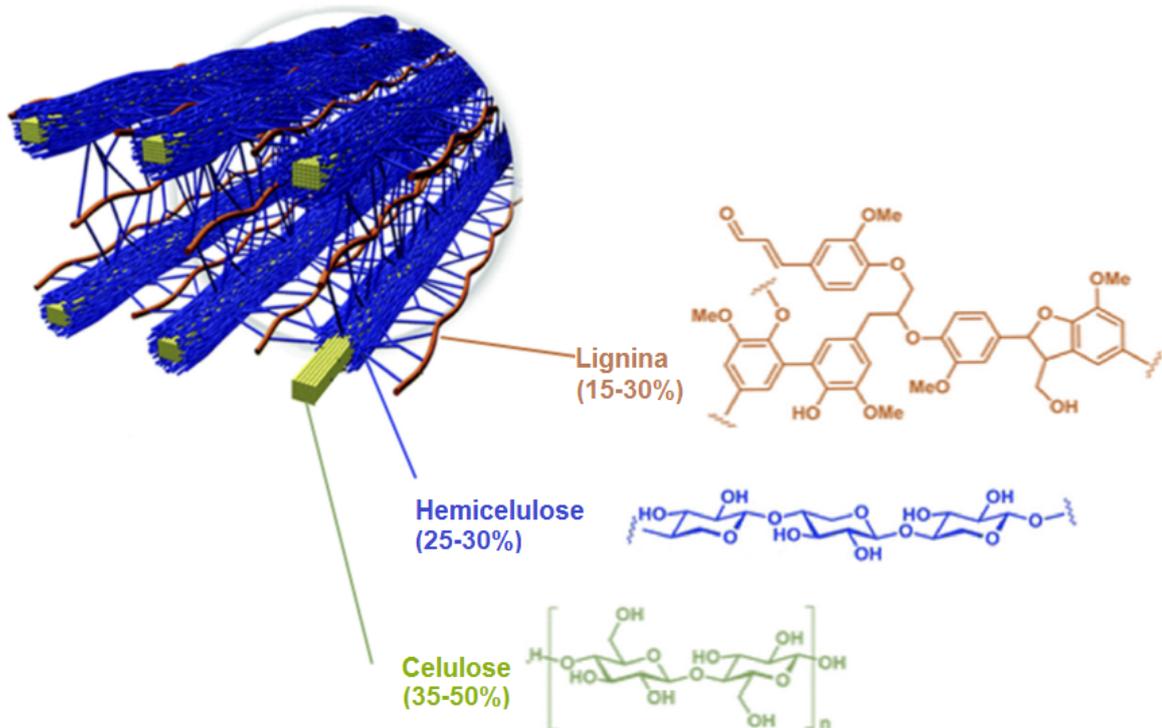
As fibras provenientes de fontes renováveis vegetais como algodão, sisal, coco, juta e madeira não geram impactos ambientais durante sua degradação na natureza (FONSECA, 2005), sendo classificadas como biodegradáveis (CORRADINI, 2009; NAIR, 2000) e atóxicas (SIQUEIRA, 2008). Elas são produzidas com baixo custo (CARVALHO, 2005; FONSECA, 2003; KOMURAI, 2014) e baixo impacto ambiental (GARCÍA, 2008), têm baixo peso, alta flexibilidade, alta resistência específica, alta tenacidade, fácil processamento, boas propriedades térmicas e estabilidade dimensional (BOURMAUD, 2007; GUPTA, 2015). Essas fibras têm sido usadas como reforço em polímeros (ASM HANDBOOK, 2001) nos setores de transporte, defesa e construção civil (GUPTA, 2015). Seus baixos pesos específicos as tornam ideais para utilização pela indústria aeronáutica, pois, comparadas às fibras de vidro, têm menor custo e menor densidade (VERA, 2012).

Algumas desvantagens das fibras naturais perante as fibras sintéticas são a pobre adesão entre matriz e fibra, a alta absorção de umidade e a alta natureza polar pela presença do grupo hidroxílico (-OH), que pode ser removida por tratamentos químicos (GUPTA, 2015). Outros fatores como forma, comprimento, orientação e composição das fibras interferem na performance do compósito (VENTURA, 2009). Os principais constituintes das fibras naturais são a celulose, hemicelulose, lignina e pectina (GUPTA, 2015).

O principal constituinte e responsável pela natureza hidrofílica (GUPTA, 2015), estabilidade e resistência das fibras naturais é a celulose, consistindo numa proporcionalidade direta do teor de celulose e a resistência à tração e módulo de elasticidade, e inversa em relação ao ângulo das microfibrilas. O ângulo das microfibrilas influencia no alongamento máximo até a ruptura da fibra, que é ampliado com o aumento do ângulo das microfibrilas. A lignina se une à fibra celulósica através da hemicelulose formando a parede celular (Figura 14), processo que confere

resistência à compressão ao tecido celular e, por consequência às fibras. Quanto maior o teor de lignina, maior serão a rigidez e a resistência da fibra.

**Figura 14 - Arranjo da celulose, hemicelulose e lignina em biomassas lignocelulósicas**



Fonte: Adaptado de Espro (2017).

A hemicelulose tem natureza hidrofílica, solubilidade alcalina, e é facilmente hidrolisada em ácidos (GUPTA, 2015). A lignina, que tem natureza amorfa e hidrofóbica (GUPTA, 2015), também protege os carboidratos contra danos físicos e químicos. Então, fibras com elevadas porcentagens de celulose são indicadas para uso como reforço em compósitos, e com elevadas porcentagens de lignina para emprego em compósitos que são processados a quente (VERA, 2012).

Singha e Thakur (2008) estudaram a influência das fibras de *Hibiscus sabdariffa* de três diferentes formas: partículas, fibras curtas e fibras longas, nas propriedades mecânicas de compósitos por meio da utilização de uma matriz ureia-formaldeído. Foi evidenciado que a fibra melhora as propriedades da matriz ureia-formaldeído, com melhores resultados com fibras na forma de partículas (SINGHA, 2008).

Malhotra (2012) verificou que a tensão de resistência para compósitos com fibras perpendiculares à direção de carregamento é de 20 a 40% menor que para compósitos com fibras na direção alinhada. Em geral, o módulo de Young aumenta

com o acréscimo na quantidade de fibras no compósito, alcançando duas vezes e meia o valor do módulo com 50% de cânhamo num compósito com polipropileno (PP), ao ser comparado ao módulo do PP sem estas fibras. Quando reforçado com 70% de fibras de cânhamo, o módulo diminuiu significativamente (MALHOTRA, 2012).

Compósitos reforçados com fibras entrelaçadas formando tecidos têm vantagens em relação às fibras soltas, como maior resistência laminar, melhor tolerância aos danos, sendo que também facilita a fabricação de componentes estruturais próximos da forma final (ALAVUDEEN, 2011). As desvantagens, porém, são a perda de rigidez e resistência no plano, que depende da arquitetura do tecido (LAI, 2008).

Sapuan *et al.* (2006) investigaram as propriedades mecânicas de compósitos de epóxi reforçados com tecido de fibras de banana. Os máximos valores de tensão de resistência encontrados foram de 14,14 MN/m<sup>2</sup> na direção x e 3,398 MN/m<sup>2</sup> na direção y. Sendo que a direção x e y são direções planares, a direção x está alinhada com a direção das fibras e a direção y é perpendicular à direção das fibras. A máxima resistência em flexão foi de 36,25 N com uma deflexão de 0,5 mm.

#### 2.1.2.2 Tecido de fibras de Juta

A planta *Corchorus capsularis* da família *Tiliaceae* (GUPTA, 2015; SANJAY, 2016), leva cerca de 3 meses para crescer a uma altura de 3,5 a 4,5 metros (Figura 15). As fibras da Juta situam-se na entrecasca da planta.

**Figura 15 - (a) Plantação de Juta e (b) secagem das fibras**



(a)

(b)

Fonte: Adaptado de Sanjay (2016); Satyanarayana (2009).

Na Figura 15 (a) a Juta é cortada e mantida imersa na água por 15 a 20 dias, antes de ser colocada em varais para secar (Figura 15 (b)) (GUPTA, 2015; SANJAY, 2016; SATYANARAYANA, 2009). Durante seu crescimento, que dura 120 dias, a juta pode absorver 15 toneladas de CO<sub>2</sub> da atmosfera e liberar 11 toneladas de O<sub>2</sub> por hectare plantado (KHAN, 2015), sendo considerada a mais ecológica fibra natural. Após a colheita, as raízes e folhas decompostas fertilizam o solo, reduzindo o consumo de fertilizantes (GUPTA, 2015). Alguns de seus usos comuns são para fabricar sacos de aniagem (CAMERINI, 2008), roupas, cordas e tapetes (CAVALCANTE, 2009; GUPTA, 2015).

A extração das fibras é um importante processo que determina suas propriedades mecânicas, e o estabelecimento de seu emprego como reforço de polímeros pode gerar postos de trabalho rurais com o aumento do uso em escala industrial (SATYANARAYANA, 2009). A juta é cultivada em solo aluvial da região de Bangladesh e em áreas de várzea na extensão do Rio Amazonas em municípios dos estados Amazonas e Pará (CAMERINI, 2009).

As fibras de juta têm natureza hidrofílica, contendo até 12,6% de umidade (GUPTA, 2015). As propriedades mecânicas, físicas e composição química da fibra de juta são apresentadas na Tabela 4 (GUPTA, 2015).

**Tabela 4 - Propriedades mecânicas, físicas e composição química da fibra de juta**

Propriedades	Fibra da Juta
Celulose (%)	64,4
Hemicelulose (%)	12
Lignina (%)	11,8
Pectina (%)	0,2
Ceras (%)	0,5
Teor de umidade (%)	1,1
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,46
Comprimento da fibra (mm)	0,8-6
Diâmetro da fibra (µm)	5-25
Resistência à Tração (MPa)	393-773
Módulo de Young (GPa)	13-26,5
Alongamento na Ruptura (%)	1,16-1,5
Ângulo das microfibrilas (°)	8,0
Preço em (€/kg)	0,3

Fonte: Adaptado de Gupta (2015).

Compósitos verdes baseados em juta podem ser adequados para aplicações em estruturas primárias de habitações e, devido às suas características isolantes, serem usadas em painéis isolantes da cabine de passageiros de veículos automotivos

(SANJAY, 2016). A Mercedes-Benz usou matriz epóxi com adição de juta nos painéis das portas nos automóveis classe E em 1996 (SANJAY, 2016).

A fibra de juta pode ser empregada nos compósitos de forma dispersa ou como tecido. O problema com as fibras dispersas é na mistura com a matriz, em que é difícil controlar a proporção das fibras ao longo do compósito, pois as fibras têm tendência de aglomerar-se (CALLISTER, 2016; VASCO, 2014). Ensaios de resistência e módulo elástico demonstram que compósitos com tecido têm as propriedades mecânicas maiores que compósitos com fibras dispersas (CALLISTER, 2016; GUPTA, 2015; MISNON, 2014).

Liu e Dai (2007) verificaram que tratamentos alcalinos que modificam a superfície das fibras de juta são efetivos na melhoria da adesão fibra-matriz em compósito com PP como matriz. Os tratamentos modificaram a topografia da superfície, resistência e a distribuição de diâmetros das fibras, quando analisados por modelo de distribuição Weibull. Houve melhorias nos resultados de cisalhamento interfacial (22-51%), resistência à flexão (25-66%) e tração do compósito (18-30%).

Dilfi *et al.* (2018) estudaram os efeitos da modificação da superfície das fibras de juta nas propriedades e durabilidade do reforço em compósito com epóxi. Os tratamentos aplicados foram alcalinos, com silanos e a combinação alcalino-silano, e as propriedades termomecânicas e higrotérmicas analisadas, segundo a comparação dos resultados com compósitos de fibras sem tratamento. A modificação combinada alcalino-silano mostrou melhor adesão interfacial e conseqüentemente melhores propriedades mecânicas e térmicas. A absorção d'água foi menor nos compósitos com fibras tratadas, mas houve diminuição nas propriedades mecânicas e termomecânicas após a exposição à umidade.

Monteiro *et al.* (2006) conseguiram melhores resultados em ensaios de flexão de três pontos em compósitos com até 30% em peso de tecido de fibras de juta oriundo de sacos de aniagem usados, e matriz de polietileno reciclado. Camerini (2009) constatou que o aumento de até 30% na porcentagem em peso de tecido de juta novo e usado, em compósitos com matriz termoplástica de polietileno reciclado, melhora suas propriedades mecânicas de flexão e de impacto Izod e Charpy.

Cavalcante (2009) comparou dois tipos de fios alinhados de juta, um mais fino e outro mais espesso, em compósitos com duas matrizes termoplásticas de PP distintas, uma mais fluida que outra. Os resultados demonstraram que fibras alinhadas longas e contínuas incorporadas no compósito aumentam significativamente a

resistência à tração, o módulo de elasticidade em tração e flexão, mas diminuem a resistência ao impacto. Fios mais finos tendem a enrijecer mais os compósitos, enquanto que fios mais espessos lhes dão maior resistência. A matriz mais fluida deu melhores propriedades aos compósitos.

### 2.1.3 Compósitos naturais

Compósitos verdes são biocompósitos que devem ter uma das suas fases biodegradável (MITRA, 2014), resultantes da combinação de fibras naturais com polímeros biodegradáveis. Estes compósitos com fibras naturais são sustentáveis (JOHN, 2008) e ecologicamente corretos por terem a matriz polimérica biodegradável (SATYANARAYANA, 2009).

A avaliação da biodegradabilidade de um compósito de fibras de juta com pré-polímero de uretano demonstrou que o compósito se degrada em ambientes argilosos e condições de intemperismo pela luz solar alternada e condensação (SATYANARAYANA, 2009).

Nos compósitos naturais, tanto a fibra quanto a matriz polimérica são provenientes de fontes renováveis (VERA, 2012). Assim, o compósito de poliuretano derivado de óleo vegetal reforçado por fibras de juta é considerado um compósito natural.

O compósito de PU derivado do óleo vegetal reforçado com tecido trançado com fibras naturais é uma alternativa ao uso de polímeros derivados do petróleo e às fibras sintéticas, pois tem baixo custo, é biodegradável, reciclável, não tóxico e é proveniente de fonte renovável de matéria-prima (CARVALHO, 2006; CARVALHO, 2009).

Apesar de materiais biodegradáveis serem mais empregados em objetos com curto tempo de vida útil, como garrafas, garfos e pratos descartáveis (CALLISTER, 2016), os mobiliários, painéis e componentes não estruturais de interior de cabines de aeronaves são trocados com mais frequência devido aos danos e *retrofits* (LEÃO, 2017; ZODIAC AEROSPACE, 20--), tendo uma vida útil menor que em outras partes estruturais das aeronaves (UNITED STATES, 2012).

## 2.2 USO DE COMPÓSITOS NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA

A indústria aeronáutica vem substituindo materiais como o aço e o alumínio por materiais compósitos devido, principalmente, à sua elevada resistência em função de seu peso, além de baixo coeficiente de expansão térmica, resistência à corrosão, baixa constante dielétrica e fácil adaptação a *designers* complexos (BITENCOURT, 2010; SILVA, 2010). A redução de peso com material compósito em relação ao alumínio em componentes estruturais é de 20 a 30%, e uma redução de custos de 25% (REZENDE, 2000). Outra vantagem de materiais compósitos poliméricos em relação aos metálicos é o mecanismo de fratura, que geralmente é progressiva, e não catastrófica (abrupta) (BITENCOURT, 2010).

A estrutura de um material compósito reforçado com fibras é de natureza anisotrópica, com as propriedades mecânicas do compósito variando conforme a direção de aplicação da força (BITENCOURT, 2010). A norma MIL-HDBK-17-2F Volume 2 (DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK, 2002b), que é utilizada e aceita internacionalmente como guia para dados das propriedades de diversos materiais compósitos padronizados aplicados na indústria aeroespacial, dispõe os dados de propriedades conforme direção e arranjo das fibras (BITENCOURT, 2010).

Essa anisotropia do material compósito oferece a flexibilidade de aumentar a resistência e rigidez em uma determinada direção preferencial de projeto, além da possibilidade de fabricar painéis curvos sem conformações secundárias (BITENCOURT, 2010), diminuindo custos com ferramental em relação aos materiais metálicos (HUSIĆ, 2005).

A indústria aeronáutica utiliza fibras longas de tamanho igual ao do componente em processo de fabricação, pois assim ocorre a máxima transferência de propriedades mecânicas da fibra para o compósito (SOUZA, 2016). Porém, devido à complexidade e altos custos, recentemente tem-se aplicado fibras curtas em componentes de menor exigência estrutural (REZENDE, 2000). A maioria dos compósitos utilizados são pré-impregnados, ou seja, é um produto intermediário em que as fibras vêm impregnadas com o polímero da matriz pré-polimerizada, e após a moldagem, a polimerização ocorre por cura com aplicação de calor e pressão (PARDINI, 1996).

Os materiais compósitos mais utilizados pela indústria aeronáutica são fibras de carbono em matriz epóxi em estruturas externas e fibras de vidro em matriz

epóxi/fenólica em estruturas internas das aeronaves, e em alguns casos como carenagens, que podem sofrer impactos como de pássaros, matriz epóxi com fibras aramidas. As propriedades destes compósitos estão listadas na Tabela 5 (BITENCOURT, 2010; REZENDE, 2000).

**Tabela 5 - Propriedades mecânicas de compósitos aeronáuticos reforçados com tecidos de fibras de vidro E, carbono e aramida em matriz epóxi**

Propriedades	Vidro E/ Epóxi	Carbono/ Epóxi	Kevlar 49/ Epóxi
Porcentagem de fibras no compósito	50	55	62
Densidade g/m <sup>3</sup>	1,90	1,60	1,30
Módulo de Young Longitudinal GPa	24,5	77	29
Módulo de Young Transversal GPa	23,8	75	29
Módulo de Young Fora do Plano GPa	11,6	13,8	-
Módulo de Cisalhamento no Plano 1 GPa	4,7	6,5	18
Módulo de Cisalhamento Fora do Plano 2 GPa	3,6	4,1	-
Módulo de Cisalhamento Fora do Plano 3 GPa	2,6	5,1	-
Resistência à Tração Longitudinal MPa	433	963	369
Resistência à Tração Transversal MPa	386	856	369
Resistência à Tração Fora do Plano MPa	27	60	-
Resistência à Compressão Longitudinal MPa	377	900	129
Resistência à Compressão Transversal MPa	335	900	129
Resistência à Compressão Fora do Plano MPa	237	813	-
Resistência ao Cisalhamento no Plano 1 MPa	84	71	113
Resistência ao Cisalhamento Fora do Plano 2 MPa	44	65	33
Resistência ao Cisalhamento Fora do Plano 3 MPa	41	75	33
Coefficiente de Poisson no Plano	0,11	0,06	0,05

Fonte: Adaptado de ASM Handbook (2001); Callister (2016); Daniel (2006); Vera (2012).

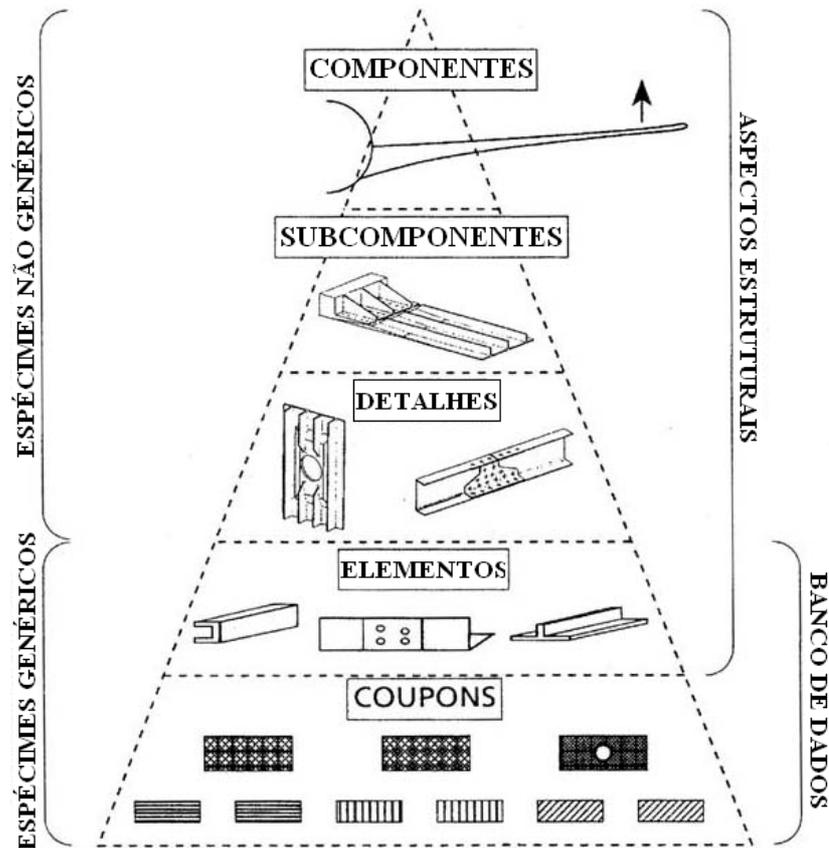
A implementação de novos materiais na indústria aeronáutica é gradual, começando por espécimes de menor complexidade através de um programa de análises e condução de uma série de testes (UNITED STATES, 2009).

Os efeitos de carregamentos repetidos e exposição ambiental, os quais podem resultar em degradação das propriedades do material, devem ser tratados na avaliação da resistência estática. Este pode ser mostrado por análises suportadas por evidências de testes, por testes em nível de *coupons* (corpo de prova), elementos ou subcomponentes, ou alternativamente pela existência de dados relevantes (ATAÍDE, 2009).

Frequentemente referenciados na indústria como o *building block* (Figura 16), estes testes e análises em nível de *coupons*, elementos, detalhes e subcomponentes podem ser usados para tratar os assuntos de variação, ambiente, descontinuidade estrutural, danos, defeitos de fabricação, e detalhes de projeto ou processos

específicos, tipicamente por meio da testagem de processos de espécimes simples para elementos mais complexos e detalhes no tempo.

Figura 16 - Diagrama esquemático de testes *building block* para uma semiasa fixa



Fonte: Adaptado de Department of Defense Handbook (2002a); United States (2009).

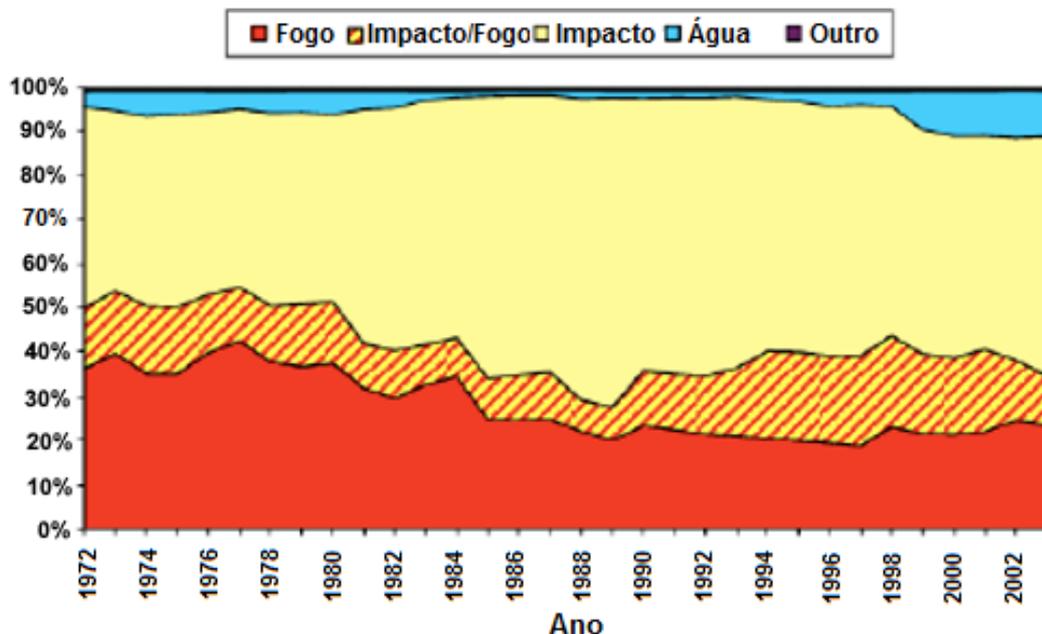
Esta aproximação permite a coleta de dados para uma correlação analítica suficiente, e tem a necessidade de replicar para quantificar variações ocorrendo na larga escala estrutural, para que seja economicamente obtida. As lições aprendidas dos testes iniciais também ajudam a evitar falhas prematuras nos testes em escala integral, que são mais custosos para conduzir e frequentemente ocorrem mais tarde no programa de certificação dos produtos aeronáuticos (DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK, 2002a; UNITED STATES, 2009).

Com o crescimento do uso de compósitos em aeronaves (o Airbus A350 e o Boeing 787 têm aproximadamente 50% em peso em material compósito) (AIRCRAFTFIRE, 2014; CALLISTER, 2016), existe a preocupação sobre novas ameaças em relação à inflamabilidade e à toxicidade destes materiais (AIRCRAFTFIRE, 2014). Uma das vantagens dos compósitos é que, após um impacto

(acidente), danos por delaminação tornam o material mais isolante termicamente que os alumínio, ou seja, a condução de calor para o fogo é menor no compósito do que no alumínio (AIRCRAFTFIRE, 2014).

Mesmo que as taxas de acidentes tenham diminuído nos últimos 40 anos, análise dos dados de acidentes aeronáuticos mostra que o impacto é o maior fator para a sobrevivência dos ocupantes, mas devido ao combustível altamente inflamável carregado pelas aeronaves, o fogo é um fator importante que pode reduzir as possibilidades de evacuação dos ocupantes (Figura 17) (AIRCRAFTFIRE, 2014).

**Figura 17 - Proporção de fatalidades pela causa num fator de sobrevivência em um acidente**



Fonte: Adaptado de Aircraftfire (2014).

Em um acidente com fogo, geralmente só uma pequena parcela de vítimas está relacionada com queimaduras; as principais causas das fatalidades se devem à fumaça e gases emitidos. Resultados experimentais sugerem que a degradação térmica dos materiais compósitos da estrutura da fuselagem das aeronaves, quando ocorrem de fora para dentro da cabine de passageiros, emite componentes tóxicos altamente irritantes e inflamáveis na cabine (AIRCRAFTFIRE, 2014).

Os efeitos da fumaça e gases dos materiais poliméricos sobre os seres humanos são: perda de orientação e lacrimogênese; toxidez dos gases emitidos (CO, HCl, HBr, HCN, NO<sub>x</sub>, organohalogenados etc); sufocação por diluição do oxigênio; e o pânico gerado pela combinação dos efeitos anteriores (AIRCRAFTFIRE, 2014;

GALLO, 1998; VILAR, 2004). Testes feitos em diversos materiais usados nas cabines de aeronaves constataram desprendimentos de gases como CO, HCN, HCl, SO<sub>2</sub> e formaldeído durante a degradação térmica (ALARIFI, 2013).

Os requisitos aeronáuticos de medição de emissão de fumaça (densidade de fumaça) se baseiam na fração de luz absorvida ou obstruída pela fumaça (obscurecimento). Verifica-se, assim, a capacidade de os ocupantes identificarem os sinais de saídas de emergência durante a evacuação (BRASIL, 2014; GALLO, 1998).

O monóxido de carbono é o principal composto tóxico liberado na queima de materiais naturais e sintéticos. A decomposição térmica do poliuretano pode produzir CO, óxidos de nitrogênio e traços de HCN. Em experimentos com animais, para a decomposição térmica de vários materiais sob condições diferentes de fogo, 92% das letalidades são causadas pelo CO, 2% pelo HCl, 4% pelo efeito combinado de HCN e CO e 2% por motivos desconhecidos (VILAR, 2004).

As resinas fenólicas atendem aos requisitos de baixa emissão de fumos, têm baixo custo e são resistentes à chama (BITENCOURT, 2010). Porém, esses materiais demandam processos de cura com altas temperaturas por longos períodos, que só se justificam quando alta performance ou temperaturas são requeridas do material. Para componentes sujeitos aos esforços e temperaturas moderados, a indústria busca novos compósitos que sejam rapidamente fabricados com baixos custos (HUSIĆ, 2005).

Retardantes de chama hidratados como o ATH produzem baixas quantidades de fumaça se comparados aos retardantes halogenados, além de praticamente não promoverem a evolução de gases tóxicos e corrosivos (ROTHON, 2003).

### 2.3 INFLAMABILIDADE

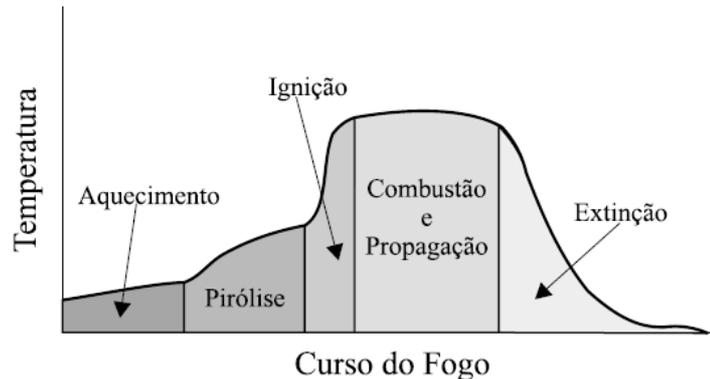
Materiais utilizados em construção civil e no segmento de transportes devem cumprir com regulamentações para que sejam empregados. A inflamabilidade do material é uma preocupação recorrente, pois, em caso de incêndio, os ocupantes devem ter tempo e capacidade de evacuar o local sem muitas consequências para a saúde (AIRCRAFTFIRE, 2014; BRASIL, 2014; UNITED STATES, 2019; VERA, 2012).

Devido à facilidade com que os compósitos poliméricos queimam, e da presença cada vez maior deles nos ambientes ocupados pelas pessoas, inclusive nas

aeronaves, muitos estudos têm sido feitos sobre o comportamento destes compósitos em situações de incêndio (AIRCRAFTFIRE, 2014; GALLO, 1998; VERA, 2012).

Conforme Figura 18, a queima de um polímero é dividida em cinco etapas: aquecimento, pirólise, ignição, combustão e propagação, e extinção (GALLO, 1998).

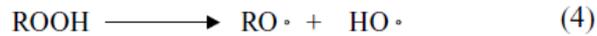
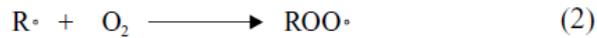
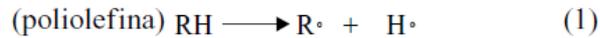
**Figura 18 - Processo de queima**



Fonte: Gallo (1998).

- No *aquecimento* o calor é transferido para o material por contato com a chama ou com gases quentes, ou condução através de um corpo sólido, e então a temperatura aumenta gradativamente. Os fatores são calor específico, condutividade térmica e calor latente envolvido em mudanças de fase.

- Quando o material atinge a temperatura de decomposição, ele começa a liberar gases combustíveis (CO, formaldeído etc.), gases não combustíveis (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), gases corrosivos (HCl, HBr), fragmentos das cadeias poliméricas em forma de líquidos, partículas sólidas (fuligem, fibras e cargas minerais) e radicais livres. A fumaça decorre das diferentes combinações físicas destas substâncias. Nesta etapa, o principal fator é a temperatura de *pirólise* dos componentes. Um possível processo de pirólise para poliolefinas é mostrado na Figura 19. Durante o processamento na produção dos polímeros são incorporados O<sub>2</sub> ou outras impurezas oxidantes que, na maioria dos casos, dá início à pirólise por um mecanismo de radicais livres H• e HO•. Esse mecanismo envolve a formação de hidroperóxidos (ROOH), cuja decomposição produz H• e HO• altamente reativos. As reações 2 e 3 da Figura 19 formam um ciclo fechado na presença de O<sub>2</sub>, acelerando o processo e formando um grande número de espécies químicas como hidrocarbonetos de baixa massa molar e radicais livres altamente reativos. Essas espécies migram para a zona de queima gasosa.

**Figura 19 - Processo de pirólise para poliolefinas**

Fonte: Gallo (1998).

- A *ignição* ocorre quando os produtos da pirólise se difundem a partir da superfície do material e encontram-se com o oxigênio entrando em sentido contrário na zona de queima gasosa. Um dos modos pelos quais a ignição se dá é por uma fonte externa de calor, quando o material atinge o ponto de fulgor. A outra maneira por meio da qual a ignição pode ocorrer é quando a temperatura se torna suficientemente alta para ocorrer autoignição, que é o ponto de ignição do material. O índice de oxigênio, que é a concentração mínima de oxigênio para sustentar a combustão, é um fator importante para a ignição.

- A *combustão e propagação* decorrem da retroalimentação térmica pelo calor liberado das reações exotérmicas da combustão. Esse mecanismo sustenta os processos de pirólise e ignição enquanto houver material combustível disponível, propagando o fogo pela superfície do material. Trata-se de uma etapa que é afetada pelo calor de combustão dos componentes do material.

- Ocorre a *extinção* do fogo à medida que o material combustível é consumido e a quantidade de oxigênio diminui (se o sistema for fechado), até que o calor gerado pela combustão não é mais suficiente para manter a retroalimentação térmica (GALLO, 1998).

Polímeros termoplásticos tendem a fluir e gotejar quando queimam, induzindo a propagação do fogo. Já os termorrígidos não tendem a fluir e gotejar, mas produzem gases de pirólise da superfície diretamente dentro da fase condensada (MORGAN, 2013).

Estudos conduzidos pela *National Bureau of Standards* dos Estados Unidos da América sobre perigos e riscos de fogo em diversos polímeros identificaram que

materiais poliméricos sem retardantes de chamas, quando em contato com uma fonte de calor, têm rápida liberação de calor, baixos tempos de ignição e altas quantidades de CO liberadas. Também foi constatado que o uso de pequenas quantidades de retardante de chamas nos polímeros mitiga os perigos e minimiza os riscos de fogo (MORGAN, 2013).

Geralmente a degradação térmica dos PUs se dá em três etapas: primeiro ocorre a liberação do material volátil; na segunda etapa ocorre cisão e despolimerização com perda de massa e das propriedades mecânicas; na terceira etapa ocorre a degradação térmica das cadeias, originando hidrocarbonetos simples, CO, CO<sub>2</sub>, e HCN, e resíduo carbonáceo (RAMOS, 2015).

Devido à presença de grupos uretanos e ureia na estrutura dos poliuretanos, e por ser um material orgânico, os poliuretanos apresentam alta inflamabilidade (MARQUES, 2016; THIRUMAL, 2010), não sendo indicados para uso interno às edificações, haja vista a tragédia na Boate Kiss, em Santa Maria (RS), em que o revestimento acústico de espuma de poliuretano sofreu ignição por uma faísca, ocasionando um incêndio com uma espessa fumaça escura (MARQUES, 2016). A inflamabilidade dos PUs depende da estrutura dos seus componentes, da densidade e da razão NCO/OH, bem como de aditivos utilizados (RAMOS, 2015). As fibras naturais são materiais orgânicos que também podem queimar com facilidade (NORZALI, 2011; VERA, 2012).

Para reduzir a inflamabilidade dos polímeros e das fibras pode-se usar retardantes de chamas reativos, retardantes aditivos, aplicação de revestimentos antichamas ou uma combinação de vários métodos (GALLO, 1998).

### **2.3.1 Retardantes de chamas**

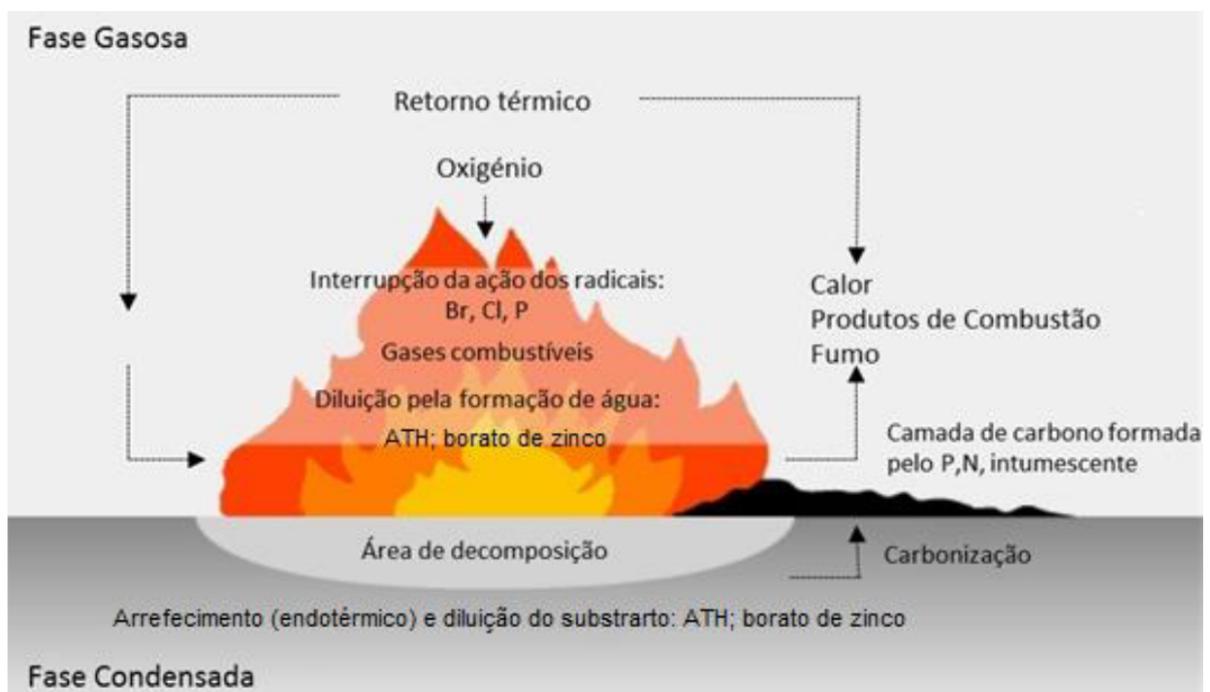
Retardantes de chamas reativos são compostos químicos introduzidos nas macromoléculas durante a síntese. Devido à estabilidade dos sistemas poliméricos resultantes, a ação destes retardantes é mais consistente e duradoura (GALLO, 1998).

Os aditivos retardantes de chama são incorporados fisicamente durante o processamento dos polímeros. A incorporação não está ligada ao processo de manufatura dos polímeros, então existem muitas possibilidades na busca por novos materiais. É a técnica mais utilizada devido ao baixo custo das matérias-primas e de

incorporação, e a escolhida para o presente estudo. Os revestimentos antichamas não apresentam a mesma eficiência das outras técnicas, e são empregados na produção de artigos (tintas, correias transportadoras etc) (GALLO, 1998).

Um retardante inibe (RIBEIRO, 2013) ou suprime o processo de combustão atuando física e/ou quimicamente, nas fases sólida, líquida ou gasosa, por um determinado mecanismo de ação, como na Figura 20 (FLAMERETARDANTS-ONLINE, 20--?; GALLO, 1998; RAMOS, 2015; VILAR, 2004).

**Figura 20 - Mecanismos de ação dos retardantes de chamas**



Fonte: Adaptado de Flameretardants-Online (20--?); Ramos (2015).

A ação física se dá por resfriamento, formação de camada protetora e diluição. No processo por resfriamento, o retardante de chama dispara processos endotérmicos que resfriam o substrato abaixo da temperatura para ocorrência da pirólise. Pela formação de uma camada protetora sólida ou gasosa, há o isolamento da fase condensada combustível da fase gasosa, interrompendo a retroalimentação térmica, resfriando a fase condensada e inibindo a pirólise. Essa camada reduz ou impede a transferência de gases combustíveis para a região de queima gasosa. Pela diluição dos combustíveis nas fases sólida e gasosa, com gases inertes resultantes da decomposição de aditivos, o ponto de fulgor do material é elevado (GALLO, 1998; VERA, 2012; VILAR, 2004).

As ações químicas mais significativas ocorrem nas fases sólida e gasosa. Na fase gasosa o retardante interrompe a ação dos radicais livres no processo de combustão, suprimindo os fenômenos exotérmicos, resfriando o sistema e diminuindo a evolução dos gases inflamáveis. Na fase sólida, o retardante pode acelerar o processo de fragmentação do polímero, expulsando-o da região de influência da chama, extinguindo o fogo pela falta de material. O retardante também pode formar uma camada de carbono na superfície do polímero pela desidratação do mesmo, gerando ligações duplas, impedindo a saída dos gases de pirólise, interrompendo o processo de queima (GALLO, 1998; MORGAN, 2013; VERA, 2012; VILAR, 2004).

Combinando retardantes pode-se ter a ação sinérgica de ambos, que é a soma das ações individuais. Assim, um retardante que não tem grandes efeitos isolado pode reduzir a quantidade necessária de outro retardante mais caro (GALLO, 1998; LEWIN, 1999).

Os principais aditivos retardantes de chamas para polímeros são boratos, fosfatos, halogenados, trióxido de antimônio, hidróxido de magnésio e hidróxido de alumínio (GALLO, 1998).

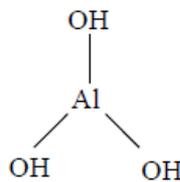
Os boratos são usados em sinergia com outros retardantes, fundindo-se e formando uma camada de Borax sobre o substrato. Os fosfatos sofrem decomposição térmica gerando ácido fosfórico que desidrata o substrato. Forma-se então uma camada protetora incombustível. Os halogenados interferem no processo de radicais livres que dá origem à combustão, neutralizando-os pelo composto carbohalogenado de fórmula geral  $RX$ , onde  $R$  é um radical orgânico e  $X$  um halogênio. Quando isolado, o trióxido de antimônio não tem quase eficiência no retardamento de chamas, então é utilizado com os retardantes halogenados, onde se observa uma poderosa sinergia positiva (GALLO, 1998; MORGAN, 2013).

O hidróxido de magnésio possui efeito similar ao da alumina tri-hidratada/hidróxido de alumínio (ATH), mas tem custo elevado e como a sua temperatura de decomposição é mais elevada (300 °C), é usado em polímeros que apresentam temperaturas de processamento acima da temperatura de decomposição térmica da ATH. Ambos são retardantes minerais (GALLO, 1998; MORGAN, 2013). Para melhor efetividade, é importante que a temperatura de decomposição do polímero seja muito próxima da temperatura de decomposição do retardante de chamas (DAIMATSU, 2007). Em casos em que se deseja manter a transparência do polímero, adiciona-se agentes modificadores de superfície de nanopartículas de ATH,

pois este retardante tem uma coloração branca, e os modificadores de superfície aumentam a aderência do polímero com a ATH, amplificando sua eficiência (DAIMATSU, 2007).

O início da reação de desidratação da alumina tri-hidratada, ou hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (Figura 21) em um compósito, ocorre a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , conforme Figura 22, e a taxa máxima de decomposição está no intervalo de  $250$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , absorvendo aproximadamente  $1,17\text{ J/kg}$  (GALLO, 1998; RIBEIRO, 2013; ROTHON, 2003).

**Figura 21 - Estrutura molecular da alumina tri-hidratada**



Fonte: Ribeiro (2013).

**Figura 22 - Reação de desidratação da ATH**



Fonte: Gallo (1998).

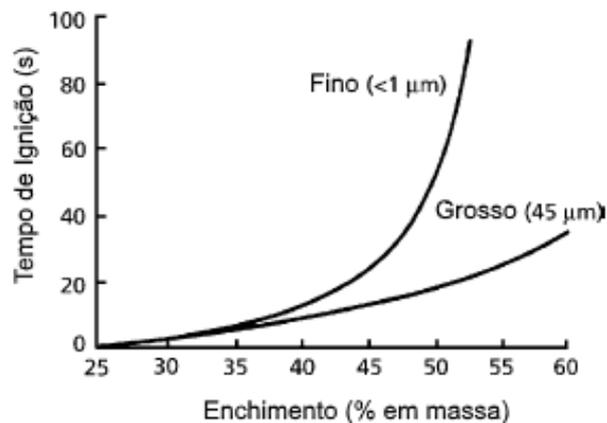
Durante sua decomposição térmica, a ATH absorve calor da combustão oriundo da zona de queima gasosa, atenuando a retroalimentação. A superfície do substrato então é resfriada, o que reduz as taxas de aquecimento e pirólise. O volume de vapor de água liberado na decomposição da ATH é de 36% em massa, ou aproximadamente  $800\text{ ml/g}$  a  $230\text{ }^\circ\text{C}$ . Como o calor específico e de vaporização da água é elevado, expressivas quantidades adicionais de calor são absorvidas no aquecimento e na vaporização. O vapor d'água liberado dilui a fase gasosa diminuindo a quantidade de oxigênio nas vizinhanças da fase condensada e na zona de queima gasosa. A camada protetora de óxido refratário  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formada na superfície do substrato o isola termicamente, processo que reduz a troca de calor entre a zona de queima gasosa e a superfície do polímero. Então a ATH retira calor das etapas de aquecimento e pirólise, e remove oxigênio das reações de pirólise e ignição (GALLO, 1998; SIQUEIRA, 2008).

O ATH é uma carga mineral de forma cristalina denominada gibbsita, que ocorre espontaneamente na natureza em muitas partes do mundo na forma impura

de rocha bauxita (ROTHON, 2003). O ATH interrompe o processo de geração de fogo, e além de todas as suas excelentes propriedades na retardância de chamas e supressão de fumaça (CANAUD, 2001; THIRUMAL, 2010), sua decomposição térmica não produz substâncias voláteis tóxicas ou corrosivas, e não provoca a fuligem - que é um efeito colateral indesejado (GALLO, 1998, SIQUEIRA, 2008). Um dos problemas observado em testes é que cargas minerais como a ATH não dão proteção extra após todo o calor ter sido consumido para a total liberação de água, caso a fonte de calor continue em contato com o material (SINGH, 2008).

O tamanho da partícula de ATH influencia no tempo de ignição e no tempo de queima. Quanto menor o tamanho da partícula, melhores resultados são alcançados nos tempos de ignição pela porcentagem em massa (Figura 23).

**Figura 23 - Efeito do tamanho da partícula de enchimento no tempo de ignição no teste de queima vertical (UL 94) para PMMA com ATH**



Fonte: Adaptado de Rotheron (2003).

A Tabela 6 mostra que o tempo de queima e a extensão de material queimado são menores para partículas menores (ROTHON, 2003).

**Tabela 6 - Efeito do tamanho da partícula de ATH no teste de queima horizontal (ASTM D635) em compósitos de PMMA com enchimento de 50% em massa de ATH**

Área de superfície específica de ATH ( $m^2 g^{-1}$ )	Tempo de queima (s)	Extensão de queima (mm)
~0,1	654	72
0,5	20	9,1
2,2	6,5	6,7

Fonte: Adaptado de Rotheron (2003).

Kiuchi *et al.* (2005) conseguiram resultados satisfatórios de retardância de inflamabilidade com 35% em massa de ATH respectivamente em compósitos laminados de resina epóxi e fibras naturais e de vidro. Marques *et al.* (2016) diminuíram a inflamabilidade da matriz de PU com PET com 40% em massa total de ATH.

Norzali, Badri e Nuawi (2011) verificaram os efeitos da ATH nas propriedades mecânicas e acústicas, e na resistividade ao fogo, de compósitos híbridos de PU derivado do óleo de palma com fibras do cacho de frutas da palma. Com o aumento da quantidade de ATH de 2, 4 e 6 da porcentagem em massa (p/p) em relação à resina, houve um aumento na resistência à inflamabilidade. A resistência e módulo a compressão aumentaram com 2 p/p, e diminuíram drasticamente com aumento de 4 e 6 p/p de ATH. O amplo coeficiente de absorção de som de alta frequência (400 Hz) foi observado em todas as amostras, com maior absorção com 4 p/p de ATH.

Vera (2012) estudou a substituição da fibra de vidro por fibras de algodão ou sisal dispersas em compósitos com matriz fenólica e aditivação com retardante de chamas ATH, para um componente utilizado no interior de aeronaves. Foram feitos ensaios de inflamabilidade e análise estrutural por elementos finitos, suportados por ensaios de tração e flexão, para os compósitos com fibras naturais. Para os compósitos com fibra de vidro, foram utilizados dados de propriedades mecânicas do fabricante e da literatura. A Tabela 7 mostra as propriedades dos compósitos e os resultados dos ensaios de tração, flexão e inflamabilidade e de análise por elementos finitos da falha da estrutura fabricada com os compósitos. O ensaio de inflamabilidade demonstrou que os compósitos com fibras naturais devem ser aditivados com retardantes de chamas, e que podem cumprir com os requisitos de inflamabilidade com menos de 30% em massa de ATH. A análise de falha da estrutura fabricada com compósitos com fibras vegetais foi feita utilizando-se como referência a estrutura usualmente fabricada com compósito de resina fenólica e fibra de vidro.

Concluiu-se que a substituição da fibra de vidro por fibras naturais é viável, mantendo a integridade estrutural e com retardância da inflamabilidade do componente escolhido, com mesma massa quando se usa fibras de algodão, e aumentando a massa em 6,2% se a estrutura fosse fabricada com fibras de sisal. Uma abordagem superficial econômica demonstrou que se a estrutura fosse fabricada com fibras naturais, a redução de custo do componente seria de pelo menos oito vezes a do custo do componente fabricado com fibra de vidro (VERA, 2012).

**Tabela 7 - Propriedades de compósitos aeronáuticos reforçados com fibras de vidro, algodão e sisal em matriz epóxi e ATH**

Propriedades	Vidro/ Fenólica	Algodão/ Fenólica	Algodão/ Fenólica/ ATH	Sisal/ Fenólica	Sisal/ Fenólica /ATH
Fração em massa resina (%)	45	70	50	70	50
Fração em massa fibra (%)	55	30	20	30	20
Fração em massa ATH (%)	-	-	30	-	30
Densidade resina (g/m <sup>3</sup> )	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28
Densidade fibra (g/m <sup>3</sup> )	2,54	1,37	1,37	1,66	1,66
Densidade ATH (g/m <sup>3</sup> )	-	-	2,42	-	2,42
Densidade Compósito (g/m <sup>3</sup> )	1,59	1,30	1,46	1,37	1,51
Módulo de Elasticidade em Tração (GPa)	22	4,96±0,23	-	6,19±0,39	-
Tensão de Ruptura de Engenharia (MPa)	250	29,96±1,67	-	24,76±3,40	-
Tensão de Ruptura Verdadeira (MPa)	-	29,79±1,64	-	24,66±3,38	-
Módulo de Elasticidade em Flexão (GPa)	-	2,52±0,44	3,90±0,32	3,13±0,47	3,63±0,36
Tensão de Ruptura em Flexão (MPa)	-	69,10±11,25	38,34±4,88	68,99±11,33	31,34±3,73
Espessura da amostra para análise de inflamabilidade (mm)	-	5	5	5	5
Tempo de ignição (s)	-	60	60	60	60
Tempo de chama (s)	-	32±1	0	44±3	0
Tempo de gotejamento em chamas (s)	-	-	-	-	-
Comprimento de queima (mm)	-	26±1	26±2	36±2	37±3
Espessura final da estrutura (mm)	1,16	-	1,22	-	1,30
Massa final da estrutura (g)	459,25	-	444,92	-	488,14

Fonte: Adaptado de Vera (2012).

## 2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização tem o propósito de conhecer as características, propriedades e comportamento dos materiais para proporcionar a correta especificação de projetos (CANEVAROLO, 2004; GARCIA, 2012). Neste contexto, visando a um uso do compósito de poliuretano derivado de óleo vegetal e fibras de juta em cabine de aeronaves, foram feitos ensaios de inflamabilidade, flexão, tração, MEV e TGA/DTG com FTIR.

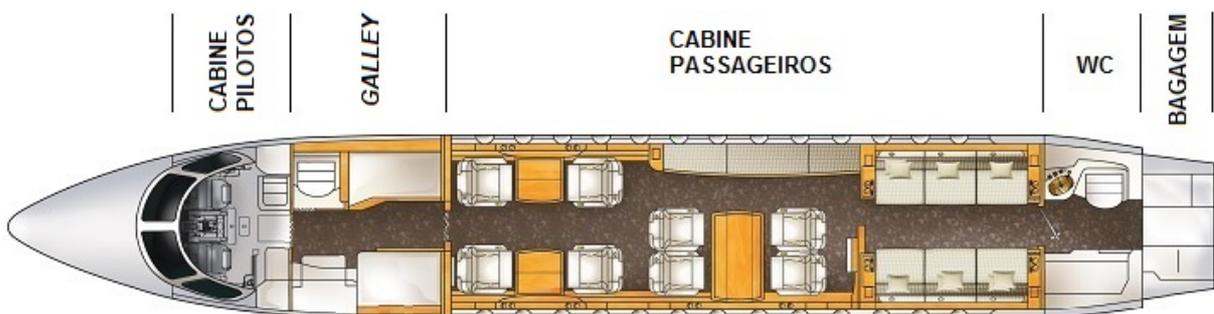
### 2.4.1 Ensaio de inflamabilidade

O escopo deste trabalho é para utilização em aeronaves de vinte ou mais assentos, então deve ser utilizado o RBAC 25 da ANAC para os ensaios de inflamabilidade. Vale ressaltar que os regulamentos do RBAC 25 são os mais restritivos, por se tratar de aeronaves maiores, mais pesadas, e que carregam mais carga e passageiros (BRASIL, 2014).

Para que um material possa ser usado em uma cabine de aeronave, ele deve cumprir com requisitos de segurança para certificação aeronáutica civil (BRASIL, 2014). Estes requisitos e os requisitos da maioria das autoridades de aviação civil do mundo são baseados no *Title 14 Code of Federal Regulations (CFR) Part 25*, da autoridade de aviação civil *Federal Aviation Administration (FAA)*, do Departamento de Transportes dos Estados Unidos da América (UNITED STATES, 2019). As regulamentações aeronáuticas definem diferentes testes de inflamabilidade para diferentes regiões da aeronave (VERA, 2012).

Uma cabine de uma aeronave pode ser subdividida em cabine dos pilotos, *galley* (área de serviço e preparação de refeição a bordo), cabine de passageiros, lavatórios (WC) e compartimento de bagagem, conforme Figura 24, que mostra a planta baixa da aeronave executiva Falcon 7X da DASSAULT, que cumpre os mesmos requisitos do RBAC 25 (BRASIL, 2014; DASSAULT, [20--?]; VERA, 2012).

**Figura 24 - Subdivisão da cabine em planta baixa do Falcon 7X**



Fonte: Adaptado de Dassault ([20--?]).

Em condições de pouso de emergência, os lavatórios, cabine dos pilotos e compartimento de bagagem devem estar isolados da cabine de passageiros por portas ou outros tipos de barreiras físicas, e, pelo RBAC 25, cada uma destas regiões

tem suas especificidades no cumprimento dos requisitos de inflamabilidade (BRASIL, 2014; VERA, 2012).

Segundo o requisito 25.853 do RBAC 25, os testes de inflamabilidade podem se restringir a materiais (incluindo acabamentos ou superfícies decorativas) da cabine dos pilotos que possa ser isolada da cabine de passageiros por uma porta. Estes testes são feitos de acordo com a parte I do apêndice F do RBAC 25, e são restritos a materiais que podem cumprir com teste vertical de inflamabilidade (BRASIL, 2014; VERA, 2012). Os testes de inflamabilidade devem ser realizados em materiais de cabines, e devem seguir regras específicas contidas no RBAC 25 (BRASIL, 2014; VERA, 2012) e *Aircraft Materials Fire Test Handbook* (UNITED STATES, 2000).

#### **2.4.2 Propriedades Mecânicas**

No ensaio de flexão em três pontos, uma carga crescente é aplicada perpendicular ao corpo de prova, na sua porção mediana, enquanto que o mesmo é biapoiado em suas extremidades. Medindo-se a carga aplicada pela deformação máxima em flexão, ou flecha, obtêm-se dados de máxima resistência à flexão e módulo de elasticidade à flexão (GARCIA, 2012).

No ensaio de tração, uma carga uniaxial crescente tracionando o corpo de prova é aplicada até sua ruptura. Medindo-se a carga aplicada pela variação do comprimento, obtém-se a curva tensão ( $\sigma$ ) versus deformação ( $\epsilon$ ). Esta curva fornece dados de resistência à tração, limite de escoamento, módulo de elasticidade ( $E$ ), módulo de resiliência, módulo de tenacidade, dentre outros. Por isso é um ensaio amplamente utilizado para comparação de propriedades mecânicas dos materiais (GARCIA, 2012).

Estes ensaios são utilizados para obter dados das propriedades mecânicas do compósito de PU derivado do óleo vegetal e reforçado com fibras de juta com e sem retardante de chama e compará-los com outros materiais utilizados na indústria aeronáutica, como o compósito de epóxi e fibra de vidro (VERA, 2012).

Como o poliuretano consiste de polióis, diisocianatos e extensores de cadeia, a variação destes materiais na composição pode influenciar nas propriedades finais, assim como a incorporação de partículas aditivas. Os polióis melhoram as propriedades elastoméricas do material, sendo o segmento flexível do polímero, enquanto que os diisocianatos são os segmentos rígidos, gerando a resistência

mecânica do polímero (THOMAS, 2017). Os módulos de Young e de elasticidade em flexão de uma matriz polimérica termorrígida aumentam com o acréscimo da quantidade de material de enchimento rígido (CANAUD, 2001).

No compósito de PU com fibras de juta o isocianato pode reagir com as hidroxilas da ATH ao invés de reagir com as hidroxilas do polioliol, mudando consideravelmente as propriedades mecânicas e o mecanismo de retardância de chamas do compósito (MARQUES, 2016; RAMOS, 2015; THIRUMAL, 2010; THOMAS, 2017). Thomas *et al.* (2017) atribuem a compatibilidade da ATH ao elastômero de poli(oxipropileno) glicol (PPG), 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), e 1,4-butanodiol (BD), em que as hidroxilas da ATH reage com os grupos isocianatos, aumentando a resistência à tensão e o módulo de Young.

A incorporação de aditivos minerais como o ATH em compósitos poliméricos influencia as propriedades mecânicas do material com sensíveis melhoras (MARQUES, 2016; ROTHON, 2003; VERA, 2012). Vera (2012) incorporou ATH a 30% no compósito de resina epóxi com fibras naturais e obteve aumento do módulo de elasticidade e diminuição da tensão de ruptura.

Marques *et al.* (2016) verificaram aumento na tensão de escoamento em compressão do compósito de PU com PET quando incorporaram 40% de ATH em massa total.

Neto, Carvalho e Araújo (2007) estudaram a influência da adição de nanopartículas de bentonita cálcica e sódica, como reforço em PU derivado do óleo de mamona e compósito do mesmo PU com tecido de fibras de juta, em ensaios de tração pela norma ASTM D3039. Pequenos teores de até 5% em massa destas nanopartículas alteraram pouco as propriedades mecânicas da PU, mas atuaram como reforço nos compósitos com fibras de juta. O compósito com melhores propriedades mecânicas tinha 60% de PU, 35% de fibras de juta e 5% em massa de bentonita sódica, e sua resistência à tração foi de 32,36 MPa e seu módulo de elasticidade foi 0,96 GPa.

Fonseca *et al.* (2005) conseguiram propriedades mecânicas em tração maiores pela norma ASTM D3039, para compósitos de PU derivado de óleo vegetal com tecido de juta, quando se adicionam 7,5% em massa de um sistema antichama de base bromada associado ao trióxido de antimônio, para atingir a classificação V-0 em ensaios de inflamabilidade pela norma UL 94, do que para os compósitos sem o

retardante de chamas. A tensão máxima em tração alcançada com o retardante de chamas foi de 35 MPa e 1,7 GPa.

Ramazani *et al.* (2008) estudaram os efeitos do polipropileno enxertado com anidrido maleico, usado para aumentar as interações carga-matriz e dispersão dos enchimentos retardantes de chamas borato de zinco ( $4\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , referenciado como ZnB) e ATH, na matriz de polipropileno. Foi utilizado o método de índice de oxigênio limitado (LOI), de acordo com a norma ASTM D2863, para realizar testes de inflamabilidade. Constatou-se que, com aumento da quantidade de ATH, a inflamabilidade do PP diminuiu, assim como quando é usada ATH junto com o borato de zinco. A inflamabilidade do PP aumentou quando foi usado o polipropileno enxertado com anidrido maleico junto com os retardantes de chamas. Nos ensaios de tração, a adição dos retardantes de chamas diminuiu a resistência à tração e no alongamento até a ruptura, mas aumentou o módulo elástico. A adição do compatibilizador polipropileno enxertado com anidrido maleico no PP com ATH não apresentou efeito, mas aumentou o módulo elástico do PP com ZnB. Assim, o compatibilizador aumentou a adesividade entre a matriz de PP e o ZnB, mas não teve efeito sobre a ATH.

Eloy *et al.* (2015) ensaiaram em tração pela norma ASTM D3039 compósitos naturais e sintéticos para uso em estruturas de interior de aeronaves. Foram ensaiados compósitos de PU derivado de óleo de mamona reforçados com fibras de algodão, ou fibras de vidro, e compósitos de resina epóxi reforçados com fibras de algodão ou de vidro. Os ensaios não incluíram retardantes de chamas, mas houve variação na direção das fibras e na sequência de empilhamento das cinco camadas de fibras. Os valores encontrados de tensão de ruptura e módulo de elasticidade respectivamente, com os desvios padrões, para cada tipo de compósito com suas fibras alinhadas com a direção de aplicação da carga foram: PU/algodão  $61,47 \pm 3,34$  (MPa) e  $2,40 \pm 0,230$  (GPa); epóxi/algodão  $72,46 \pm 5,97$  (MPa) e  $3,78 \pm 0,207$  (GPa); PU/vidro  $294,41 \pm 37,11$  (MPa) e  $20,51 \pm 2,920$  (GPa); e para epóxi/vidro  $346,53 \pm 34,52$  (MPa) e  $9,64 \pm 0,300$  (GPa). As tensões de ruptura e módulos de elasticidade dos compósitos de PU derivado do óleo de mamona com fibras de algodão com camadas empilhadas nas direções  $[+45^\circ/-45^\circ/+45^\circ/-45^\circ/+45^\circ]$  e  $[90^\circ]_5$  foram, respectivamente,  $27,91 \pm 27,91$  (MPa) e  $1,23 \pm 0,083$  (GPa), e  $8,33 \pm 0,69$  (MPa) e  $0,64 \pm 0,050$  (GPa).

### **2.4.3 Análise da fratura do compósito por microscopia eletrônica de varredura**

Aumentos na resistência à tração e no módulo observados em compósitos de PU derivado de óleo vegetal com fibras naturais e partículas de retardante de chamas, são atribuídos à ação das partículas como reforço num sistema híbrido fibroso/particulado (FONSECA, 2003; FONSECA, 2005).

Em polímeros termorrígidos com enchimento por partículas, a fratura se desenvolve quase que exclusivamente de forma frágil. No caso de as partículas de enchimento apresentarem fraca adesão ao polímero, a resistência à falha cai significativamente com o aumento da fração de enchimento. Porém, com adição de agentes de acoplamento, a resistência à falha permanece estável. É considerado que os esforços são transferidos da matriz para as partículas por fricção, mas experiências com altas quantidades de enchimentos indicam que, durante a cura, criam-se vazios em torno das partículas, então não há transferência de esforços da matriz para as partículas. As partículas são pontos de concentração de tensão, então devem ser levadas em conta na resistência final do compósito (CANAUD, 2001).

Norzali, Badri e Nuawi (2011) observaram um aumento da fragilidade de um compósito com PU e fibras naturais com a adição de ATH. O módulo e a resistência à compressão aumentaram com 2% de ATH em peso da massa total da resina, e diminuíram com o aumento de quantidade com 4 e 6% de ATH. Imagens de MEV demonstraram que as partículas de ATH causam descontinuidade na matriz, gerando pontos de concentração de tensão.

### **2.4.4 TGA/DTG com FTIR**

Speitel (2006) relaciona diversas instrumentações para análise toxicológica dos gases da combustão. Para identificar quais gases são expelidos na degradação térmica dos materiais aeronáuticos e a estrutura sólida do resíduo, é usada análise por calorímetro de cone acoplado a espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e refletômetro total atenuado (ATR). TGA indica a temperatura de degradação térmica, seus resíduos e parâmetros cinéticos da pirólise. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede o calor específico e o calor de pirólise (AIRCRAFTFIRE, 2014).

Na análise por Calorímetro de Cone um fluxo de calor externo de 50 kW/m<sup>2</sup> é aplicado, e o principal parâmetro mensurado é relacionado ao crescimento do fogo. Os outros são fumaça e toxicidade dos gases. Calorímetro de Cone acoplado à TGA e à FTIR permite a identificação dos gases da pirólise e as estruturas sólidas dos resíduos (AIRCRAFTFIRE, 2014).

A TGA/DTG com FTIR permite analisar a variação da massa quando a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura, e os tipos de moléculas nos gases desprendidos durante a decomposição térmica (CANEVAROLO, 2004; PROTZEK, 2017). Então, essa técnica permite somente qualificar estes gases.

## 2.5 CONSIDERAÇÕES

A busca por novos materiais de fontes renováveis, e que não causem a degradação do meio ambiente, por meio da substituição de materiais de fontes não renováveis que poluem o meio ambiente no seu descarte, é uma realidade em diversos setores da indústria da construção civil, de transportes e de utensílios domésticos. Os consumidores finais também adotam com maior frequência soluções "verdes", ou "amigas da natureza", nas suas escolhas de produtos.

Em 2016, a frota mundial de aeronaves comerciais civis era de aproximadamente 28.000 unidades, com 3,8 bilhões de passageiros/ano transportados (ICAO, 2017). Os fabricantes, em um esforço conjunto com a *International Civil Aviation Organization* (ICAO), estão implementando o aumento da eficiência no consumo de combustível com redução de emissões de CO<sub>2</sub> no transporte aéreo (BOEING, 2017). A busca por um *Green Aircraft* vai ao encontro com a tendência mundial de novos materiais. De acordo com os requisitos do RBAC nº 25 da ANAC, os ensaios requeridos para um componente de baixa complexidade e responsabilidade estrutural inserida no interior da cabine de uma aeronave devem cumprir com requisitos de inflamabilidade, além de suportar os esforços estruturais ao qual estão sujeitos.

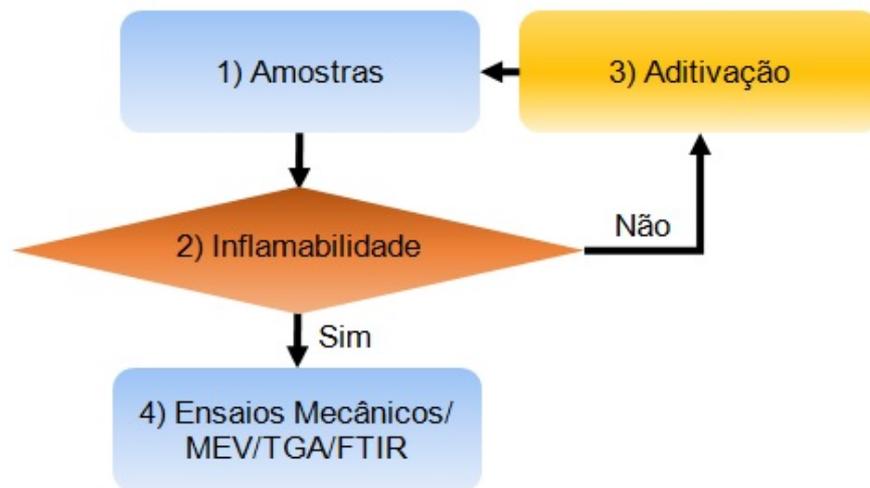
A substituição da matriz polimérica derivada do petróleo pela derivada do óleo vegetal, e das fibras sintéticas por fibras naturais, ajuda na preservação do meio ambiente, traz benefícios à saúde e segurança do ser humano, e pode diminuir os custos de produção de componentes aeronáuticos. Os custos das fibras de juta na forma de tecidos estão dentre os menores em comparação com as outras fibras

naturais, mantendo suas propriedades mecânicas. A revisão bibliográfica mostra que é possível o uso de materiais verdes, sendo uma tendência na indústria de transportes mundial, mas ainda sem utilização na aviação civil. Desta forma, justifica-se o estudo de avaliação do uso de materiais desenvolvidos de fontes naturais de matérias-primas por ensaios mecânicos e de inflamabilidade.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais utilizados, processos de obtenção do compósito e as técnicas de caracterização utilizadas. A Figura 25 apresenta o fluxograma do processo de trabalho.

Figura 25 - Fluxograma do processo de trabalho



Fonte: Autoria própria.

Na etapa 1 do fluxograma do processo de trabalho, são obtidas as amostras de poliuretano derivado do óleo vegetal e de compósitos de poliuretano derivado do óleo vegetal com tecido de fibras de juta.

Na etapa 2, as amostras são ensaiadas por inflamabilidade, pelo critério passa ou não passa, pela norma *Aircraft Materials Fire Test Handbook* (UNITED STATES, 2000). Se passar pela análise de inflamabilidade, segue para a etapa 4, se não passar, vai para a etapa 3, e retorna para a etapa 1.

Na etapa 3 é feita a aditivação com retardante de chamas ATH na preparação da amostra.

Na etapa 4, as amostras são submetidas aos ensaios mecânicos por flexão e tração, e são analisadas por microscopia eletrônica de varredura, e termogravimetria com linha de transferência dos gases para espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier.

### 3.1 MATERIAIS

O poliuretano derivado de óleo vegetal utilizado foi o aglomerante da marca Kehl, código AG101. As características do produto encontram-se na ficha de características do produto do fabricante (KEHL, [20--?]), para misturas na proporção de 1g de pré-polímero (isocianato) para 1g de polioliol. Neste trabalho foi utilizada uma proporção 1g de pré-polímero para 1,25g de polioliol, que foi determinada por ensaios de flexão prévios de amostras com diferentes proporções de pré-polímero/polioliol e ATH, conforme Tabelas A1 e A2 do Apêndice A. Essa proporção apresentou os melhores resultados para a aditivação com ATH nos compósitos. O fabricante da PU não fornece a composição do polioliol utilizado.

O antichamas utilizado foi a Alumina tri-hidratada, marca Hydrogard<sup>®</sup> GP, doada pela empresa Alcoa, de Poços de Caldas - MG, que é um hidróxido de alumínio desenvolvido como aditivo para polímeros, servindo como retardante de chamas e supressor de fumaça. Sua densidade solta é de 0,7 g/cm<sup>3</sup>, e compactada é de 1,3 g/cm<sup>3</sup>, conforme fichas de informações do produto fornecidas junto com o ATH pela Alcoa.

O tecido bidirecional do tipo *simples* de fibras de juta, conforme Figura 26, foi obtido no comércio local de produtos de embalagens. Segundo Gupta (2015), a densidade das fibras de juta é de 1,46 g/cm<sup>3</sup>.

**Figura 26 - Tecido de fibras de juta cortado no tamanho do molde 18,5 x 12,5 cm**



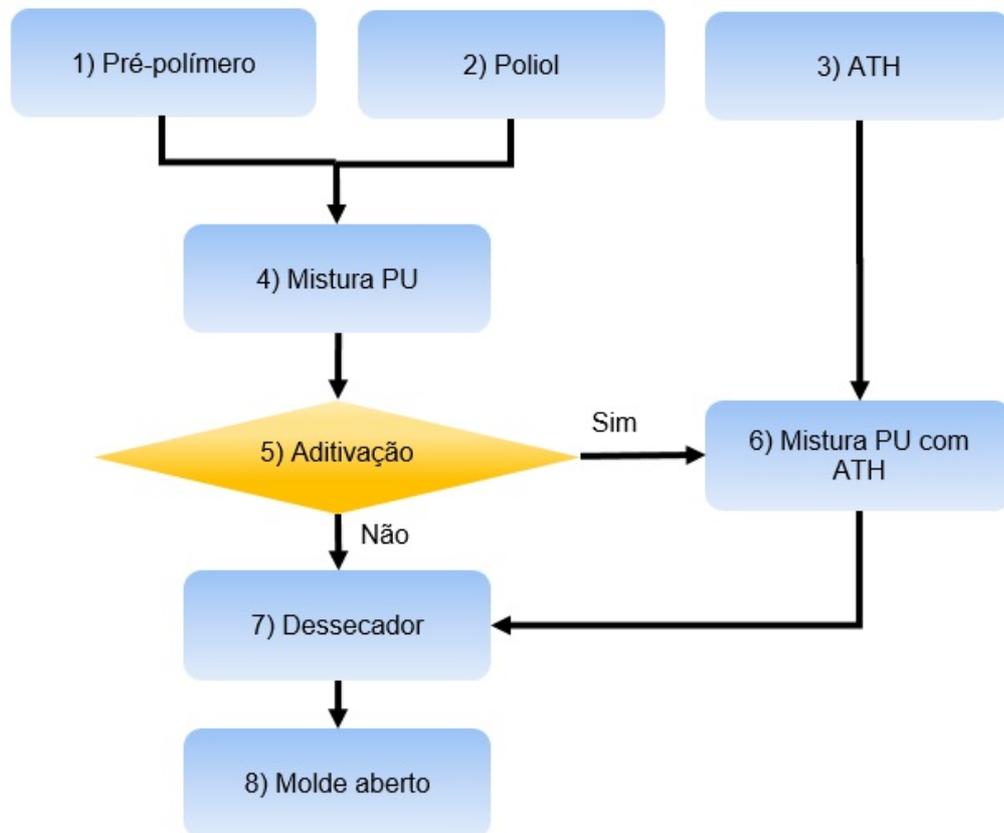
Fonte: Autoria própria.

Devido às propriedades mecânicas do tecido aplicado em compósitos serem maiores do que das fibras dispersas foram escolhidas as fibras entrelaçadas formando tecido (MISNON, 2014).

### 3.1.1 Processo de obtenção das amostras de PU e PU/ATH

A Figura 27 mostra a sequência do processo de obtenção das amostras de PU com e sem ATH.

Figura 27 - Fluxograma do processo de obtenção das amostras de PU e PU/ATH



Fonte: Autoria própria.

Nas etapas 1, 2 e 3, os materiais foram separados e pesados em uma balança digital de marca FWB, modelo 91379, com precisão de  $\pm 1g$ .

Na etapa 4, as quantidades mássicas de pré-polímero e polioliol, separadas e pesadas nas etapas 1 e 2, foram misturadas manualmente por 3 minutos, para início da polimerização do PU.

Na etapa 5, se o PU não foi aditivado com ATH, seguiu para a etapa 7. Se o PU foi aditivado com ATH, da etapa 5 seguiu para a etapa 6, onde foi misturado por 3 minutos manualmente com a ATH da etapa 3, e então seguiu para a etapa 7. Em uma das amostras devidamente identificada, a ATH ficou em estufa por um período de 24 horas a 50°C, antes da etapa 3. Para as outras amostras, a ATH misturada estava dentro da embalagem original em local sem controle ambiente.

Na etapa 7 as misturas das etapas 4 ou 6 são colocadas no dessecador, e é aplicado vácuo à temperatura ambiente por 5 minutos, para retirar o excesso de gases, umidade e microbolhas.

Na etapa 8 a mistura é vertida num molde aberto de silicone, e deixada por 24 horas em clima ambiente para completar a polimerização.

A Figura 28 mostra uma amostra de PU (a) e uma amostra de PU com ATH (b), ambas cortadas de placas moldadas.

**Figura 28 - Amostras de (a) PU e (b) PU/ATH cortadas de placas moldadas**



Fonte: Autoria própria.

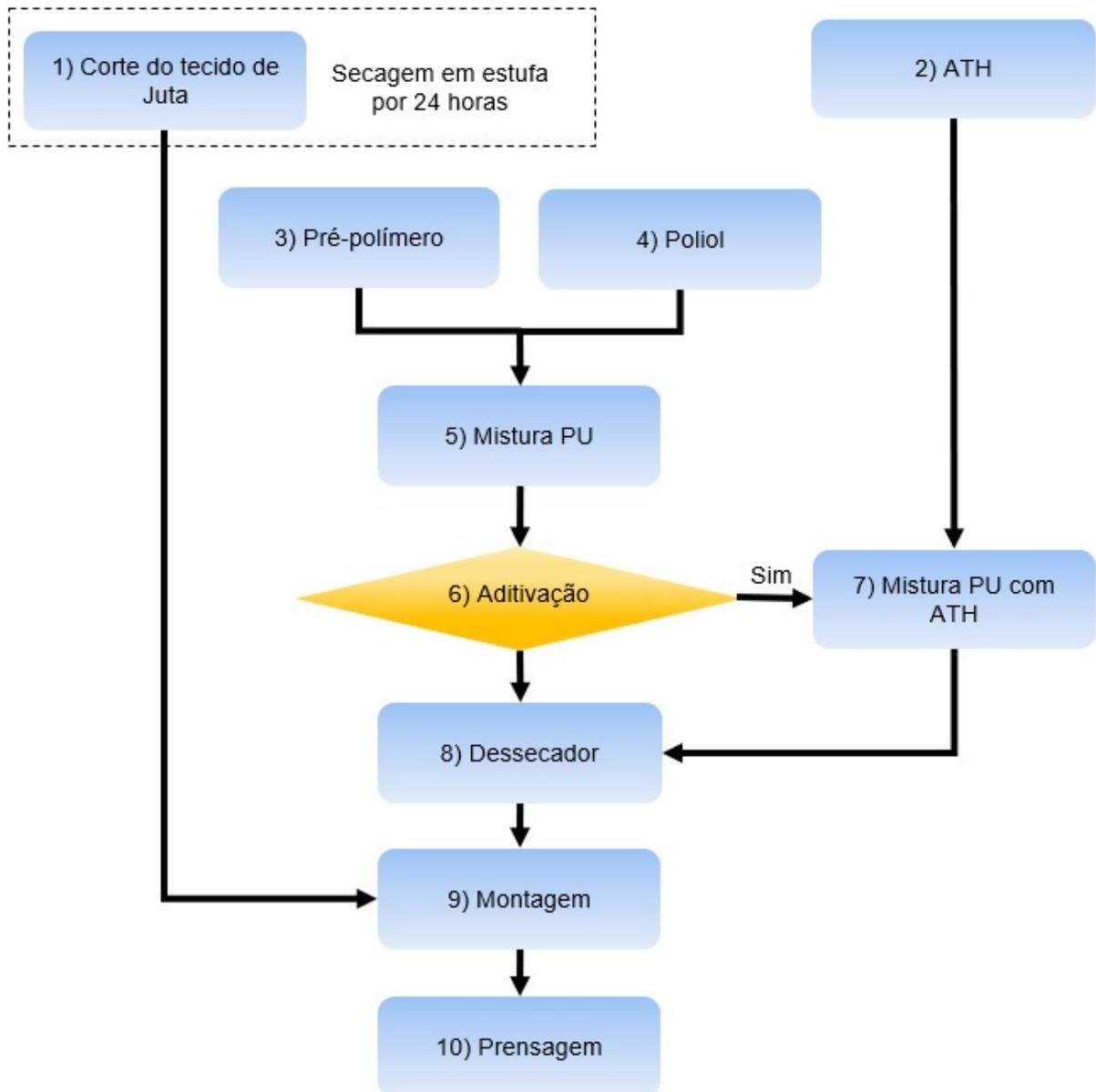
Comparando-se as amostras, observa-se que a amostra de PU/ATH é mais clara que a amostra com apenas PU. Isto se deve à cor branca da ATH adicionada.

### **3.1.2 Processos de obtenção das amostras de compósito**

Para obtenção das amostras de compósito de PU e tecido de fibras de juta, com ou sem adição de ATH, foram utilizados dois processos que se diferem na secagem da ATH, no tempo de reação da PU e na aplicação de vácuo.

Na Figura 29 é apresentado o fluxograma do processo de obtenção 1 do compósito PU/juta ou PU/juta/ATH.

Figura 29 - Fluxograma do processo de obtenção 1 do compósito



Fonte: Autoria própria.

Na etapa 1, o tecido de fibras de juta é cortado nas dimensões do molde e seco por um período de 24 horas a  $50 \pm 1$  °C em estufa do fabricante Med Clave, Mod. 1. Antes de serem usadas para obtenção do compósito, as camadas de tecido de juta foram pesadas em uma balança digital de marca FWB, modelo 91379, com precisão de  $\pm 1$ g.

Nas etapas 2, 3 e 4, os materiais foram separados e pesados em uma balança digital de marca FWB, modelo 91379, com precisão de  $\pm 1$ g. A ATH utilizada estava dentro da embalagem original, em local sem controle ambiente.

Na etapa 5, as quantidades mássicas de pré-polímero e polioliol, separadas e pesadas nas etapas 3 e 4, foram misturadas manualmente por 3 minutos, para início da polimerização do PU.

Na etapa 6, se o PU não foi aditivado com ATH, seguiu para a etapa 8. Se o PU foi aditivado com ATH, da etapa 6 seguiu para a etapa 7, em que foi misturado por 3 minutos manualmente com a ATH da etapa 2, e então seguiu para a etapa 8.

Na etapa 8 as misturas das etapas 5 ou 7 são colocadas no dessecador, e é aplicado vácuo à temperatura ambiente por 5 minutos, para retirar o excesso de gases, umidade e microbolhas.

Na etapa 9, as camadas de tecido de juta são empilhadas sobre uma folha de polipropileno (PP), untada com vaselina sólida para evitar que a PU grude nas placas de pressão do molde (Figura 30 (a)). O PU com ou sem ATH é distribuído uniformemente a cada 2 camadas de tecido de juta (Figura 30 (b)), utilizando sempre a sequência de empilhamento onde os fios de tramas e urdiduras coincidem com das camadas inferiores e superiores. A sequência de empilhamento foi escolhida a partir dos resultados de propriedades mecânicas como o de Silva (2018), que demonstrou que as propriedades mecânicas são maiores para uma maior quantidade de fibras alinhadas numa mesma direção de aplicação da carga. Após a última camada de tecido de juta, o sanduíche é fechado com outra folha de PP untada com vaselina.

**Figura 30 - (a) Tecido de juta empilhado sobre folha de PP untada com vaselina e (b) PU/ATH distribuído sobre 2 camadas de tecido de juta**



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Na etapa de 10, o conjunto de mistura e camadas de tecidos é submetido a uma pressão de 2,5 MPa por 24 horas, em uma prensa hidráulica marca Bovenau, modelo P15 ST, à temperatura ambiente (Figura 31 (a)), para obter a amostra de compósito da Figura 31 (b), cujos excessos de PU/ATH já foram cortados, pesados e descartados. Os corpos de prova foram cortados e fresados a partir das amostras, levando-se em conta os formatos e dimensões recomendados pelas normas de ensaios.

**Figura 31 - (a) Prensagem/cura da amostra de compósito e (b) amostra do compósito de PU com tecido de juta**

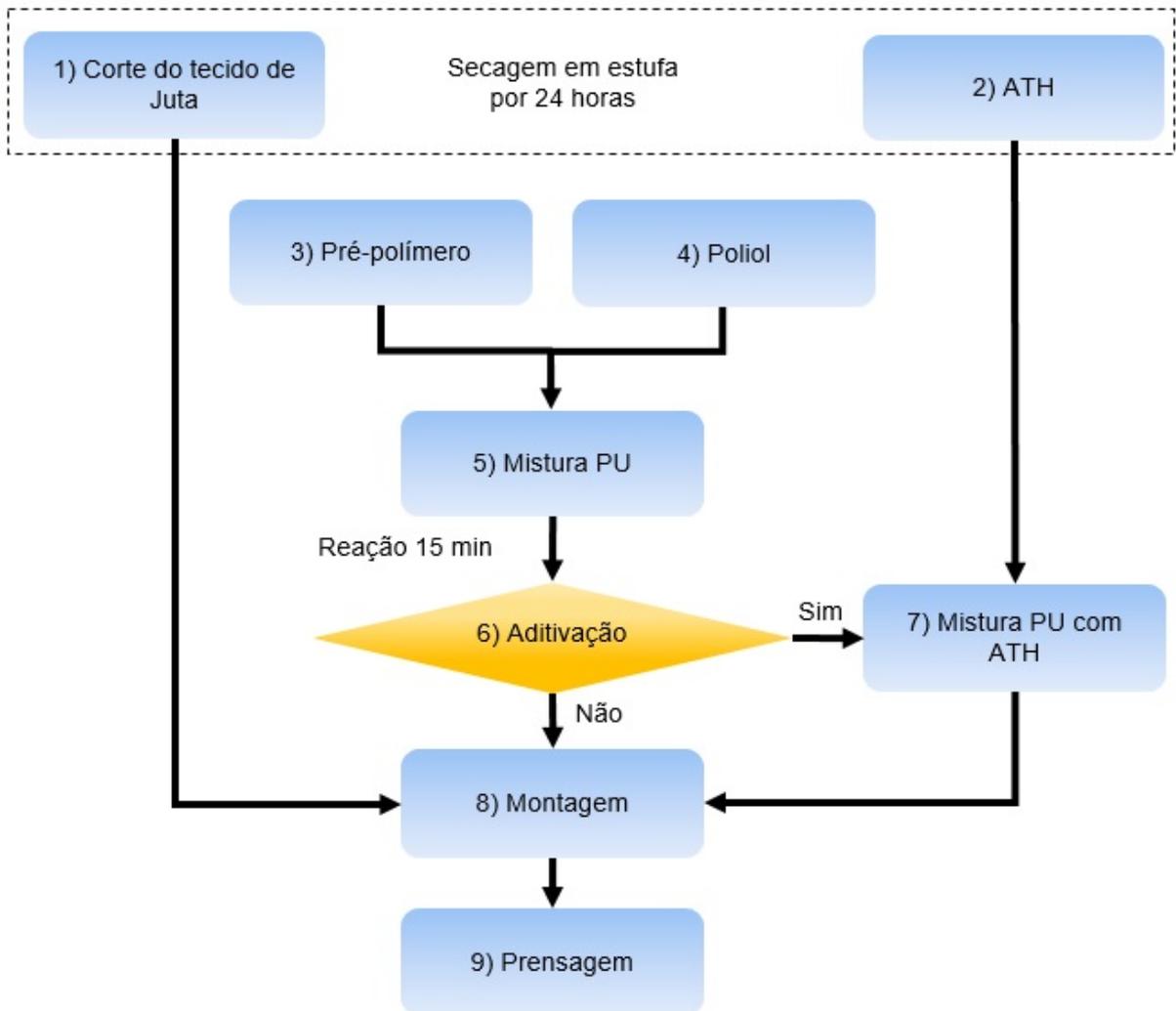


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 32 é apresentado fluxograma do processo de obtenção 2 do compósito PU/juta ou PU/juta/ATH. As etapas 1, 3, 4, 5, 6 e 7 do processo de obtenção 2 são iguais às do processo de obtenção 1. As etapas 8 e 9 do fluxograma da Figura 32 são iguais respectivamente às etapas 9 e 10 do fluxograma da Figura 29.

A diferença na etapa 2 do processo de obtenção 2 do compósito, em relação ao processo de obtenção 1, é que a ATH utilizada foi seca juntamente com o tecido de fibras de juta da etapa 1, por um período de 24 horas a  $50 \pm 1$  °C em estufa, do fabricante Med Clave, Mod. 1.

Figura 32 - Fluxograma do processo de obtenção 2 do compósito



Fonte: Autoria própria.

Entre as etapas 5 e 6 da Figura 32, deixou-se a mistura da etapa 5 reagir para polimerização da PU por 15 minutos. Este tempo de reação de polimerização foi definido com base nos resultados preliminares de ensaios de flexão, em que foi variado o tempo de polimerização antes da mistura da ATH, conforme Tabela A1 do Apêndice A.

No processo de obtenção 2, devido ao aumento da viscosidade da mistura entre as etapas 5 e 6 e na etapa 7 (KÖNIG, 2010, SILVA, 2018), não foi aplicado vácuo e a mistura seguiu para a etapa 8, que é a montagem do compósito. A reação de polimerização aumenta a viscosidade da PU com o passar do tempo (KÖNIG, 2010; SILVA, 2018), assim como aumenta a temperatura da mistura, impossibilitando a completa mistura da ATH no polímero e a aplicação de vácuo. Como no processo 1

não há tempo de reação para polimerização, e a ATH não advém da estufa a 50 °C - na etapa 8 da Figura 29 é aplicado vácuo na mistura por 5 minutos, antes de seguir para a etapa de montagem do compósito, o que não acontece no processo de obtenção 2.

As diferenças nos processos de obtenção dos compósitos foram provocadas para testar se há interferências dos processos nos resultados dos ensaios mecânicos e de inflamabilidade. Uma possível absorção de umidade pela ATH antes de misturar com a PU poderia induzir a formação de ureias e CO<sub>2</sub>, a partir da reação de isocianatos livres com água e aminas (LEVCHIK, 2004), gerando bolhas no compósito, e aumentando a inflamabilidade do material, pois ureias são compostos inflamáveis (MARQUES, 2016; THIRUMAL, 2010). Também havia a possibilidade de os isocianatos livres reagirem com os grupos hidroxílicos da ATH, antes de reagirem com os grupos hidroxílicos do poliol (GALLO, 1998; MARQUES, 2016; RAMOS, 2015; RIBEIRO, 2013; THOMAS, 2017), alterando as propriedades mecânicas e de inflamabilidade do material. Assim, no processo de obtenção 2, optou-se por adicionar a ATH passados 15 minutos do início da polimerização da PU.

Outros processos de obtenção de amostras foram testados, e seus resultados estão descritos no Apêndice A. Eles serviram como balizadores para os processos utilizados nesta pesquisa.

### **3.1.3 Temperatura, umidade relativa, espessura, densidade e balanço de massas**

No início de obtenção de cada amostra, foram anotadas a temperatura (em graus centígrados) e umidade relativa do ar (em porcentagem) no laboratório, tendo como indicador um termo-higrômetro digital 1566-1 – PROLAB.

A espessura de cada amostra foi obtida pela média aritmética da espessura dos corpos de prova oriunda da amostra. A espessura de cada corpo de prova foi a média aritmética das medidas tomadas em 8 locais por meio da utilização de um micrômetro. Dos 8 locais mensurados, 4 foram nos cantos, e os outros 4 foram na distância média de cada lado.

A densidade de cada amostra foi calculada como a média aritmética da densidade dos corpos de prova oriunda da amostra. Para mensurar o volume de cada corpo de prova, foi utilizada a espessura obtida do mesmo, e foram tomadas as medidas das suas laterais, com uma régua graduada em milímetros para calcular a

área e então o volume em centímetros cúbicos. A massa de cada corpo de prova foi determinada utilizando-se uma balança digital de marca FWB, modelo 91379, com precisão de  $\pm 1$ g. A densidade do corpo de prova foi calculada dividindo sua massa em gramas pelo seu volume.

Para obter a porcentagem mássica de PU, fibras de juta e ATH de cada amostra, foi utilizado o balanço mássico, em que a massa final da amostra é igual ao somatório da massa vezes a porcentagem de cada material que as compõe, conforme abaixo:

$$m_f \cdot \%_f = m_{PU} \cdot \%_{PU} + m_{ATH} \cdot \%_{ATH} + m_{juta} \cdot \%_{juta}$$

Cada material foi pesado antes de processado para constituir a amostra final. As amostras de PU e PU/ATH ficaram do tamanho do molde, sem perdas com descarte após a cura. Assim, a porcentagem final de cada constituinte dessas amostras foi a mesma calculada para a sua obtenção. Para os compósitos, as amostras tiveram os excessos de PU ou PU/ATH cortados rentes ao final das camadas de tecido de juta. Esses excessos foram pesados e descartados. Como a massa das fibras de juta utilizadas foi obtida inicialmente, e como já havia sido calculada a porcentagem de ATH na PU para a obtenção da amostra, a amostra sem os excessos foi pesada e então calculada a porcentagem mássica de cada material do compósito.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir são apresentados os métodos de caracterização utilizados para as amostras de PU e de compósito de PU/juta, com ou sem adição de ATH.

### 3.2.1 Inflamabilidade

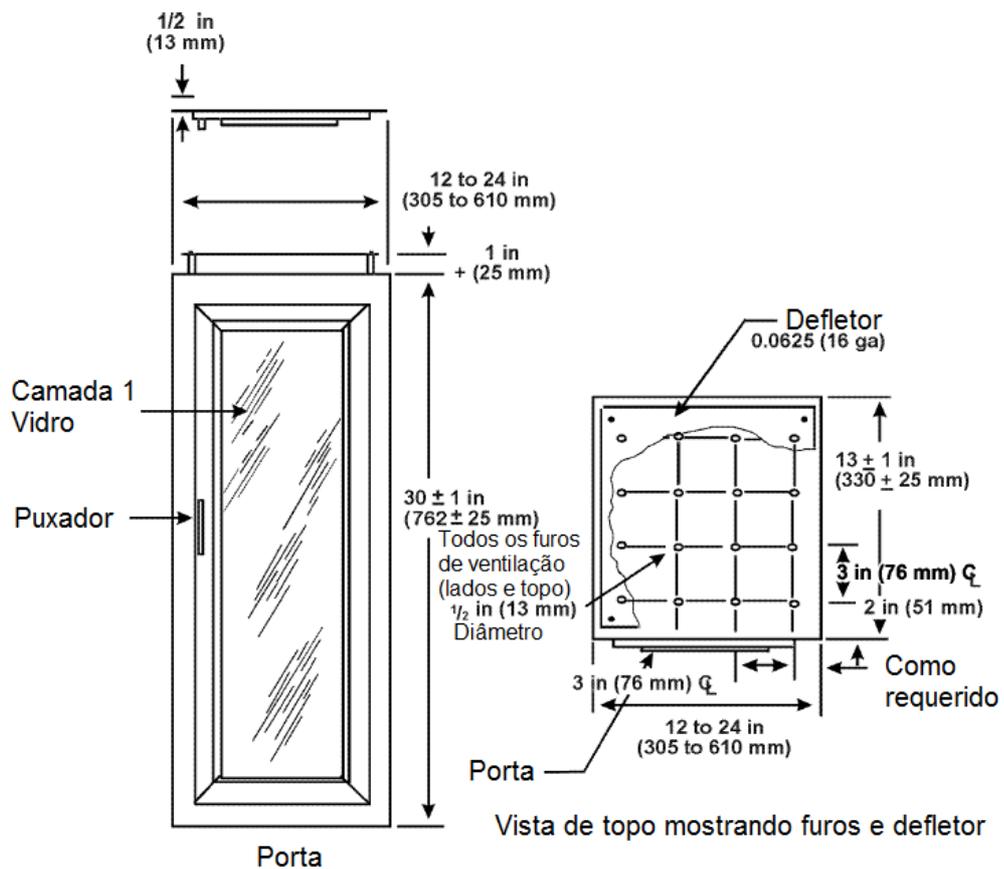
Foi construído um gabinete de inflamabilidade (Figura 33 (a)), conforme indicado pelo capítulo 1 da norma *Aircraft Materials Fire Test Handbook* (UNITED STATES, 2000), com dimensões de 787 mm de altura, 597 mm de comprimento e 330 mm de profundidade, conforme tolerâncias especificadas na Figura 33 (b), para

análises de inflamabilidade verticais de acordo com a parte I do Apêndice F do RBAC 25 (BRASIL, 2014).

Figura 33 – (a) Gabinete de inflamabilidade construído e (b) vista frontal e de topo do gabinete



(a)

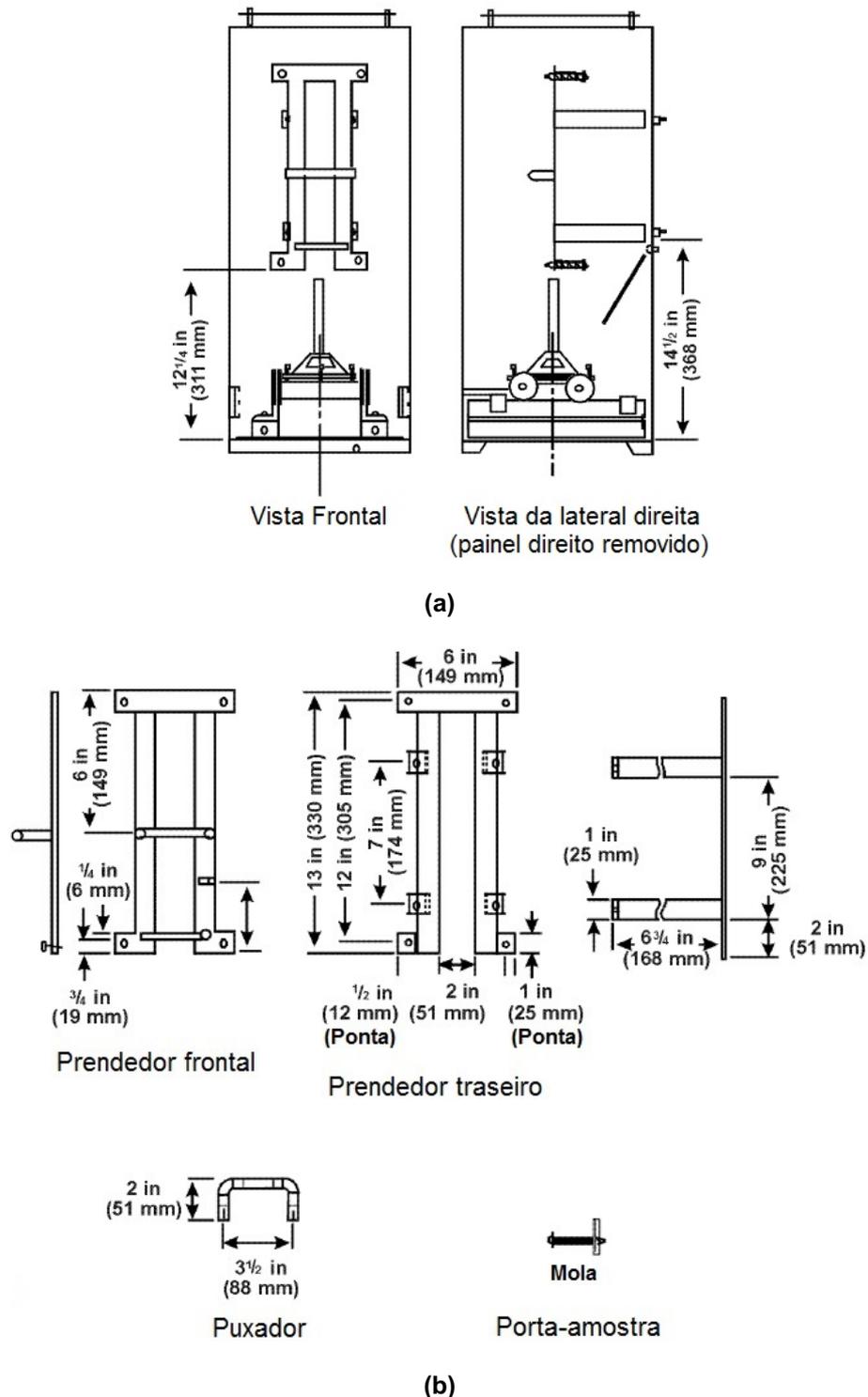


(b)

Fonte: Autoria própria e adaptado de United States (2000).

O porta-amostra resistente à corrosão (UNITED STATES, 2000) para o gabinete do ensaio de inflamabilidade vertical foi localizado e construído conforme a Figura 34.

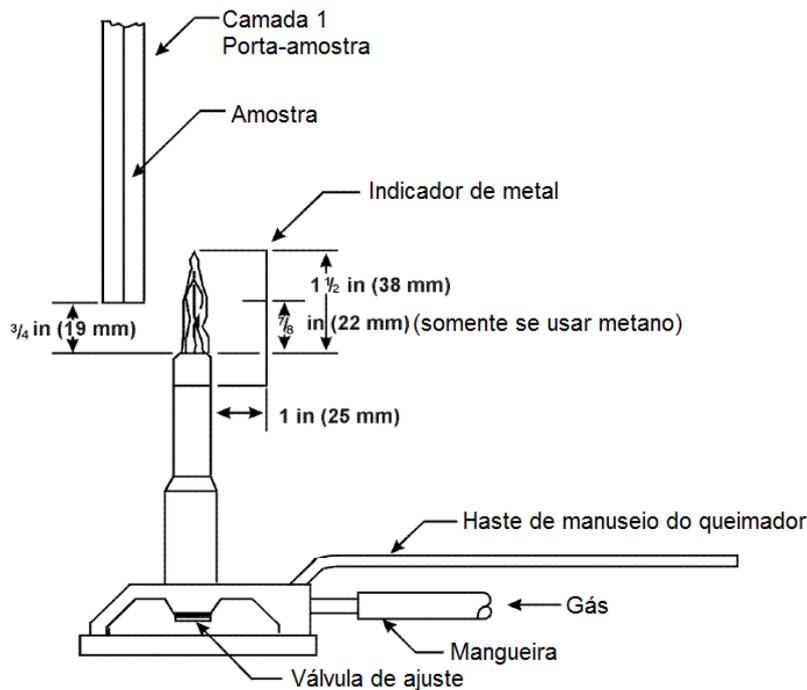
Figura 34 – (a) Localização do porta-amostra do gabinete e (b) dimensões utilizadas para construir o porta-amostra do gabinete



Fonte: Adaptado de United States (2000).

O queimador do tipo bico de Bunsen, com diâmetro interno do tubo de 10 mm, foi posicionado sobre uma chapa de aço inoxidável com espessura de 1 mm (UNITED STATES, 2000). A distância da chama até a amostra e a altura da chama ficaram de acordo com a Figura 35.

**Figura 35 - Distância e altura de chama**



Fonte: Adaptado de United States (2000).

A haste de manuseio é necessária para que o queimador seja movido para a posição de ensaio e depois afastá-lo da mesma com a porta do gabinete fechada. Antes de começar o ensaio, o ajuste da altura da chama e a verificação da temperatura da mesma foram feitos a uma distância mínima de 76 mm da amostra. A válvula de ajuste do queimador controla o fluxo de gás e, conseqüentemente, a altura da chama, mensurada no indicador de metal das Figuras 35 e 36 (UNITED STATES, 2000).

O centro da chama deve ter uma temperatura mínima de 843 °C (UNITED STATES, 2000), e foi mensurada com um termômetro industrial digital Tigervivi Adroit TM-902C tipo K, com range de -50 °C até 1300 °C e resolução de 1 °C, equipado com um termopar do tipo K com temperatura de operação de 0 °C até 1300 °C.

O gabinete de inflamabilidade foi posicionado em um local, com exaustão para a fumaça decorrente dos ensaios de inflamabilidade, no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas da UTFPR (UNITED STATES, 2000).

Figura 36 - Amostra no porta-amostra do gabinete durante regulagem da altura da chama



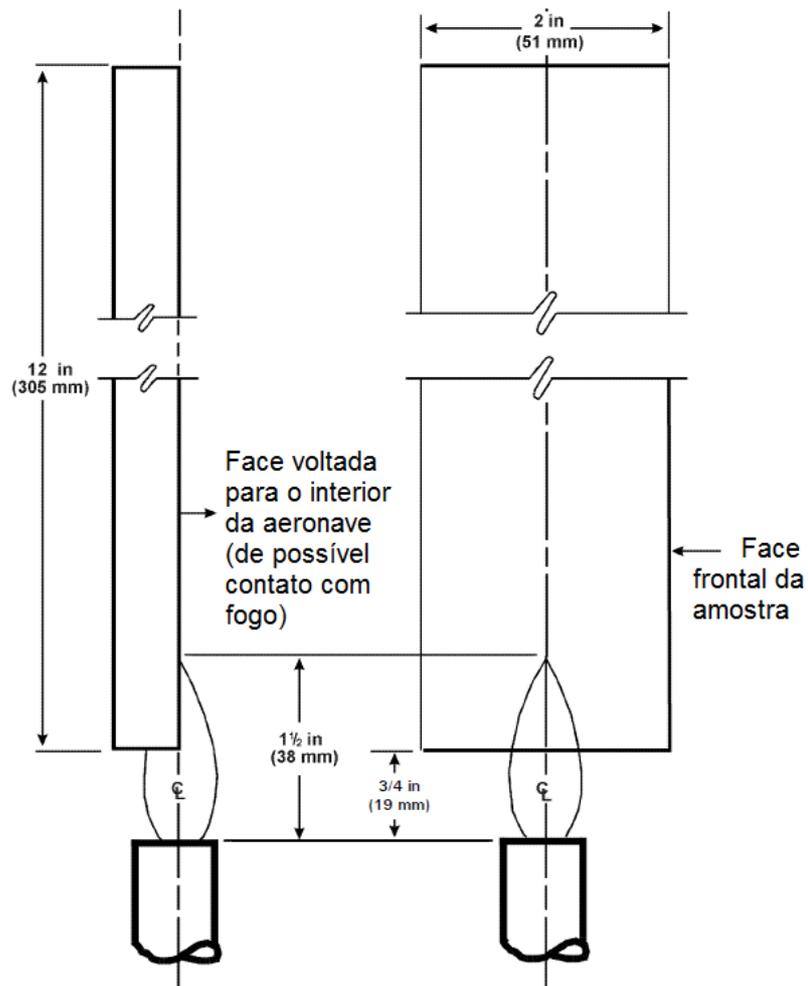
Fonte: Autoria própria.

Foram ensaiados 3 corpos de prova de cada tipo de amostra, com medidas retangulares de 75 mm de largura, 305 mm de comprimento e 5 mm de espessura. A espessura de aproximadamente 5 mm foi escolhida para poder comparar com dados de outros compósitos pesquisados pelo mesmo tipo de análise.

As amostras foram condicionadas em estufa na temperatura de 50 °C e 50±5% de umidade relativa por pelo menos 24 horas antes do ensaio, e só foram retiradas no momento do ensaio (UNITED STATES, 2000).

O queimador foi posicionado conforme posição de chama indicada na Figura 37, e imediatamente foi disparado o cronômetro com resolução de 0,1 segundos.

Figura 37 - Posição da chama em relação à amostra



Fonte: Adaptado de United States (2000).

Foi aplicada a chama por 60 segundos na amostra, e então a chama foi afastada no mínimo a 76 mm de distância da amostra, mantendo a porta do gabinete fechada (UNITED STATES, 2000).

Após as chamas cessarem, a amostra foi retirada do porta amostras e limpada da fuligem ou manchas, com um pano macio, seco, ou umedecido com um solvente moderado (como álcool metílico, etílico ou isopropílico), que não dissolveu ou atacou o material da amostra, para então determinar o comprimento de queima (UNITED STATES, 2000).

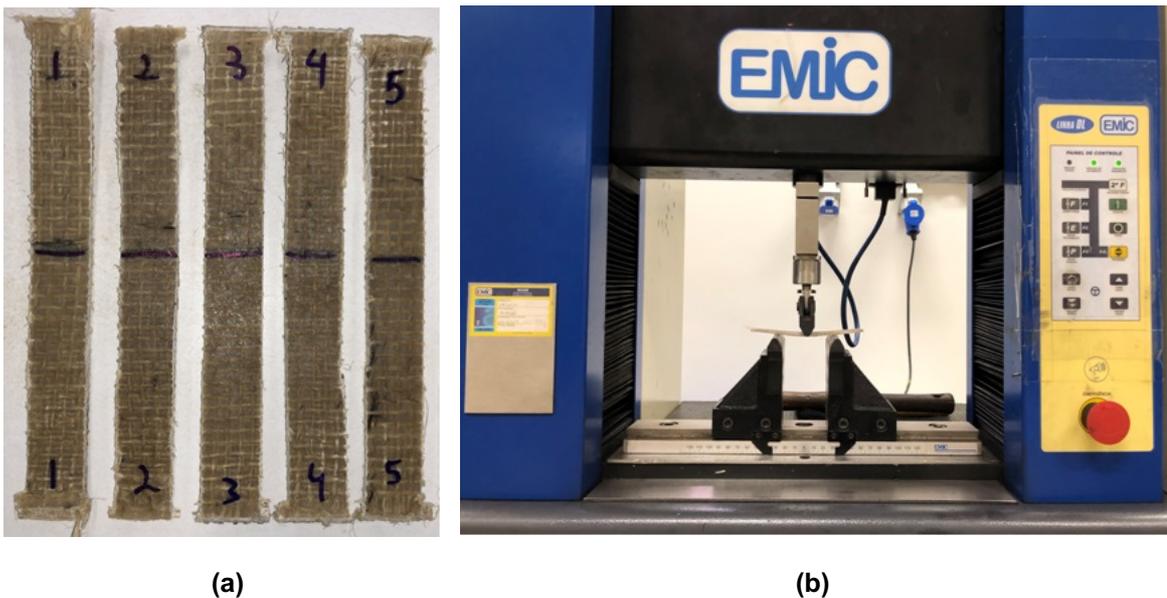
Para cumprir os requisitos de materiais para interiores de aeronaves, mais especificadamente na cabine de pilotagem de aeronaves, e obter a certificação aeronáutica de acordo com os ensaios de inflamabilidade verticais, a média dos 3 corpos de prova não deve exceder em: 15 segundos de tempo de chama

autossustentada na amostra após retirada do queimador; 3 segundos de tempo de gotejamento em chamas após retirada do queimador; e 152 mm de comprimento de queimada a amostra (UNITED STATES, 2000).

### 3.2.2 Propriedades mecânicas por flexão

A norma utilizada para os ensaios foi a ASTM D 790-17. As amostras foram ensaiadas por flexão em três pontos no equipamento de ensaios universal EMIC DL-10000 do laboratório de materiais da UTFPR - Campus Curitiba, utilizando uma célula de carga de 500 kgf com taxa de deslocamento calculada conforme norma para cada tipo de amostra. Os resultados das propriedades mecânicas de tensão máxima à flexão ( $\sigma_f$ ) e módulo de elasticidade em flexão ( $E_f$ ) foram a média aritmética dos ensaios de pelo menos 5 corpos de prova de cada tipo de amostra, sem condicionamento de temperatura e umidade. Foram calculados os respectivos desvios padrão ( $S$ ). A Figura 38 (a) mostra 5 corpos de provas da amostra de compósito de PU e tecido de juta com 40% em massa de ATH para ensaio de flexão, e a Figura 38 (b) mostra um corpo de prova sendo ensaiado. Todas as amostras de compósito para ensaio de flexão foram confeccionadas com 6 camadas de tecido de juta.

Figura 38 - (a) Corpos de prova de ensaio de flexão e (b) corpo de prova sendo ensaiado

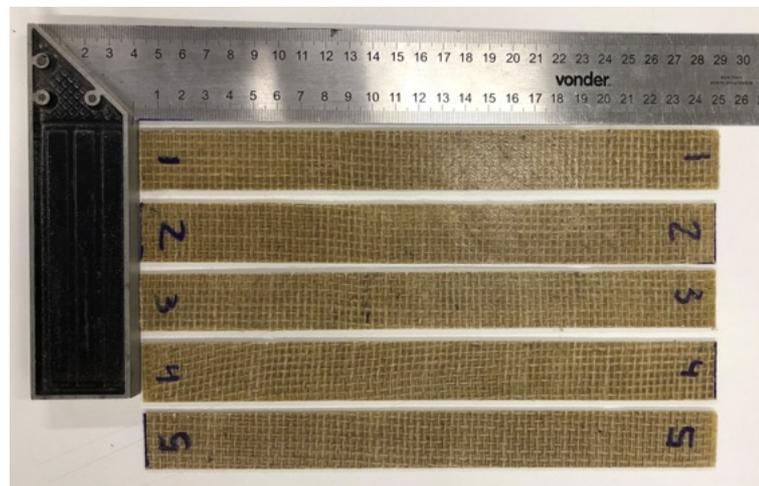


Fonte: Autoria própria.

### 3.2.3 Propriedades mecânicas por tração

A norma utilizada para os ensaios foi a ASTM D3039/D3039M-17. Os compósitos foram confeccionados com número de camadas de tecido de fibras de juta, para que os corpos de prova fossem com aproximadamente 2,5 mm de espessura, de acordo com a geometria recomendada para corpos de prova, para orientação da fibra *balanced and symmetric* da tabela 2 da norma ASTM D3039/D3039M-17. A Figura 39 mostra 5 corpos de provas da amostra de compósito de PU e tecido de juta sem ATH para ensaio de tração.

Figura 39 - Corpos de prova de ensaio de tração



Fonte: Autoria própria.

As amostras foram ensaiadas no equipamento de ensaios universal EMIC DL-10000 do laboratório de materiais da UTFPR - Campus Curitiba, por meio da utilização de uma célula de carga de 500 kgf com taxa de deslocamento de 2 mm/min. Os dados de tensão de ruptura ( $\sigma_i$ ), que foi considerada como a média das tensões máximas suportadas por pelo menos 5 corpos de prova de cada amostra, e de módulo de elasticidade ( $E_i$ ), foram obtidos dos dados de deslocamento e força mensurados pelo sistema de ensaios da EMIC, e gerados os gráficos de tensão *versus* deformação. A distância entre as garras foi estabelecida em 210 mm, delimitada por linhas vermelhas feitas nas amostras. Foram calculados os desvios padrão ( $S$ ) e a porcentagem de alongamento médio ( $\Delta L$ ) da região entre garras dos corpos de prova até a ruptura. A Figura 40 mostra um corpo de prova sendo ensaiado. Todos os corpos de prova para ensaio de tração foram cortados nas dimensões aproximadas de 250 mm de

comprimento x 25 mm de largura, e confeccionados com pelo menos 4 camadas de tecido de juta.

**Figura 40 - Corpo de prova sendo ensaiado**



Fonte: Autoria própria.

Para evitar escorregamento dos corpos de prova, tiras dobradas de lixa com granulometria 100 foram inseridas entre as faces da amostra e as garras, com o lado dos grãos voltado para a amostra, para fornecer aderência antiderrapante sem danificar a superfície do espécime.

#### **3.2.4 Análise da fratura por microscopia eletrônica de varredura**

Foi utilizado o equipamento Carl Zeiss/EVO MA15 do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR-Campus Curitiba, para analisar a microestrutura na região da fratura das amostras ensaiadas em flexão e tração, por MEV com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O EDS foi utilizado para identificar as partículas de ATH presentes nas amostras, através de seu espectro característico.

### 3.2.5 TGA/DTG com linha de transferência para FT-IR

Foram utilizados os equipamentos de análise termogravimétrica simultânea (TGA/DTG) com linha de transferência de gases PerkinElmer STA 6000, em conjunto com espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier com acessório de refletância atenuada total universal para análise de sólidos e líquidos (UATR) PerkinElmer Spectrum 100S, da UTFPR-Campus Medianeira, para tentar qualificar os componentes químicos desprendidos durante a degradação térmica das amostras de PU/ATH e dos compósitos de PU/juta/ATH. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min., até 700 °C, com atmosfera de nitrogênio. Foram geradas curvas de porcentagem de perda de massa *versus* temperatura (°C) por TGA; curvas da derivada da massa em função da temperatura *versus* temperatura, para verificar a temperatura nas quais ocorreram os eventos de maior perda de massa por DTG; de absorvância por FTIR com unidades arbitrárias *versus* número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) para cada pico de temperatura de DTG, para verificar quais são as moléculas desprendidas durante a degradação térmica das amostras; e de absorvância com unidades arbitrárias *versus* número de onda *versus* temperatura, para verificar a incidência dos gases desprendidos ao longo do aquecimento da amostra.

Foram analisadas amostras de PU pura para ter como base comparativa, e PU com quantidade de ATH que atendeu ao requisito aeronáutico de inflamabilidade, para verificar a ação do retardante de chamas nos gases expelidos na degradação térmica da PU. Foram analisadas amostras de compósito de PU/juta para verificar a influência da juta nos gases expelidos na degradação térmica do compósito, e servir como base comparativa para os compósitos com ATH feitos pelos dois processos de obtenção, que atenderam ao requisito de inflamabilidade vertical.

### 3.2.6 Imagens de aplicação do compósito de PU/juta/ATH

Foram incluídas algumas imagens de modelagem eletrônica para possíveis usos do compósito no interior de aeronaves. O compósito foi fotografado e sua imagem sem acabamento (pintura) foi aplicada no renderizador Lumion 6.0, como material de alguns componentes de cabines de aeronaves. Os modelos eletrônicos das cabines de aeronaves utilizadas foram obtidos da biblioteca 3D Warehouse do modelador SketchUp.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados de obtenção das amostras e dos ensaios para caracterização da PU com e sem ATH, e dos compósitos de PU e tecido de juta com e sem ATH para uso em cabine de pilotagem de aeronaves civis de grande porte.

### 4.1 AMOSTRAS

A seguir são apresentadas as características de preparação e de caracterização das amostras de PU e compósito, sem e com adição de ATH.

#### 4.1.1 Amostras de PU e PU/ATH

A Tabela 8 apresenta as características de preparação e de caracterização das amostras de PU sem e com adição de ATH.

**Tabela 8 - Características de preparação e de caracterização das amostras de PU e PU/ATH**

Amostra	PU (%)	ATH (%)	T (°C)	UR (%)	Esp. (mm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ensaio/Análise
1PU	100	0	24,3	79	3,71 ± 0,57	0,65 ± 0,10	☺
2PU	100	0	21,7	76	4,91 ± 0,47	0,60 ± 0,06	☹, ☹ e ☹
3PU	100	0	24,7	76	8,25 ± 0,38	0,68 ± 0,03	☺
4PUATH30	70	30	24,2	80	6,58 ± 0,16	0,66 ± 0,02	☺
5PUATH32,5	67,5	32,5	21,4	72	5,10 ± 0,38	0,67 ± 0,05	☺
6PUATH35	65	35	23,7	66	4,75 ± 0,25	0,71 ± 0,04	☺
7PUATH40	60	40	21,7	76	2,07 ± 0,17	0,87 ± 0,07	☹, ☹ e ☹
8PUATH40	60	40*	22,4	80	5,10 ± 0,49	0,72 ± 0,07	☺
9PUATH40	60	40	23,1	78	5,13 ± 0,20	0,63 ± 0,03	☺

\* ATH da amostra ficou 24 horas em estufa a 50° C antes de ser misturada à PU

Fonte: Autoria própria.

Cada linha da Tabela 8 denomina 1 amostra, em que: o primeiro numeral indica a numeração sequencial; o conjunto de letras indica a composição, se é composta só por poliuretano – PU, ou poliuretano com alumina tri-hidratada – PUATH; e o último numeral corresponde à porcentagem mássica de ATH na amostra, se houver este aditivo no material. As colunas indicam: as porcentagens mássicas de PU e ATH;

condições climáticas como temperatura (T) e umidade relativa (UR) do laboratório no momento da confecção das amostras; espessura final da amostra (Esp.), com desvio padrão; densidade determinada, com desvio padrão, com base na massa e nas dimensões finais médias; e descrição de cada tipo de ensaio e/ou análise para cada amostra. Os significados dos símbolos na coluna Ensaio/Análise são:  - inflamabilidade;  - flexão;  - MEV; e  - TGA/FTIR. Também foi identificada com um asterisco a única amostra com ATH que foi seca por um período de 24 horas a 50 °C em estufa antes de ser misturada na PU.

As amostras 1PU, 2PU e 3PU, todas com 100% de PU em sua composição, apresentaram densidade entre 0,60 e 0,68 g/cm<sup>3</sup>, que é menor que a densidade de 1,09 g/cm<sup>3</sup> encontrada por Azevedo (2009) em PU semelhante, e da densidade aparente do sistema de 1,20 g/cm<sup>3</sup>, descrita na ficha de características do produto do fabricante (KEHL, [20--?]), para uma proporção de 1g de pré-polímero para 1g de polioliol.

A variação na densidade das amostras pode estar relacionada com a variação de temperatura e umidade relativa do laboratório onde as amostras foram produzidas, que não era climatizado e/ou o polioliol apresentar água em sua composição. Os isocianatos livres do pré-polímero podem ter reagido, além dos grupos hidroxílicos do polioliol, com as moléculas de água do ambiente, da superfície do molde e/ou presentes no polioliol, formando gases aprisionados em bolhas, variando sua densidade. Como o molde era aberto para a atmosfera, após 24 horas de cura para polimerização observou-se que as amostras tinham uma tendência de abaular (Figura 41) com o aumento de temperatura e UR do ambiente, devido à formação de gases entre a superfície de contato do molde e a face inferior das amostras.

**Figura 41 - Amostras de PU abauladas e com bolhas nas seções transversais acima e na face abaixo**



Fonte: Autoria própria.

Conclui-se que, conforme observou Levchik (2004), os isocianatos em reação com a água formam aminas que reagem com mais isocianatos da composição, formando então ureia e CO<sub>2</sub>, que criaram gases aprisionados em bolhas na PU (Figura 41), diminuindo sua densidade.

As amostras numeradas de 4 a 9 na Tabela 8, de PU/ATH, apresentaram densidade entre 0,63 a 0,87 g/cm<sup>3</sup>. Essa variação pode estar relacionada com a densidade de 0,7 g/cm<sup>3</sup> da ATH solta, e pelo aumento da viscosidade observado quando se mistura a ATH ao PU, o que dificulta a absorção da umidade do ar e do molde pela mistura, impossibilitando a reação dos isocianatos livres com as moléculas de água. As amostras de PU/ATH não apresentaram abaulamento, nem formação de gases em bolhas entre a superfície do molde e a face inferior da amostra (Figura 42).

**Figura 42 - Amostras de PU/ATH com poucas bolhas visíveis na seção transversal acima e na face abaixo**



Fonte: Autoria própria.

#### **4.1.2 Amostras de compósitos com e sem ATH**

A Tabela 9 lista e identifica as amostras de compósito de PU derivado de óleo vegetal com tecido de fibras de juta, sem e com adição de ATH. Cada linha da Tabela 9 denomina uma amostra, em que: o primeiro numeral indica a numeração sequencial; o primeiro conjunto de letras indica que é um compósito de PU e tecido de juta – COM; o segundo numeral indica o processo de obtenção utilizado para cada amostra conforme seção 3.1.2: se for número 1, foi utilizado o processo de obtenção 1 do compósito (Figura 29); se for número 2, foi utilizado o processo de obtenção 2 do compósito (Figura 32); o segundo conjunto de letras, se houver, indica que foi adicionada ATH; e o último numeral a porcentagem mássica de ATH na amostra. As colunas indicam respectivamente: as porcentagens mássicas de PU, tecido de juta

(TC) e ATH; condições climáticas como temperatura (T) e umidade relativa (UR) do laboratório no momento da confecção; espessura final da amostra (Esp.) com desvio padrão; número de camadas de tecido de juta empilhadas (NC); densidade calculada, com desvio padrão, com base na massa e dimensões finais médias; e tipo de ensaio e/ou análise para cada amostra. Os significados dos símbolos na coluna Ensaio/Análise são:  - inflamabilidade;  - flexão;  - tração;  - MEV; e  - TGA/FTIR.

**Tabela 9 - Características de preparação e de caracterização das amostras de compósito de PU/juta sem e com adição de ATH**

Amostra	PU (%)	ATH (%)	TC (%)	T (°C)	UR (%)	Esp. (mm)	NC	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ensaio/Análise
1COM1	58	0	42	20,8	68	1,96 ± 0,06	4	1,12 ± 0,03	
2COM1	56	0	44	21,7	73	2,39 ± 0,15	6	1,16 ± 0,07	 e 
3COM1	55	0	45	21,1	64	2,75 ± 0,13	6	1,17 ± 0,05	 e 
4COM1	58	0	42	18,2	76	4,50 ± 0,07	9	1,14 ± 0,02	
5COM1	57	0	43	17	58	5,00 ± 0,10	9	1,12 ± 0,02	
6COM2ATH14	51	14	35	15,2	56	5,00 ± 0,04	9	1,20 ± 0,01	
7COM2ATH16	54	16	30	18,4	64	6,00 ± 0,12	9	1,22 ± 0,02	
8COM2ATH29	49	29	22	18,3	61	5,95 ± 0,09	9	1,33 ± 0,02	
9COM2ATH30	39	30	31	21,9	82	3,70 ± 0,16	6	1,42 ± 0,06	
10COM2ATH30	40	30	35	20,5	61	5,75 ± 0,24	8	1,41 ± 0,06	
11COM1ATH32	38	32	30	22,5	77	3,22 ± 0,03	6	1,41 ± 0,01	
12COM1ATH33	36	33	31	23,3	74	4,29 ± 0,11	9	1,44 ± 0,04	
13COM2ATH34	40	34	26	23,1	78	4,94 ± 0,17	9	1,40 ± 0,05	
14COM2ATH36	37	36	27	22,4	80	4,85 ± 0,15	9	1,54 ± 0,05	
15COM1ATH38	35	38	27	20,1	74	2,31 ± 0,16	4	1,52 ± 0,05	 e 
16COM1ATH38	34	38	28	23,4	76	5,18 ± 0,15	9	1,45 ± 0,04	
17COM1ATH38	33	38	28	22,4	68	3,94 ± 0,11	6	1,61 ± 0,05	 e 
18COM2ATH40	38	40	22	22,9	76	2,56 ± 0,28	4	1,59 ± 0,08	 e 
19COM2ATH40	36	40	24	23,2	78	3,80 ± 0,08	6	1,59 ± 0,07	 e 
20COM2ATH40	40	40	20	20,7	59	3,85 ± 0,08	8	1,43 ± 0,03	
21COM2ATH40	36	40	24	21,4	72	5,00 ± 0,17	9	1,57 ± 0,05	
22COM1ATH41	35	41	24	25,5	66	2,97 ± 0,30	5	1,58 ± 0,06	
23COM1ATH41	32	41	26	23,3	73	4,85 ± 0,21	9	1,47 ± 0,06	
24COM2ATH43	31	43	26	20,6	45	3,75 ± 0,09	8	1,62 ± 0,04	
25COM2ATH48	29	48	23	19,7	56	4,70 ± 0,21	8	1,52 ± 0,07	
26COM1ATH50	29	50	21	23,3	71	4,80 ± 0,12	8	1,52 ± 0,04	
27COM1ATH50	32	50	18	24,3	70	5,55 ± 0,60	8	1,51 ± 0,16	
28COM2ATH59	24	59	17	21,5	68	5,75 ± 0,14	8	1,62 ± 0,04	

Fonte: Autoria própria.

As amostras de 1COM1 a 5COM1 são compósitos de PU/juta, sem a adição de ATH. Com uma média de 57% em massa de PU e 43% em massa de fibras de juta, a densidade variou entre 1,12 e 1,17 g/cm<sup>3</sup>, muito próximo à densidade de 1,31 g/cm<sup>3</sup> calculada por balanço de concentração de massa e volume, por meio da utilização da densidade aparente de 1,20 g/cm<sup>3</sup> informada pelo fabricante da PU, e a densidade de 1,46 g/cm<sup>3</sup> das fibras de juta obtida de Gupta (2015). Essa pequena diferença entre a densidade obtida e a calculada pode estar relacionada à formação de vazios no compósito pela reação do isocianato da PU com água.

As amostras de 6COM2ATH14 a 28COM2ATH59 são compósitos de PU/juta/ATH, obtidas por 2 diferentes processos de obtenção. Observa-se que, com o aumento da quantidade mássica de ATH, a densidade do compósito também aumenta (THIRUMAL, 2010).

A densidade do compósito variou de 1,12 g/cm<sup>3</sup> sem ATH até 1,62 g/cm<sup>3</sup> com 59% em massa de ATH. Com o cálculo pelo balanço mássico utilizando a amostra 21COM1ATH41 com 35%, 40% e 24% em massa respectivamente de PU, ATH e fibras de juta, e segundo a utilização da densidade compactada da ATH, a densidade do compósito seria de 1,30 g/cm<sup>3</sup>. A densidade dada dos constituintes do compósito é a 1 atmosfera (0,101325 MPa) de pressão. A diferença observada pode estar relacionada com a aplicação de 2,5 MPa de pressão por 24 horas, que compacta os materiais constituintes do compósito, aproximando as densidades dos mesmos aos valores de suas massas específicas (THIRUMAL, 2010).

Vera (2012) também observou o aumento na densidade de compósitos, quando se adiciona 30% em massa de ATH em resina fenólica com fibras de algodão, de 1,30 para 1,46 g/cm<sup>3</sup>, ou com fibras de sisal, de 1,37 para 1,51 g/cm<sup>3</sup>, em amostras obtidas com aplicação de 3,6 MPa de pressão.

#### 4.2 RESULTADOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção são apresentados os resultados de caracterização das amostras por inflamabilidade, flexão, tração, MEV e TGA/DTG/FTIR, além da modelagem eletrônica com imagens do compósito.

### 4.2.1 Ensaios de inflamabilidade

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de inflamabilidade para as amostras de PU e compósitos, com e sem adição de ATH.

#### 4.2.1.1 Inflamabilidade de amostras de PU e PU/ATH

Foram feitos ensaios de inflamabilidade da PU para verificar qual quantidade de ATH é suficiente para que a PU atenda ao requisito aeronáutico de inflamabilidade vertical. Os ensaios de propriedades mecânicas foram utilizados para comparar as resistências das amostras de PU/ATH com as de compósitos PU/juta/ATH, e definir qual o melhor material para aplicação aeronáutica.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados dos ensaios de inflamabilidade para a PU e PU/ATH.

**Tabela 10 - Resultados dos ensaios de inflamabilidade para a PU e PU/ATH**

Amostra	PU (%)	ATH (%)	Esp. (mm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Chama (s)	Tempo Gota (s)	Comprimento de queima < 152 (mm)	Δ Peso (g)
1PU	100	0	3,71	0,65	> 30	5	120	-4,0
3PU	100	0	8,25	0,68	> 30	1	85	-2,0
4PUATH30	70	30	6,58	0,66	32	0	85	-2,0
5PUATH32,5	68	32,5	5,10	0,67	> 15	1	85	-3,0
6PUATH35	65	35	4,75	0,71	22	0	79	-2,0
8PUATH40	60	40*	5,10	0,72	> 30	1	115	-4,5
9PUATH40	60	40	5,13	0,63	15	0	85	-1,5

\* ATH da amostra ficou 24 horas em estufa a 50° C antes de ser misturada à PU

Fonte: Autoria própria.

As definições segundo a norma *Aircraft Materials Fire Test Handbook*, das colunas são:

- chama (s): tempo médio em segundos de chama autossustentada na amostra até sua extinção, após a retirada do queimador (Figura 43). O símbolo > acompanhado do tempo médio significa que o tempo de chama foi superior ao indicado na tabela. Sempre que o tempo de chama autossustentada ultrapassou 45 segundos, a chama na amostra foi extinguida manualmente;

**Figura 43 - Tempo de chama no compósito após a retirada do queimador**



Fonte: Autoria própria.

- tempo de gota (s): tempo em segundos até a extinção da chama autossustentada nas gotas, a contar do momento do desprendimento da amostra. Quando não houve gotejamento é indicado 0 s;

- comprimento de queima < 152 (mm): comprimento médio de queima da amostra mensurada após limpeza da mesma, que deve ser menor que 152 milímetros. Os comprimentos de queima são mensurados após a autoextinção da chama, ou após a extinção forçada decorridos 45 segundos de chama autossustentada na amostra;

-  $\Delta$  peso (g): variação de massa em gramas da amostra após ensaio, em comparação com a massa antes do ensaio. A variação de massa não é requisito aeronáutico.

A amostra 9PUATH40 com 40% em massa de ATH, destacada em verde na Tabela 10, foi a única amostra que cumpriu com os requisitos de inflamabilidade. O tempo médio de chama após a retirada do queimador foi de 15 segundos, sem apresentar gotejamento, com comprimento de queima de 85 milímetros e perdendo 1,5 g.

A amostra 8PUATH40, com mesma quantidade em massa de ATH da amostra 9PUATH40, mas utilizando o ATH que ficou 24 horas em estufa a 50 °C antes de ser misturada à PU, não cumpriu os requisitos de inflamabilidade porque não teve a autoextinção da chama em até 15 segundos após a retirada do queimador. Pode ter ocorrido desidratação de parte da ATH proveniente da estufa, diminuindo sua ação retardante de chamas (GALLO, 1998; RIBEIRO, 2013; ROTHON, 2003).

As demais amostras da Tabela 10, sem ATH ou com menores quantidades de ATH em massa, também não cumpriram com o requisito de autoextinção da chama em até 15 segundos após a retirada do queimador. O mecanismo de ação do retardante de chamas ATH ocorre por absorção de calor, para a desidratação com liberação de 36% em massa de água vaporizada diluindo a fase gasosa, e formação da camada protetora de óxido refratário  $Al_2O_3$  na superfície do substrato (GALLO, 1998, SIQUEIRA, 2008). Devido ao seu mecanismo de ação, a quantidade do aditivo na amostra é determinante para a autoextinção da chama. A quantidade necessária de ATH acima de 30% em massa diminui a quantidade de PU na amostra, que é inflamável (FONSECA, 2005; MARQUES, 2016; THIRUMAL, 2010).

Lotto (2017) testou a adição de 10, 20 e 30% em massa de ATH na PU derivada do óleo vegetal da fabricante Kehl, pelas normas ASTM D3801–10 de inflamabilidade vertical e ASTM D635–14 de inflamabilidade horizontal, que têm parâmetros de ensaios diferentes do ensaio de inflamabilidade desta pesquisa. Foi observado que a resistência à inflamabilidade sofre um acréscimo com o aumento da quantidade de ATH, com melhores resultados para a amostra de PU com 30% em massa de ATH. Silva (2018) fez o mesmo estudo com os mesmos materiais, e constatou que misturando no polioliol 30% em massa de ATH em relação à PU não são suficientes para atingir uma classificação na norma ASTM D3801–10, e todas as amostras, classificaram-se como *horizontal burning* pela norma ASTM D635–14. Marques *et al.* (2016) observaram melhoras na retardância de chamas conforme NBR 9178:2015, de placas de isolamento térmico e acústico fabricadas em espuma rígida de PU com resíduo de PET, quando incorporaram 40% em massa de ATH.

Para espuma flexível de PU derivado do petróleo, foi necessária a quantidade de 50 partes de ATH por 100 partes de polioliol para cumprir com os requisitos de resistência de inflamabilidade horizontal da norma FMVSS 302, para materiais utilizados em compartimentos de ocupantes de veículos a motor, que estão listados na *Directiva Europeia 95/28 / EG Anexo IV* (KÖNIG, 2010).

Resultados de ensaios de inflamabilidade pela norma UL 94, que são parecidos com os testes das normas ASTM D3801–10 e ASTM D635–14, para PU termoplástico indicam que, para atingir a classificação V-0 de retardância de chamas, é necessário de 41 a 44% em massa de ATH (LEVCHIK, 2004).

Para uso do terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) com negro de fumo como isolante em cabos elétricos, é necessário adicionar ao menos 58% de ATH em massa para atingir a classificação V-0 da norma UL 94 (CANAUD, 2001).

#### 4.2.1.2 Inflamabilidade de amostras de compósitos com e sem ATH

Na Tabela 11 são apresentados os resultados dos ensaios de inflamabilidade para cada tipo de compósito. As amostras que cumpriram com os requisitos de inflamabilidade foram destacadas em verde.

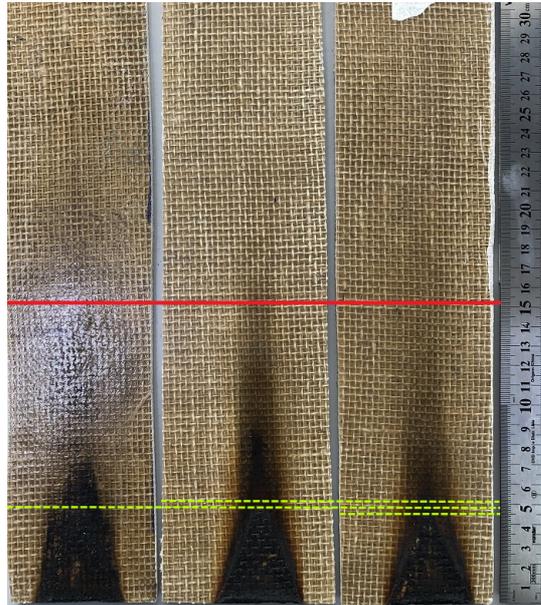
**Tabela 11 - Resultados dos ensaios de inflamabilidade para cada tipo de compósito**

Amostra	ATH (%)	Esp. (mm)	NC	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Chama (s)	Tempo Gota (s)	Comprimento de queima < 152 (mm)	Δ Peso (g)
4COM1	0	4,50	9	1,14	> 30	0	85	-
5COM1	0	5,00	9	1,12	> 30	0	70	-
6COM2ATH14	14	5,00	9	1,20	> 30	0	125	-
7COM2ATH16	16	6,00	9	1,22	> 30	0	70	-
8COM2ATH29	29	5,95	9	1,33	> 30	0	62	-1,5
10COM2ATH30	30	5,75	8	1,41	> 30	0	48	-1,0
12COM1ATH33	33	4,29	9	1,44	> 40	0	53	-1,5
13COM2ATH34	34	4,94	9	1,40	> 30	0	43	-1,0
14COM2ATH36	36	4,85	9	1,54	> 30	0	63	0,0
16COM1ATH38	38	5,18	9	1,45	2,50	0	48	-0,5
20COM2ATH40	40	3,85	8	1,43	> 30	0	70	-2,0
21COM2ATH40	40	5,00	9	1,57	2,50	0	40	-1,0
23COM1ATH41	41	4,85	9	1,47	0,00	0	45	0,0
24COM2ATH43	43	3,75	8	1,63	> 30	0	45	-1,0
25COM2ATH48	48	4,70	8	1,52	0,00	0	33	0,0
26COM1ATH50	50	4,8	8	1,52	0,00	0	25	-1,0
27COM1ATH50	50	5,55	8	1,51	0,00	0	20	0,0
28COM2ATH59	59	5,75	8	1,62	0,00	0	25	0,0

Fonte: Autoria própria.

A amostra de compósito 16COM1ATH38, confeccionada pelo processo de obtenção 1, com 38% em massa de ATH, 9 camadas de tecido de juta e espessura de 5,18 mm, foi a amostra com menor quantidade em massa de ATH, que cumpriu com os requisitos aeronáuticos de inflamabilidade vertical. O tempo médio de chama foi de 2,5 segundos, sem gotejamento, com comprimento médio de queima de 48 mm conforme Figura 44, e perda de 0,5 grama de massa.

**Figura 44 - Mensuração dos comprimentos de queima de 3 CPs indicados pelas linhas verdes, com limite máximo aceitável por requisito delineado pela linha vermelha**



Fonte: Autoria própria.

As outras amostras obtidas pelo processo de obtenção 1 que cumpriram com os requisitos de inflamabilidade foram 23COM1ATH41, 26COM1ATH50 e 27COM1ATH50, todas com porcentagens em massa de ATH maiores que a amostra 16COM1ATH38.

Norzali, Badri e Nuawi (2011) verificaram que com o aumento da porcentagem em massa de ATH em relação à resina, houve um aumento na resistência à inflamabilidade de compósitos híbridos de PU derivado do óleo de palma com fibras do cacho de frutas da palma.

A amostra 16COM1ATH38 tem 3% a menos ATH em massa, e espessura 6,4% maior que a amostra 23COM1ATH41, mas ambas apresentaram comprimentos de queima próximos.

A amostra produzida pelo processo de obtenção 2 com menor quantidade de ATH em massa que cumpriu com os requisitos aeronáuticos de inflamabilidade vertical foi a 21COM2ATH40, com 40% em massa de ATH, 9 camadas de tecido de juta e espessura de 5 mm. Seu tempo médio de chama foi de 2,5 segundos, sendo que não apresentou gotejamento, com comprimento médio de queima de 40 mm, e perda média de 1 grama de massa.

A amostra 20COM2ATH40, com mesma quantidade de ATH em massa, e mesmo processo de obtenção que a amostra 21COM2ATH40, não cumpriu o requisito

de inflamabilidade. A espessura da amostra 20COM2ATH40 é de 1,15 mm, ou 23% menor do que da amostra 21COM2ATH40.

Com base nos resultados, verifica-se que há influência da espessura do corpo de prova na inflamabilidade das amostras. Com o aumento da espessura, tem-se um aumento na área da amostra em contato com a chama. Então, uma maior quantidade de ATH é aquecida, o que faz com que libere maior quantidade de água, formando uma área superficial maior de camada protetora de óxido refratário na superfície do substrato (GALLO, 1998; SIQUEIRA, 2008). O aumento da espessura de material com mesma densidade é ocasionado pela maior quantidade de material em massa na amostra. A taxa de aquecimento de uma amostra de maior massa/volume é menor do que de uma amostra com menor massa/volume. A norma *Aircraft Materials Fire Test Handbook* determina que a amostra ensaiada em inflamabilidade deve ter a menor espessura utilizada em componente aeronáutico por este ser mais restritivo. Desta forma, a espessura da amostra testada influencia nos resultados dos ensaios.

Para as amostras de compósitos, é necessário 38% em massa de ATH para o processo de obtenção 1, e 40% em massa de ATH para o processo de obtenção 2. Esses resultados foram obtidos para amostras com espessuras mínimas próximas a 5 mm.

Silva (2018) utilizou uma relação de 1g de pré-polímero (componente B-AG201) com 1g de polioliol (componente A-AG201) fornecida pela Kehl, para preparar amostras de PU derivado do óleo vegetal, com tecido de algodão e com quantidades de ATH de até 30% em massa, misturada ao polioliol, antes da mistura com o pré-polímero. Ensaio de inflamabilidade vertical utilizando procedimentos da norma ASTM D3801-10 indicaram que até 30% de ATH em massa na PU não são suficientes para atingir uma classificação de retardância de chamas. Com o aumento da quantidade de ATH de 10%, 20% e até 30%, só houve a redução da velocidade no processo de queima. Todos os materiais foram classificados como *horizontal burning* no ensaio de queima horizontal pela norma ASTM D635-14. A quantidade de 30% em massa de ATH teve pouca eficiência na extinção do fogo.

Marques *et al.* (2018) pesquisaram um compósito de espuma de poliuretano derivado do petróleo com resíduos de tereftalato de polietileno e ATH para isolamento termoacústico em edificações. Com 28% em massa de ATH, o compósito atingiu a classificação V-1 da norma ASTM D3801-10, no teste de combustão vertical da norma UL 94.

Vera (2012) conseguiu êxito no cumprimento dos requisitos aeronáuticos de inflamabilidade vertical com 30% em massa de ATH, em compósitos de 5 mm de espessura utilizando resina fenólica que é derivada do petróleo, com fibras naturais de algodão ou de sisal. Para o mesmo compósito utilizado por Vera (2012), Kiuchi *et al.* (2005) precisaram de 35% de ATH em massa para alcançar a retardância de chamas necessária. Entende-se que o polímero utilizado por Vera (2012) tem menor susceptibilidade a chamas que o PU (BITENCOURT, 2010).

Como a adição de ATH em polímeros provoca mudanças em suas propriedades (SINGH, 2008; THIRUMAL, 2010; VERA, 2012), é necessário verificar quais são as mudanças nas propriedades mecânicas provocadas pela adição de ATH nas amostras.

#### 4.2.2 Propriedades mecânicas por flexão

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios de flexão em três pontos para as amostras de PU e compósitos, sem e com adição de ATH.

##### 4.2.2.1 Propriedades mecânicas de flexão de amostras de PU e PU/ATH

A Tabela 12 apresenta os resultados das amostras de PU, e PU com 40% em massa de ATH. Foram efetuados os ensaios de flexão em três pontos na amostra de PU/ATH que passou pelo requisito de inflamabilidade e na amostra de PU sem ATH para comparação de mudança nas propriedades mecânicas de flexão.

**Tabela 12 - Resultados dos ensaios de flexão em amostras de PU/ATH**

Amostra	PU (%)	ATH (%)	Esp. (mm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_f$ (MPa)	S (MPa)	$E_f$ (GPa)	S (GPa)
2PU	100	0	4,91	0,60	11,45	0,69	0,29	0,03
7PUATH40	60	40	2,07	0,87	16,67	0,65	0,49	0,06

Fonte: Autoria própria.

A amostra 7PUATH40 com 40% em massa de ATH e 60% de PU teve tensão máxima em flexão média de 16,67 MPa e módulo de elasticidade em flexão médio de 0,49 GPa, que são maiores do que da amostra 2PU de PU puro. Esse aumento nas propriedades mecânicas em flexão com a adição de ATH pode estar relacionado ao caráter semirreforçante da ATH (CANAUD, 2001). A resistência à flexão combina

resistência à tração na porção inferior da amostra, e resistência à compressão na porção superior (GARCIA, 2012).

Canaud, Visconte e Nunes (2001) observaram que a adição de ATH em EPDM melhora as propriedades mecânicas em tração. Porém, quando comparadas aos resultados de amostras de EPDM com negro de fumo, que é uma carga reforçante, a resistência à tração em ruptura da amostra com ATH só é maior do que a resistência da goma pura de EPDM (CANAUD, 2001). Marques *et al.* (2016), incorporaram ATH em espuma rígida de PU e testaram-na em compressão. Eles observaram aumento na resistência ao escoamento com a adição de ATH.

Conforme descrito por Rotheron (2003) e Thomas *et al.* (2017), cargas cerâmicas podem reforçar polímeros caso haja interação química ou física entre a matriz e a superfície das partículas, ou pela resistência em compressão devido à rigidez das partículas ser maior do que dos polímeros.

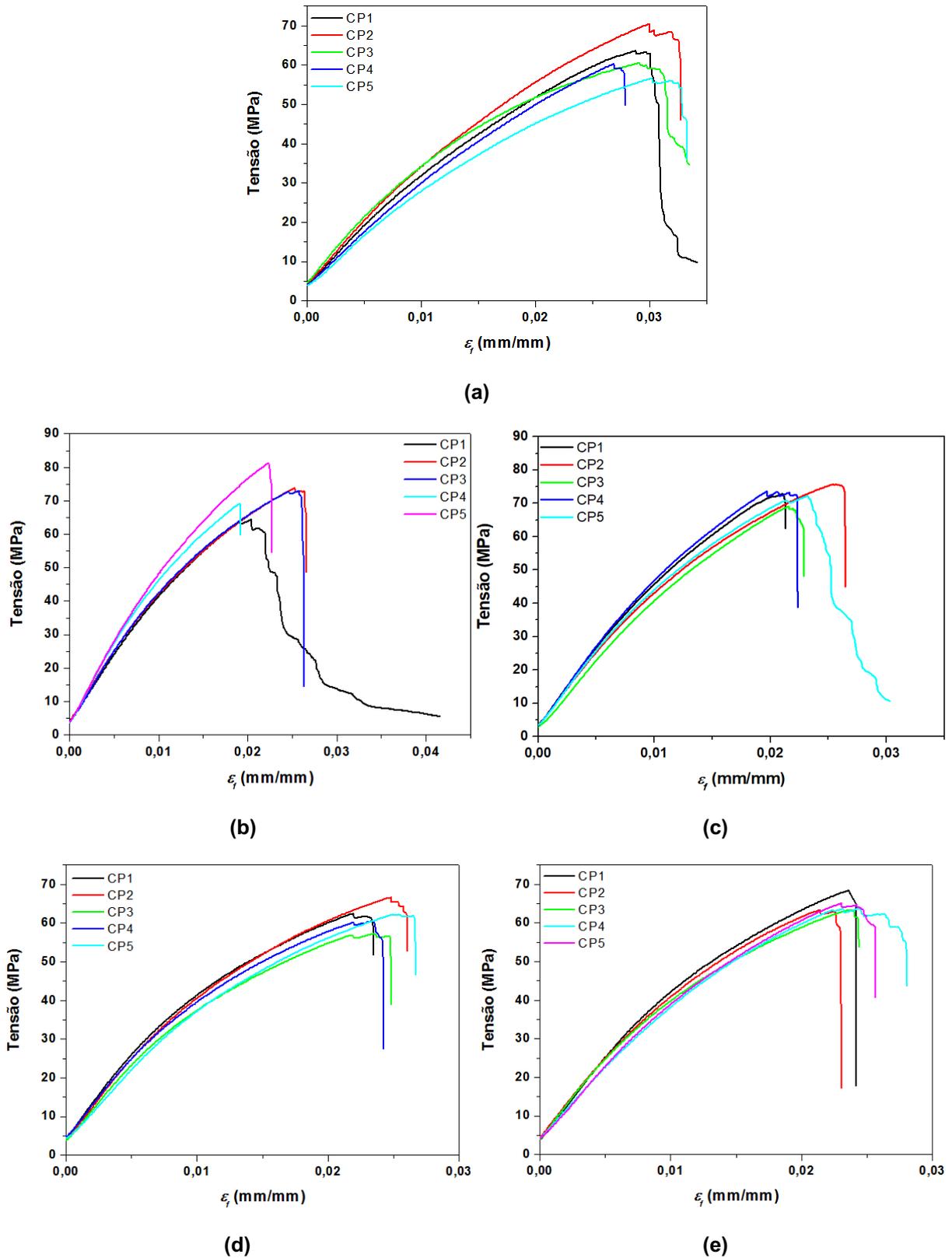
Os resultados obtidos para as amostras 2PU e 7PUATH40 são superiores aos resultados obtidos por Milanese, Cioffi e Voorwald (2012), que obtiveram tensão máxima em flexão de 0,45 MPa para um PU derivado de óleo de mamona utilizando a norma ASTM D790. Em comparação, uma resina epóxi tem resistência à flexão de 10,1 MPa (CARVALHO, 2005).

No entanto, Silva (2018) ensaiou PU derivada de óleo vegetal Kehl AG201 em flexão seguindo a norma ASTM D790-03, o que resultou na verificação de valores de tensão máxima em flexão de 57,90 MPa e módulo de elasticidade em flexão de 1,53 GPa, que são muito superiores ao da amostra 2PU. Com aditivção de até 30% em massa de ATH, misturada ao polioliol, a tensão máxima em flexão diminuiu para 48,73 MPa e o módulo aumentou para 2,26 GPa. Essa diferença nos resultados pode estar relacionada ao processo que Silva (2018) utilizou para cura das amostras de PU e PU com 30% de ATH. O processo de cura foi feito dentro de um vaso de pressão a 0,4 MPa durante 48 horas, com a eliminação da formação de bolhas nas amostras.

#### 4.2.2.2 Propriedades mecânicas de flexão de amostras de compósitos com e sem adição de ATH

As curvas tensão em flexão *versus* deformação nominal ( $\epsilon_f$ ) de 5 corpos de prova (CP) de cada uma das amostras 2COM1, 9COM2ATH30, 11COM1ATH32, 17COM1ATH38 e 19COM2ATH40 são mostradas na Figura 45.

Figura 45 - Tensão máxima em flexão versus deformação nominal das amostras (a) 2COM1; (b) 9COM2ATH30; (c) 11COM1ATH32; (d) 17COM1ATH38 e (e) 19COM2ATH40



Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar, pelas curvas da Figura 45, que as amostras apresentaram fratura do tipo frágil, com tensão máxima em flexão acima de 60 MPa. Comparando-se com os resultados de ensaio de flexão das amostras 2PU e 7PUATH40 sem tecido de juta, percebe-se que o tecido de fibras de juta reforça a PU, assim como exposto por Liu e Dai (2007), Dilfi *et al.* (2018), Monteiro *et al.* (2006) e Cavalcante (2009) para outros polímeros e tipos de fibras.

Como a resistência mecânica à flexão do compósito 2COM1 mostrou-se superior às das amostras de PU ou PU/ATH, foram ensaiadas em flexão as amostras de compósitos com ATH que cumpriram com o requisito de inflamabilidade, conforme Figuras 45 (d) e (e). Também foi ensaiada em flexão uma amostra de cada tipo de processo de obtenção, com menor quantidade de ATH que as amostras 17COM1ATH38 e 19COM2ATH40, para verificar a influência da variação da quantidade em massa de ATH nas propriedades mecânicas de flexão dos compósitos. Foram confeccionadas as amostras de compósitos 11COM1ATH32 com 32% em massa de ATH obtida pelo processo de obtenção 1 e 9COM2ATH30 com 30% em massa de ATH obtida pelo processo de obtenção 2. As quantidades mássicas próximas a 30% de ATH dos compósitos foram escolhidas para comparar as propriedades mecânicas de flexão com as obtidas por Silva (2018), para o compósito de PU derivado de óleo vegetal com fibras de algodão e 30% de ATH, e de Vera (2012), para compósitos de matriz fenólica com fibras naturais e 30% de ATH.

A Tabela 13 apresenta os resultados dos ensaios de flexão das amostras de compósitos de PU com tecido de juta sem ATH e com diferentes quantidades de ATH dos 2 processos de obtenção, da Figura 45.

**Tabela 13 - Resultado dos ensaios de flexão em amostras de compósito**

Amostra	PU (%)	ATH (%)	TC (%)	Esp. (mm)	NC	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_f$ (MPa)	S (MPa)	$E_f$ (GPa)	S (GPa)
2COM1	56	0	44	2,39	6	1,16	61,53	1,88	3,08	0,35
9COM2ATH30	39	30	31	3,70	6	1,42	70,11	4,22	4,07	0,29
11COM1ATH32	38	32	30	3,22	6	1,41	73,57	1,51	4,77	0,20
17COM1ATH38	33	38	28	3,94	6	1,61	61,77	3,37	4,18	0,28
19COM2ATH40	36	40	24	3,80	6	1,59	63,84	0,81	4,10	0,30

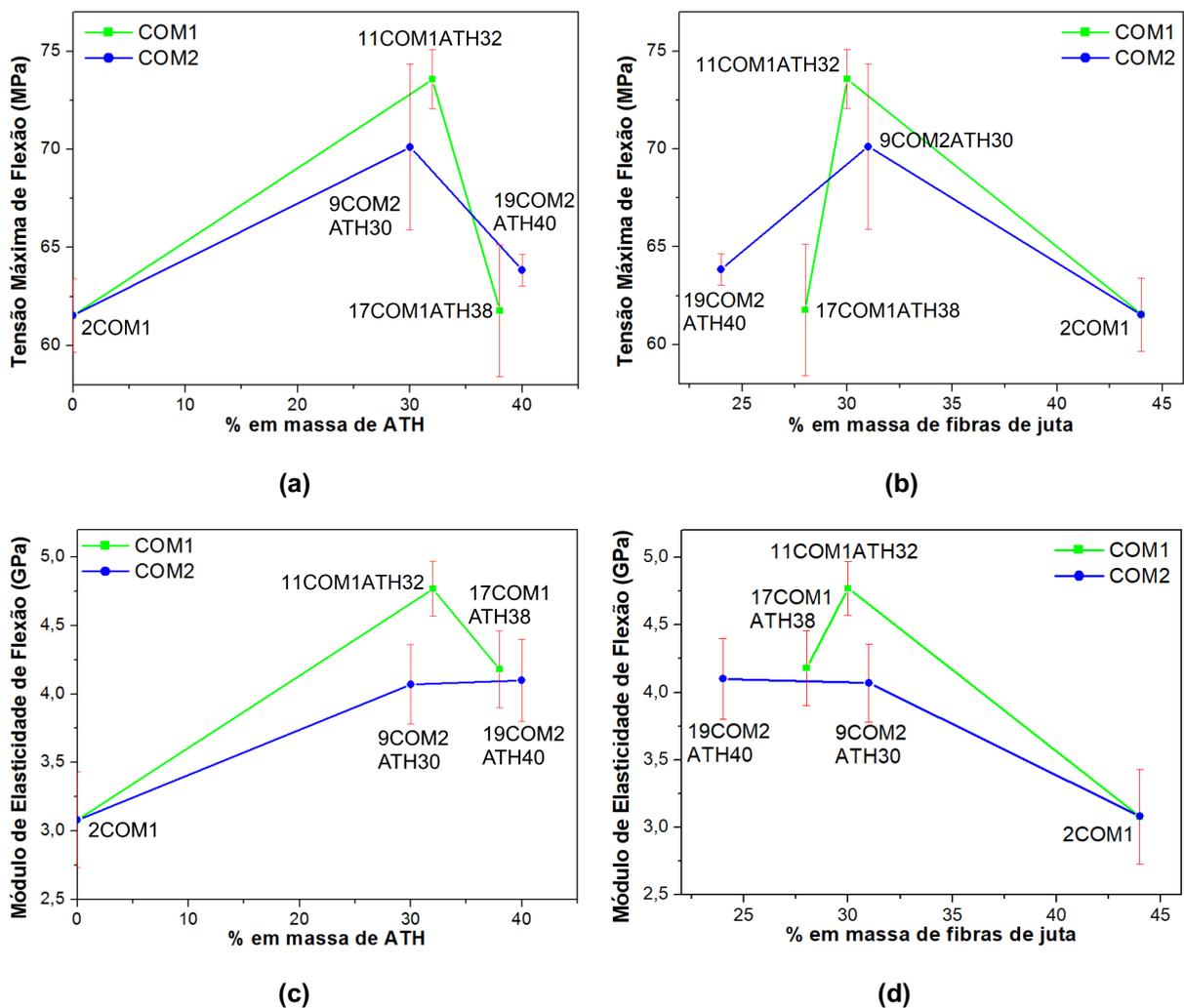
Fonte: Autoria própria.

Os compósitos tiveram suas tensões máximas de flexão aumentadas com 30% e 32% em massa de ATH em relação ao compósito 2COM1 sem ATH, e diminuição

nas tensões com 38 e 40% de ATH, igualando-se ao compósito 2COM. No entanto, os módulos de elasticidade aumentam com adição de ATH.

A Figura 46 mostra a variação na tensão máxima em flexão e no módulo de elasticidade, com desvios padrões em vermelho, com a variação na quantidade mássica de ATH e de fibras de juta nas amostras. As curvas das amostras foram reunidas por tipo de processo de obtenção, em que COM1 e COM2 se referem, respectivamente, aos compósitos obtidos pelo processo de obtenção 1 e pelo processo de obtenção 2, tendo como referência a amostra 2COM1 sem adição de ATH e com 44% em massa de fibras de juta.

**Figura 46 - (a) Tensão máxima em flexão *versus* % em massa de ATH; (b) tensão máxima em flexão *versus* % em massa de tecido de fibras de juta; (c) módulo de elasticidade de flexão *versus* % em massa de ATH e (d) módulo de elasticidade de flexão *versus* % em massa de tecido de fibras de juta**



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que os módulos de elasticidade dos compósitos com aproximadamente 30% em massa de ATH aumentam, e com aproximadamente 40% em massa de ATH diminuem ou permanecem constante. Comportamento semelhante foi observado para a tensão em flexão. Porém, os módulos de elasticidade dos compósitos com ATH são maiores que do compósito 2COM1, conforme indicam os respectivos desvios padrão.

Na Figura 46 (b) é possível verificar os valores máximos de tensão em flexão para a massa de fibra de juta em torno de 30% nas amostras - para os dois processos de obtenção utilizados.

Como o compósito em estudo tem adição de ATH, a grande quantidade necessária do aditivo retardante de chamas substitui parte da PU e do tecido de juta. Analisando a Figura 46, observa-se que os maiores valores de propriedades mecânicas em flexão são atingidos quando as amostras têm quantidades mássicas de seus constituintes igualadas, em torno de 33% cada. O tecido de juta é responsável por distribuir os esforços na amostra e resistir aos esforços de tração. O ATH impede a mobilidade da matriz e resiste aos esforços de compressão (FARZAD, 2013; NORZALI, 2011). Porém, com o aumento na quantidade de ATH, a rigidez da matriz aumenta, e a quantidade de fibras diminui.

A Figura 47 mostra a região da fratura na face inferior de um dos corpos de prova da amostra 19COM2ATH40 ensaiado em flexão.

**Figura 47 - Amostra de compósito rompida no ensaio de flexão com rompimento da camada de tecido de juta inferior sob tração**



Fonte: Autoria própria.

Todas as amostras de compósito apresentaram rompimento na camada inferior de tecido de juta, adjacente aos fios de fibras de juta paralelos à seção transversal do corpo de prova, conforme Figura 47. A face inferior do corpo de prova resiste aos esforços de tração, e com a diminuição da quantidade de fibras de reforço na seção transversal, diminui a resistência do material. As fibras transversais apresentam baixa

resistência aos esforços, criando pontos de concentração de tensão nessa região da amostra. Com isso, inicia o rompimento da amostra por tração na face inferior.

Vasco (2014) obteve 80,3 MPa de tensão máxima em flexão para um compósito de PU derivado do óleo de mamona com tecido de fibras de sisal, e módulo elástico em flexão de 4,3 GPa. São resultados superiores ao de PU/juta da amostra 2COM1.

Rozman, Ahmadhilmilmi e Abubakar (2004) testaram diferentes tratamentos superficiais em fibras naturais de palmeira para produzir compósitos com PU. Foi observado que, com o aumento na quantidade de fibras naturais nos compósitos, independente dos tratamentos utilizados, as tensões máximas em flexão aumentam continuamente para compósitos com 30% a 45% em massa de fibras naturais. O módulo de elasticidade aumentou em torno de 70% com até 40% em massa de fibras naturais, e após diminuiu aproximadamente 15% até a quantidade de 45%.

Silva (2018) conseguiu para PU derivado de óleo vegetal com fibras de algodão resultados de 48,38 MPa de tensão máxima em flexão e 2,07 GPa de módulo elástico para as fibras alinhadas na direção dos apoios da amostra. Esses resultados são inferiores aos da amostra 2COM1. Silva (2018) também obteve aumento nas propriedades mecânicas de flexão quando incorporou 30% em massa de ATH ao compósito de PU derivado de óleo vegetal e fibras de algodão. Porém, os resultados de Silva (2018) foram inferiores, com tensão máxima em flexão de 64,45 MPa, e módulo de elasticidade em flexão de 3,47 GPa, quando comparados aos valores alcançados pelas amostras 9COM2ATH30 e 11COM1ATH32.

Fonseca *et al.* (2005) atribuíram o aumento na tensão máxima à ruptura com adição de ATH, uma vez que há um sistema híbrido fibra/partícula de reforço. Esse aumento na resistência à tensão máxima também é descrito por Thomas *et al.* (2017) quando há compatibilidade, quando o ATH reage com os grupos isocianatos.

Comparando-se os valores das propriedades mecânicas da Tabela 13 do compósito em estudo com as propriedades mecânicas em flexão obtidas por Vera (2012), pode-se afirmar que a tensão máxima em flexão e o módulo de elasticidade em flexão dos compósitos de PU derivado de óleo vegetal com tecido de fibras de juta e ATH são superiores às dos compósitos de resina fenólicas com fibras de algodão ou sisal e ATH, que cumpriram com o requisito aeronáutico de inflamabilidade. Os módulos de elasticidade de flexão do compósito em estudo aumentaram com a adição de ATH, semelhante ao reportado por Vera (2012). Porém, a tensão máxima em flexão não diminuiu, diferente dos resultados para a tensão máxima em flexão de Vera

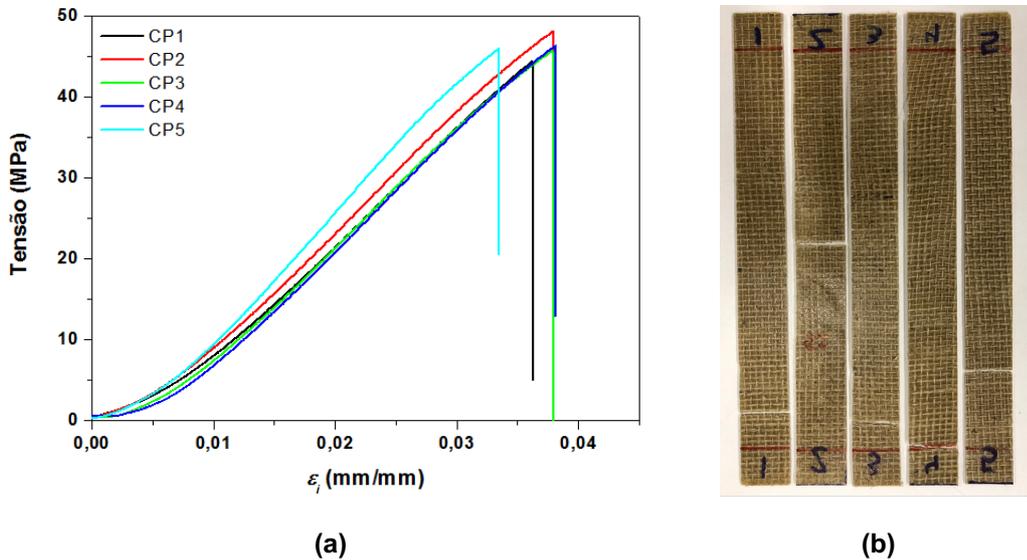
(2012), que diminuíram em aproximadamente 50% com a adição de 30% em massa de ATH em seus compósitos com fibras naturais.

#### 4.2.3 Propriedades mecânicas por tração dos compósitos

Os ensaios de flexão demonstraram que as propriedades mecânicas das amostras com reforço de tecido de juta são superiores aos das amostras de PU ou PU/ATH. Assim, foram ensaiados por tração apenas compósitos sem a adição de ATH para servir como referência, e compósitos com quantidades de ATH que cumpriram com o requisito aeronáutico de inflamabilidade.

As curvas tensão em flexão *versus* deformação nominal ( $\epsilon_i$ ) de 5 corpos de prova (CP) da amostra 1COM1, de compósito de PU derivado de óleo vegetal com 4 camadas de tecido de juta e 1,96 mm de espessura, são mostradas na Figura 48 (a). Os corpos de prova romperam conforme Figura 48 (b).

**Figura 48 - (a) Tensão máxima em tração *versus* deformação nominal da amostra 1COM1 e (b) corpos de prova ensaiados**



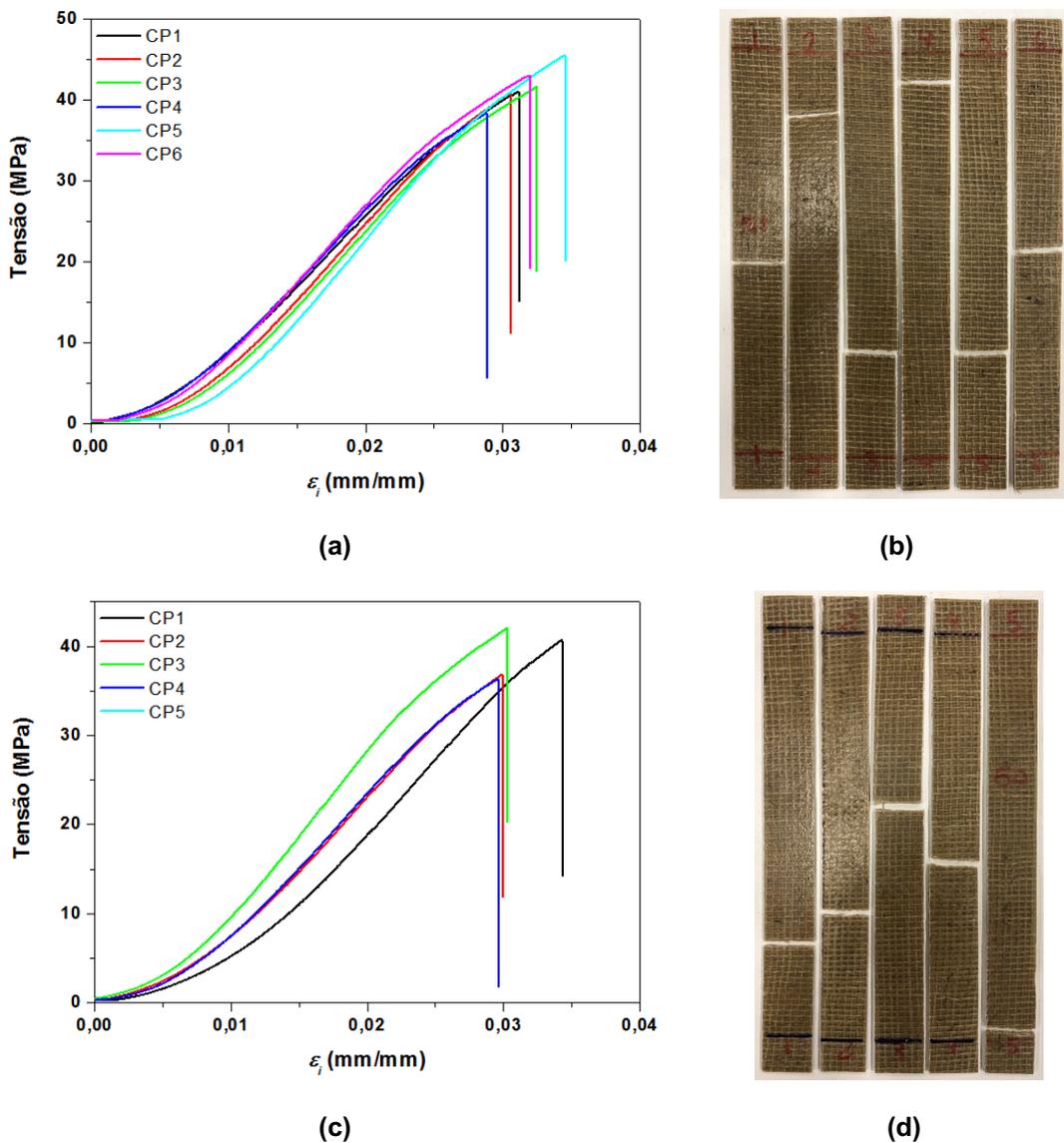
Fonte: Autoria própria.

As curvas mostram que a variação na distribuição dos resultados dos corpos de prova da amostra 1COM1 foi baixa, e que os corpos de prova romperam com fratura frágil.

As curvas tensão em flexão *versus* deformação nominal ( $\epsilon_i$ ) de 6 corpos de prova da amostra 15COM1ATH38 de compósito de PU derivado de óleo vegetal com

4 camadas de tecido de juta e 38% em massa de ATH com 2,31 mm de espessura e obtida pelo processo de obtenção 1 são mostradas na Figura 49 (a); e de de 5 corpos de prova da amostra 18COM2ATH40, de compósito com 4 camadas de tecido de juta e 40% em massa de ATH, com 2,56 mm de espessura e obtida pelo processo de obtenção 2, são mostradas na Figura 49 (c). O rompimento dos corpos de prova foram conforme Figura 49 (b) e Figura 49 (d) respectivamente.

**Figura 49 - (a) Tensão máxima em tração versus deformação nominal e (b) corpos de prova ensaiados da amostra 15COM1ATH38; (c) tensão máxima em tração versus deformação nominal e (d) corpos de prova ensaiados da amostra 18COM2ATH40**



Fonte: Autoria própria.

As curvas mostram que a variação na distribuição dos resultados dos corpos de prova das amostras 15COM1ATH38 e 18COM2ATH40 foram maiores que da

amostra 1COM1. Em relação à amostra 1COM1 sem ATH, a adição de 38% e 40% em massa de ATH pelos processos de obtenção 1 e 2 respectivamente, diminuíram as tensões máximas em tração dos materiais.

O modo de falha dos corpos de prova das amostras 1COM1, 15COM1ATH38 e 18COM2ATH40 foi de fratura frágil, e de acordo com o item 11.9 da norma ASTM D3039/D3039M-17, foram, em sua maioria, de características lateral ou em ângulo, entre as garras e em várias porções dos CPs. Não houve delaminações ou rompimento explosivo. Visualmente, a maioria das falhas ocorreu nas regiões adjacentes aos fios de jutas transversais à aplicação da carga dos CPs, cuja seção transversal continha maior quantidade de PU do que de fibras de juta.

A Figura 50 mostra uma imagem da amostra 1COM1 visualizada contra uma fonte de luz.

**Figura 50 - Amostra 1COM1 visualizada contra uma fonte de luz**



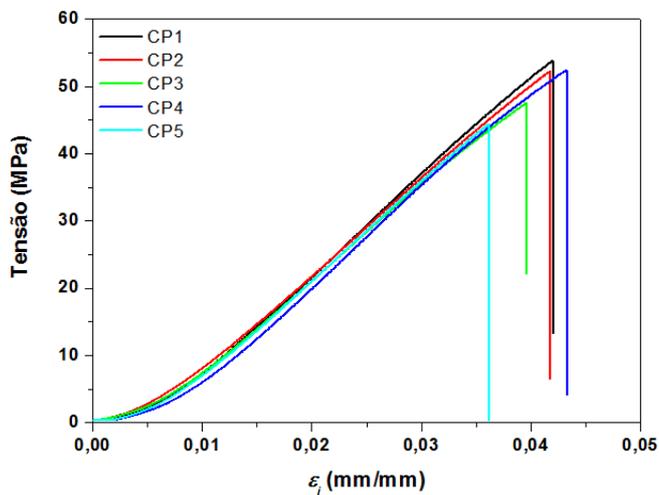
Fonte: Autoria própria.

Observou-se que, com 4 camadas de tecido de juta no compósito sem adição de ATH, muitas regiões da amostra carecem de reforço de fibras de juta. Optou-se, então, por ensaiar por tração a amostra 3COM1 sem ATH com 6 camadas de tecido de juta, para a espessura da mesma ficar próxima de 2,5 mm, e a amostra 22COM1ATH41 de compósito com 41% em massa de ATH, com 5 camadas de tecido de juta, para que a espessura não ficasse muito divergente de 2,5 mm. A quantidade de 41% de ATH foi escolhida objetivando verificar a influência nas propriedades mecânicas de tração provocadas pelo aumento na quantidade de aditivo no compósito

confeccionado pelo processo de obtenção 1, o qual teve melhores resultados nos ensaios de tração.

As curvas tensão em flexão *versus* deformação nominal ( $\epsilon_i$ ) de 5 corpos de prova da amostra 3COM1 com 2,75 mm de espessura são mostradas na Figura 51 (a); e de 6 corpos de prova da amostra 22COM1ATH41 com 5 camadas de tecido de juta e 41% em massa de ATH, com 2,97 mm de espessura e obtida pelo processo de obtenção 1, são mostradas na Figura 51 (c). O rompimento dos corpos de prova foram conforme Figura 51 (b) e Figura 51 (d) respectivamente.

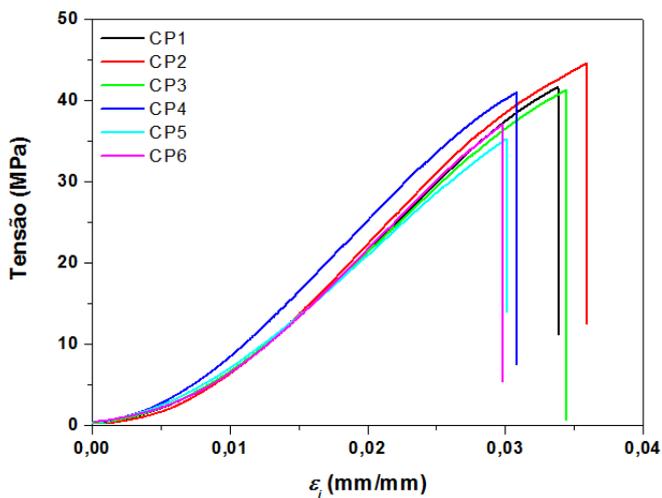
**Figura 51 - (a) Tensão máxima em tração *versus* deformação nominal e (b) corpos de prova ensaiados da amostra 3COM1; (c) tensão máxima em tração *versus* deformação nominal e (d) corpos de prova ensaiados da amostra 22COM1ATH41**



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autoria própria.

As curvas mostram que a variação na distribuição dos resultados dos corpos de prova da amostra 3COM1 foi maior que da amostra 1COM1. Em comparação com a amostra 1COM1 com 4 camadas de tecido, houve aumento na tensão máxima em tração, com o aumento da quantidade de camadas de tecido de fibras de juta no compósito

A variação na distribuição dos resultados dos corpos de prova da amostra 22COM1ATH41 foi maior que da amostra 1COM1. Em relação às amostras 1COM1 e 3COM1 sem ATH, a adição de 41% em massa de ATH pelo processo de obtenção 1 diminuiu a tensão máxima em tração do material.

O modo de falha dos corpos de prova das amostras 3COM1 e 22COM1ATH41 foi de fratura frágil, e de acordo com o item 11.9 da norma ASTM D3039/D3039M-17, foram, em sua maioria, de características lateral, entre as garras e em várias porções dos CPs. Não foi possível, porém, determinar se havia maior quantidade de PU ou de fibras de juta na região da falha, pois as camadas adicionais de tecido de juta preencheram os locais que careciam de fibras de reforço.

A Tabela 14 apresenta os dados dos ensaios de tração reunidos das amostras de compósitos de PU/juta sem ATH e com diferentes quantidades de ATH dos 2 processos de obtenção.

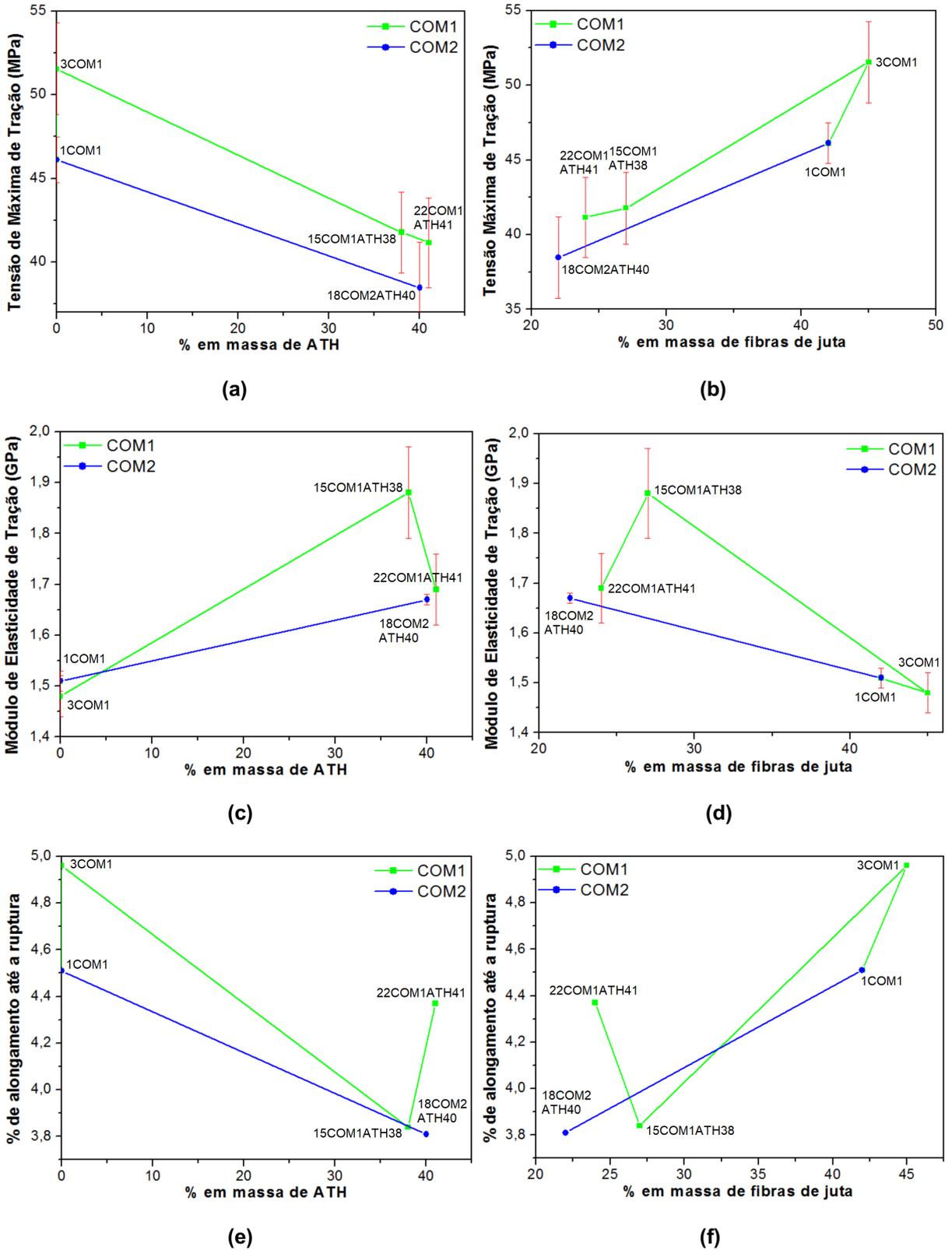
**Tabela 14 - Resultado dos ensaios de tração em amostras de compósito**

Amostra	PU (%)	ATH (%)	TC (%)	Esp. (mm)	NC	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_i$ (MPa)	S (MPa)	$E_i$ (GPa)	S (GPa)	$\Delta L$ (%)
1COM1	58	0	42	1,96	4	1,12	46,12	1,37	1,51	0,02	4,51
3COM1	55	0	45	2,75	6	1,17	51,55	2,73	1,48	0,04	4,96
15COM1ATH38	35	38	27	2,31	4	1,52	41,78	2,41	1,88	0,09	3,84
18COM2ATH40	38	40	22	2,56	4	1,59	38,47	2,73	1,67	0,01	3,81
22COM1ATH41	36	41	24	2,97	5	1,58	41,16	2,68	1,69	0,07	4,37

Fonte: Autoria própria.

Com base nos dados da Tabela 14, foram obtidos os gráficos da Figura 52, em que, COM1 e COM2 se referem respectivamente aos compósitos obtidos pelos processos de obtenção 1 e 2, e as linhas em vermelho representam o desvio padrão de cada valor.

**Figura 52 - Tensão máxima versus (a) % em massa de ATH e (b) % em massa de tecido de fibras de juta; módulo de elasticidade versus (c) % em massa de ATH e (d) % em massa de tecido de fibras de juta; alongamento até a ruptura versus (e) % em massa de ATH e (f) % em massa de tecido de fibras de juta**



Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados da Tabela 14 e das Figuras 52 (a) e (c), com a adição de ATH nas amostras de compósito, há diminuição na tensão máxima e aumento do módulo de elasticidade. As menores propriedades mecânicas de tração dentre os compósitos com adição de ATH foram as da amostra 18COM2ATH40 com 40% em massa de ATH, obtida pelo processo de obtenção 2. Pelos dados desta seção e da Figura 52 (b), o aumento na quantidade de camadas de tecido de juta no compósito 3COM1 em comparação com a amostra 1COM1 aumentou a quantidade de fibras de juta e a resistência à tração.

Na Figura 52 (c) observa-se que o módulo de elasticidade em tração aumenta com a adição de até 38% em massa de ATH nos compósitos. Com adição de ATH, além de 38% em massa, o módulo de elasticidade tende a diminuir. Conforme a Figura 52 (d), com o aumento na quantidade de fibras de juta nos compósitos, o módulo de elasticidade tende a diminuir. O aumento no módulo de elasticidade observado com 27% em massa de fibras de juta na curva COM1 está relacionado com a quantidade de 38% em massa de ATH da amostra 15COM1ATH38.

Pelas Figuras 52 (e) e (f) observa-se que o alongamento das amostras diminui com o aumento da quantidade de ATH, mas aumenta com o acréscimo na quantidade de fibras de juta nas amostras. Verifica-se que todas as propriedades mecânicas de tração analisadas, são inversamente proporcionais quando se analisa a quantidade de ATH e a quantidade de fibras de juta nas amostras. Isto se deve porque adicionando ATH nas amostras, as quantidades de fibras de juta e de PU diminuem proporcionalmente.

A diminuição da resistência de ruptura nos ensaios de tração quando foi adicionada ATH nos compósitos, conforme Tabela 14, demonstrou que não houve interação entre a matriz de PU e a ATH, pois não houve transferência de esforços da matriz para a partícula (RAMAZANI, 2008; ROTHON, 2003). O aumento no módulo de elasticidade com aumento do teor de ATH ocorre porque as partículas de ATH impedem a mobilidade da matriz polimérica (FARZAD, 2013). Com o aumento da quantidade de ATH, o alongamento até a ruptura tende a diminuir abruptamente. Isso acontece pela incompatibilidade entre matriz e enchimento, porque a deformação das partículas é geralmente muito menor que a deformação da matriz polimérica, forçando a matriz a se deformar mais que a deformação total do compósito (HUSSEINSYAH, 2009). Esses resultados indicam que as hidroxilas da ATH não reagiram com o

isocianato da PU antes de reagirem com as hidroxilas do polioli (MARQUES, 2016; RAMOS, 2015; THOMAS, 2017).

Husseinsyah, Ruzaidi e A.G (2009) observaram o aumento na tensão de ruptura e no módulo elástico, e diminuição do alongamento até ruptura em ensaios de tração, quando existe interação interfacial observado por MEV entre a matriz de PP/EPDM e o preenchimento de caulim, ocasionado pelo compatibilizador polipropileno enxertado com anidrido maleico.

Rozman, Ahmadhildi e Abubakar (2004) observaram que, para compósitos de PU com fibras naturais de palmeira, o aumento de 30% de fibras para 45% em massa provoca aumento na tensão máxima e no módulo de elasticidade de tração, com queda no alongamento até a ruptura da amostra. Conforme dados das amostras 1COM1 e 3COM1, com o aumento na quantidade de fibras de juta no compósito em estudo, a tensão máxima de tração também aumentou, mas, diferente do compósito de PU com fibras naturais de palmeira de Rozman, Ahmadhildi e Abubakar (2004), o módulo de elasticidade permaneceu aproximadamente constante e o alongamento até a ruptura aumentou.

Eloy *et al.* (2015) encontraram tensão de ruptura 20% maior para o compósito de PU derivado do óleo de mamona com fibras de algodão alinhadas na direção da carga em comparação ao compósito 3COM1. Como a amostra 3COM1 teve a maioria das falhas próximas aos fios de fibras de juta transversais à direção de aplicação da carga, o resultado de Eloy *et al.* (2015) pode ser atribuído às fibras unidirecionais deste compósito, que geralmente são maiores que as de tecidos bidirecionais (ASM HANDBOOK, 2001; BITENCOURT, 2010; SILVA, 2003; SILVA, 2018; DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK, 2002c).

Neto, Carvalho e Araújo (2007) e Fonseca *et al.* (2005) conseguiram melhorias nas propriedades mecânicas em tração quando adicionaram quantidades abaixo de 10% de retardantes de chamas em compósitos PU/juta. Neste estudo não foram testadas em tração amostras com quantidades entre 0,1 e 38% em massa de ATH.

Silva *et al.* (2017; 2018) constataram diminuição na tensão máxima em tração e aumento do módulo de elasticidade da PU e do compósito de PU/algodão, quando adicionaram 30% em massa de ATH na PU. Esse comportamento foi verificado também nas amostras da Tabela 14 do material em estudo, e por outros pesquisadores para diferentes materiais (FARZAD, 2013; VERA, 2012).

Farzad *et al.* (2013) verificaram que, com o aumento da quantidade em massa de ATH em uma blenda de PP com EPDM, para uso como isolante em cabos elétricos, a tensão máxima e o alongamento até a ruptura diminuem, mas o módulo de elasticidade aumenta. O aumento no módulo de elasticidade com o aumento na quantidade de ATH na blenda se deve à diminuição da mobilidade da matriz polimérica imposta pela pelas partículas de ATH (FARZAD, 2013).

O aumento nos módulos de elasticidade com o aumento da quantidade de aditivos particulados é relatado por outros pesquisadores como Kiuchi *et al.* (2006), Canaud, Visconte e Nunes (2001) e Norzali, Badri e Nuawi (2011), e se deve à rigidez das partículas.

Vera (2012) obteve tensão de ruptura de 29,96 MPa e módulo de elasticidade de 4,96 GPa para o compósito de resina fenólica com fibras dispersas de algodão, e 24,76 MPa de tensão de ruptura e 6,19 GPa de módulo de elasticidade para o compósito de resina fenólica com fibras dispersas de sisal. Os valores encontrados por Vera (2012) para tensão de ruptura são menores que todos os valores alcançados pelo compósito de PU/juta com e sem ATH. Porém, os valores de módulo elástico atingidos por Vera (2012) são maiores.

#### **4.2.4 MEV**

A seguir são apresentados os resultados de MEV e EDS para as amostras de PU e compósitos, com e sem adição de ATH.

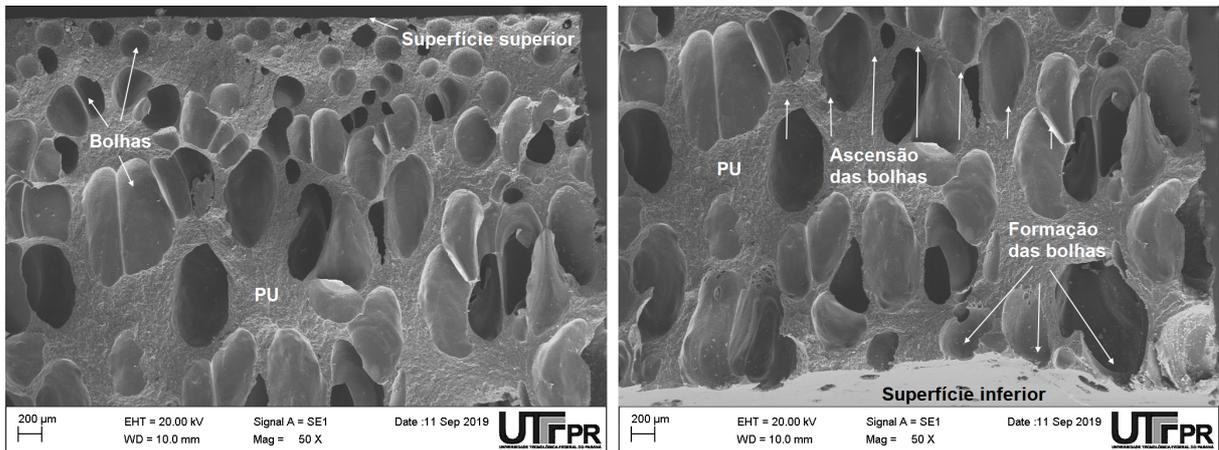
##### **4.2.4.1 MEV de amostras de PU e PU/ATH**

As micrografias de MEV da região da fratura do ensaio de flexão da amostra 2PU, com ampliação de 50 vezes, são da região superior da amostra na Figura 53 (a), que ficou em contato com o ar durante a obtenção da mesma, e em complemento a Figura 53 (b) da região inferior, que ficou em contato com o molde. A micrografia da Figura 53 (c) é da ampliação de 5000 vezes da amostra 2PU.

Pode-se observar, na Figura 53, que a superfície inferior da amostra é mais irregular do que a superfície superior, conforme descrito na seção 4.1. O abaulamento foi ocasionado pela formação de vazios, que são bolhas de gases formadas pela reação dos isocianatos com a água presente no molde, no ar, e/ou no polioliol, e pela

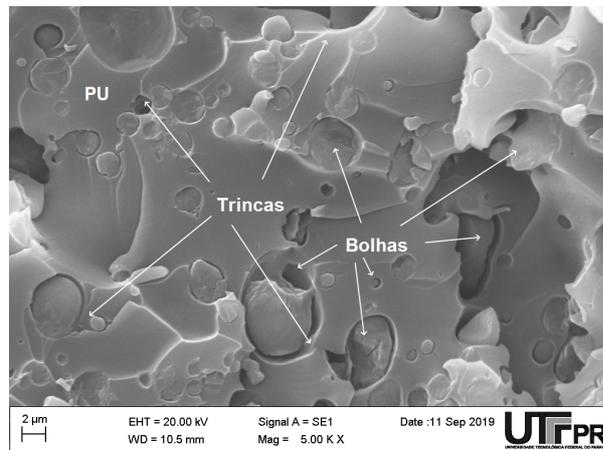
difficuldade dos gases em se dissiparem para o ar antes do aumento de viscosidade do polímero.

**Figura 53 - Micrografias de MEV da amostra 2PU com (a) ampliação de 50 X da região superior da amostra que ficou em contato com o ar durante sua obtenção; (b) ampliação de 50 X da região inferior que ficou em contato com o molde e (c) ampliação de 5000 X**



(a)

(b)



(c)

Fonte: Autoria própria.

As bolhas na amostra 2PU têm tamanhos variados. As bolhas próximas à superfície superior são esféricas, com aproximadamente 200 µm de diâmetro, indicando que a maioria dos gases próximos à superfície se dissipou antes que a PU próxima à superfície atingisse um grau de polimerização, cuja viscosidade do material aumentasse ao ponto de os gases não conseguirem se dissipar. As bolhas no restante da amostra são de formato ovalado, com tamanhos de aproximadamente 500 µm de largura por 1000 µm de altura.

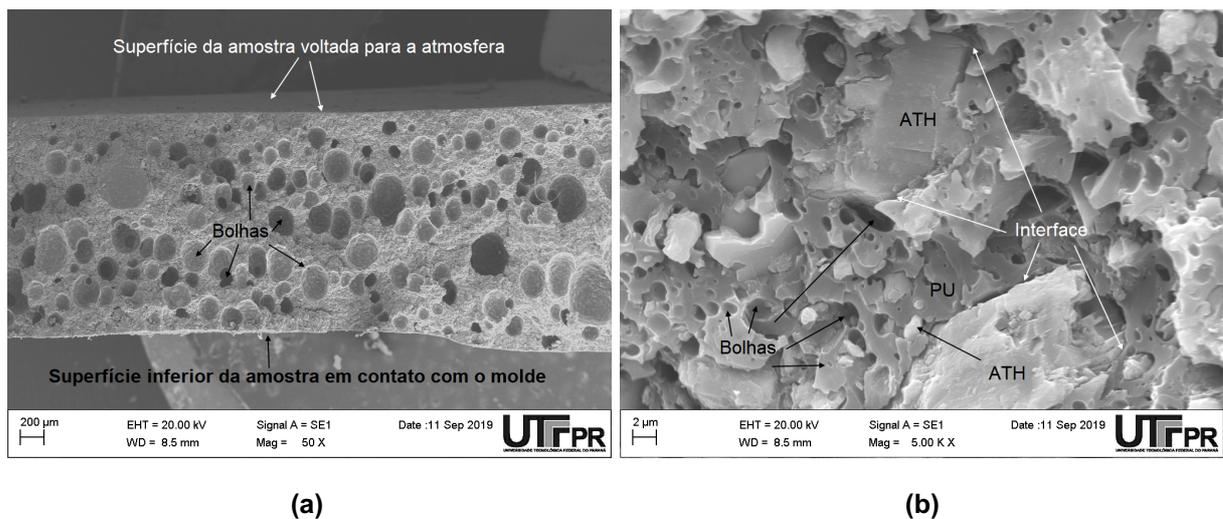
Observa-se na Figura 53 (b) que as bolhas tiveram origem no vão formado entre a superfície do molde e a amostra. Os gases infiltraram-se na amostra, por orifícios formados na superfície inferior da mesma e tiveram ascensão para se dissiparem na atmosfera. Como a viscosidade da amostra aumentou com a polimerização da PU, e possivelmente a superfície superior da amostra teve aumento de viscosidade antes do restante, os gases ficaram aprisionados dentro da amostra e entre esta e o molde.

Com a ampliação de 5000 vezes na micrografia da Figura 53 (c), observam-se poros com diâmetros menores de 1  $\mu\text{m}$  até 10  $\mu\text{m}$  na PU da amostra 2PU.

Não há indícios de que a fratura ocorreu de forma frágil na amostra 2PU, mas se pode observar que nos poros com diâmetros menores de 10  $\mu\text{m}$ , há o desenvolvimento de trincas por pontos de concentração de tensão. Fraturas na PU desenvolvidas por pontos de concentração de tensão foram relatadas por Vasco (2014) em PU com fibras de sisal.

Com a ampliação de 50 vezes na micrografia da Figura 54 (a), observam-se bolhas de tamanhos entre 20 e 500  $\mu\text{m}$  de diâmetro na superfície da fratura do ensaio de flexão da amostra 7PUATH40. Com a ampliação de 5000 vezes da amostra 7PUATH40 na micrografia da Figura 54 (b), foi possível observar que a PU apresentou poros com tamanhos nanométricos em maior quantidade do que a amostra 2PU.

**Figura 54 - Micrografia de MEV da amostra 7PUATH40 com (a) ampliação de 50 X e (b) ampliação de 5000 X**



Fonte: Autoria própria.

O aumento na viscosidade com a adição de 40% em massa de ATH na PU conforme seção 4.1, diminuiu a evolução de bolhas de gases atenuando a formação

de grandes bolhas na amostra por coalescência, assim como o abaulamento, quando comparada à amostra 2PU. Também é possível identificar na Figura 54 (b), partículas de ATH com tamanhos de 20  $\mu\text{m}$  ou menores, e suas interfaces com a PU. O tamanho das partículas de ATH está de acordo com os tamanhos listados nas fichas de informações do produto fornecidas junto com o ATH pela Alcoa; elas foram interpretadas como sendo as áreas contínuas que não apresentaram microbolhas, variando de 1 a 20  $\mu\text{m}$  em tamanho (CHOQUE FERNANDEZ, 2018; FARZAD, 2013).

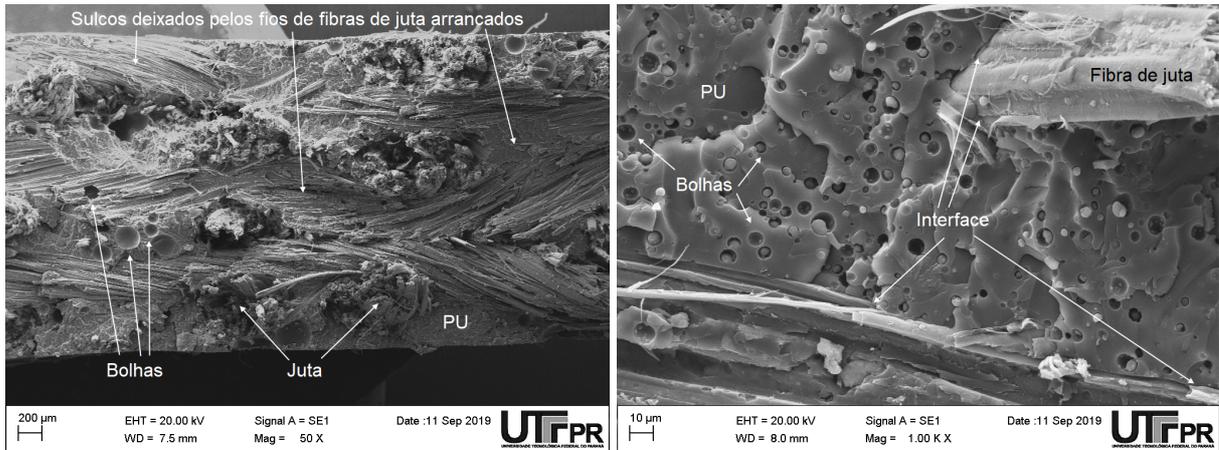
Pode-se observar, na Figura 54 (b), que a PU encapsulou as partículas de ATH, pois não houve interação física e nem química na interface matriz-partícula, com vazios entre a PU e a ATH. A fratura da amostra se desenvolveu em áreas com maior quantidade de bolhas e vazios, indicando que as trincas foram iniciadas em pontos de concentração de tensão provocados pelas partículas de ATH, percorrendo a PU e atravessando as bolhas, conforme observado por Silva (2018), Protzek (2017) e Marinho *et al.* (2013). A descontinuidade provocada pelas partículas de ATH em PU foi evidenciada por Norzali, Badri e Nuawi (2011), em micrografias de MEV.

As amostras sem adição de fibras de juta, e sem aplicação de compressão em sua obtenção, apresentaram bolhas devido ao aprisionamento de gases formados pelo contato do isocianato com água. A adição de ATH na PU deu maior estabilidade dimensional à amostra, diminuindo o abaulamento e o tamanho das bolhas. A formação de gases devido à reação de isocianatos com água é descrita por Levchik (2004). A adição de ATH na PU aumentou a viscosidade, dificultando a dissipação dos gases da amostra e a formação de bolhas maiores por coalescência. Esses gases ficaram aprisionados na amostra em microbolhas ou poros que apareceram em maior quantidade nas amostras com ATH. Silva (2018) também observou aumento de microporosidade na PU com a adição de ATH. Verificou-se que o tamanho maior das bolhas na amostra de 2PU ocasionou a sua baixa densidade, quando comparada com a densidade da amostra 7PUATH40, mesmo aumentando a microporosidade desta com adição de ATH na PU.

#### 4.2.4.2 MEV e EDS de amostras de compósitos com e sem adição de ATH

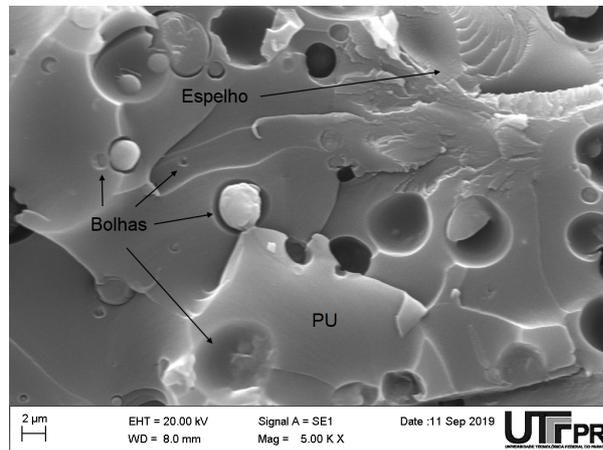
As micrografias de MEV da Figura 55 são da região da fratura do ensaio de tração da amostra 3COM1.

**Figura 55 - Micrografia de MEV da amostra 3COM1 com (a) ampliação de 50 X; (b) ampliação de 1000 X e (c) ampliação de 5000 X**



(a)

(b)



(c)

Fonte: Autoria própria.

Conforme seção 4.2.3, os corpos de prova dos compósitos romperam visivelmente na região adjacente aos fios de juta, com maior quantidade de PU do que de fibras. Na micrografia da Figura 55 (a), da ampliação de 50 vezes da região da fratura por tração da amostra 3COM1, foi possível observar bolhas de diâmetros entre 20 e 300  $\mu\text{m}$ . Todos os fios de fibras de juta transversais à aplicação da carga foram arrancados da PU, sendo observados apenas sulcos deixados por eles. Os fios de juta dispostos na direção de aplicação da carga, normais ao plano de fratura da amostra, romperam de forma frágil na seção da fratura, indicando que não foram arrancados da PU. O rompimento das fibras indica que estas reforçaram a matriz polimérica, conforme apontaram os resultados de ensaios de flexão da seção 4.2.2.

Conforme Silva (2018), o desprendimento das fibras da matriz durante o carregamento é chamado de *pull out*, mas a forma como romperam as fibras indica características de fratura frágil, indicando que houve interação física e/ou química na interface matriz-fibra e/ou que as fibras foram impregnadas pela matriz.

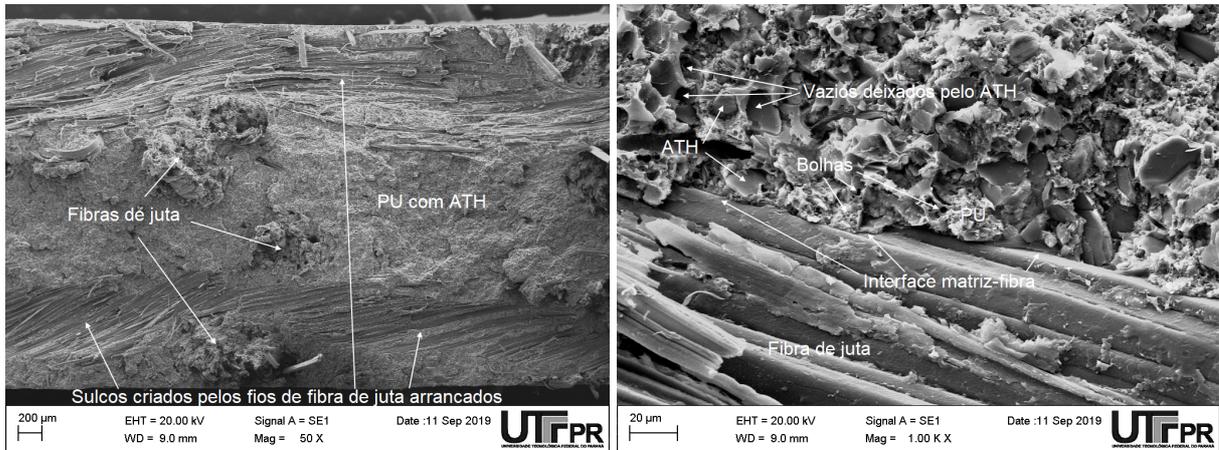
Na micrografia da Figura 55 (b) da ampliação de 1000 vezes da região da fratura da amostra 3COM1, foi possível observar poros na PU com tamanhos que variam entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ . A interface matriz-fibra indica que houve boa adesão entre elas. Conforme Protzek (2017) e Turku (2017), a presença de espaços vazios e fendas entre a matriz e as fibras naturais, e cavidades na matriz por arrancamento de fibras, indica que houve baixa adesão interfacial. Se as fibras foram rompidas com a superfície de fratura se apresentando de forma mais homogênea, e com menor espaçamento entre matriz-fibra, há a indicação de boa interação interfacial, com fibras capazes de reforçar a amostra.

Com a ampliação de 5000 vezes da amostra 3COM1 na micrografia da Figura 55 (c), foram identificadas regiões de espelho presentes na PU, característica de fratura frágil. Conforme Vasco *et al.* (2017) e Protzek (2017), os poros com tamanhos entre 1 e 5  $\mu\text{m}$  agiram como pontos de concentração de tensão de fratura, e a presença de fratura na PU e nas fibras indica a transferência de esforços mecânicos entre as fases.

As micrografias de MEV da Figura 56 são da região da fratura do ensaio de tração da amostra 15COM1ATH38. Não foi possível identificar bolhas na PU com ATH na ampliação de 50 vezes da Figura 56 (a), mas foi possível observar - pelos sulcos criados pelo arrancamento dos fios de juta transversais à aplicação da carga - que a fratura ocorreu na região adjacente a estes, com maior proporção de matriz. Também foi possível verificar que não houve *pull out* das fibras na direção de aplicação dos esforços de tração.

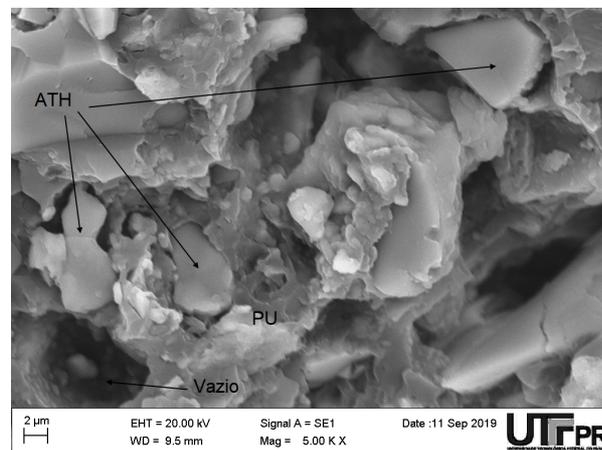
Na Figura 56 (b) pode-se observar vazios na PU devido às partículas de ATH terem sido arrancadas, além das partículas que permaneceram na PU. Verifica-se homogeneidade na distribuição das partículas de ATH na PU. Foi possível notar que as bolhas na PU são menores que 3  $\mu\text{m}$ , e que apesar da interface indicar adesão entre a fibra de juta e a matriz, a fratura com arrancamento total das fibras transversais ao esforço de tração - conforme Figura 56 (a) - indica que a adesão foi fraca, criando pontos de concentração de tensão.

**Figura 56 - Micrografia de MEV da amostra 15COM1ATH38 com (a) ampliação de 50 X; (b) ampliação de 1000 X e (c) ampliação de 5000 X**



(a)

(b)



(c)

Fonte: Autoria própria.

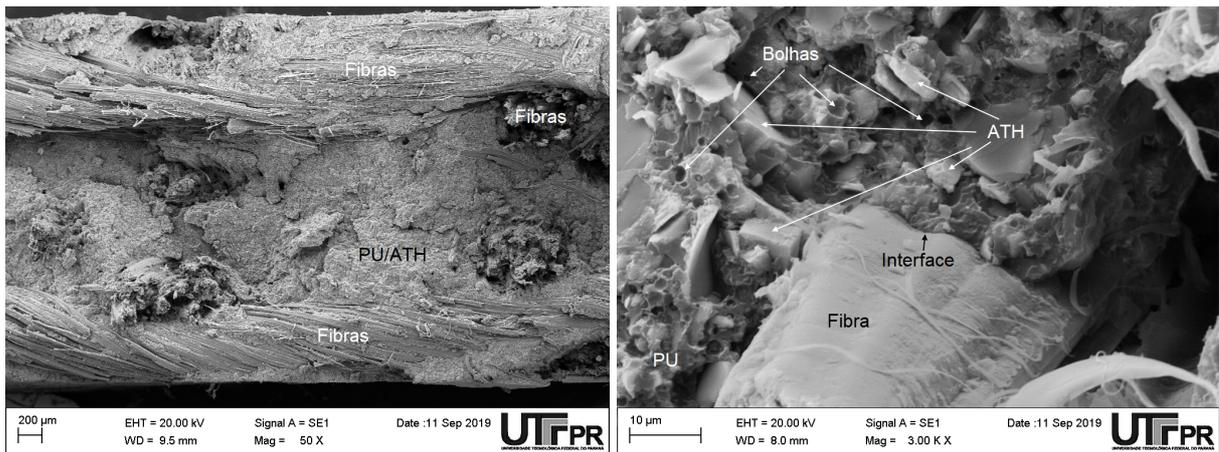
A diminuição da adesão entre matriz e fibra, e o aumento de porosidade na matriz, também foram evidenciadas por Silva (2018) quando foi adicionado ATH na PU, explicando a queda da tensão máxima em tração quando comparada com amostras sem ATH, conforme resultados da seção 4.2.3. Como não há adesão entre as partículas de ATH com a PU e fibras, a área de contato entre a superfície das fibras e a PU diminui devido à presença de partículas na interface, evidenciando as rupturas dos corpos de prova nos ensaios de tração e nas camadas inferiores sob esforços de tração nos ensaios de flexão, devido a pontos de concentração de tensão.

Na ampliação de 5000 vezes da Figura 56 (c) da amostra 15COM1ATH38, a porosidade na PU e as partículas de ATH foram evidenciadas. Na Figura 56 (c) observa-se que a distribuição das partículas de ATH é homogênea pela PU, e a

morfologia da ATH está de acordo com as morfologias da gibbsita, verificadas em imagens de MEV por Choque Fernandez *et al.* (2018) e Farzad *et al.* (2013). Os vazios deixados pelas partículas de ATH arrancadas indicam que não há adesão com a PU. Essa baixa interação de interface entre partículas e matriz também foi observada por Neto, Carvalho e Araújo (2007) em MEV, quando adicionaram bentonita cálcica em compósito de PU derivado do óleo de mamona com tecido de fibras de juta.

Na micrografia de ampliação de 50 vezes da amostra 18COM2ATH40 na Figura 57 (a) também se observou que a fratura de tração ocorreu adjacente aos fios transversais de juta. Para esta amostra, as fibras ficaram presas no lado que foi analisado por MEV. Não houve *pull out*, e não foram observadas bolhas ou vazios na matriz.

**Figura 57 - Micrografia de MEV da amostra 18COM2ATH40 com (a) ampliação de 50 X e (b) ampliação de 3000 X**



(a)

(b)

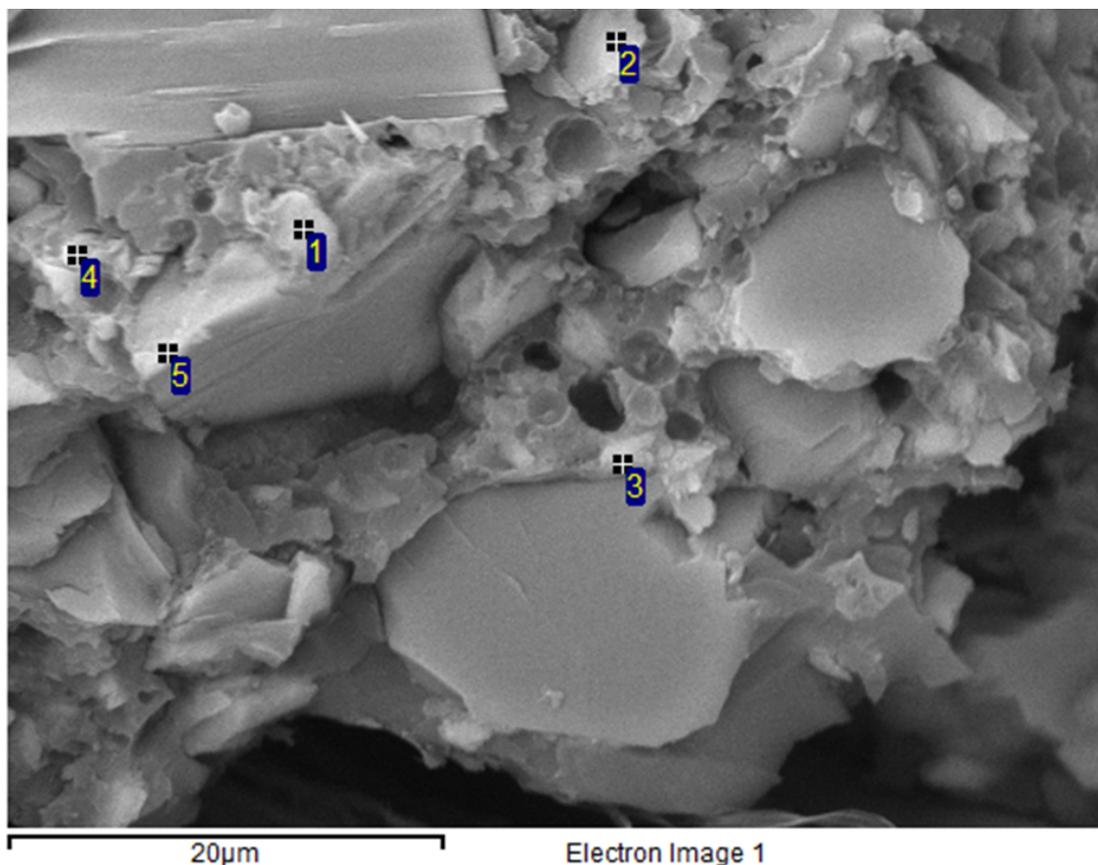
Fonte: Autoria própria.

A interface da Figura 57 (b), da ampliação em 3000 vezes da amostra 18COM2ATH40, indica que houve adesão, ou boa impregnação nas fibras pela matriz, pois a matriz penetrou entre as fibras de juta. A impregnação das fibras pela matriz também foi observada por Silva (2018) e Protzek (2017). Também foi possível identificar na PU partículas de ATH com tamanhos menores que 10  $\mu\text{m}$ , e poros com diâmetros menores que 3  $\mu\text{m}$ .

Na ampliação de 5000 vezes da amostra 18COM2ATH40 por MEV em conjunto com EDS da Figura 58, foi possível identificar espectros característicos de Al nos cinco

pontos analisados, com média de 10,62% de alumínio em sua composição. Os cinco pontos foram analisados por apresentarem morfologias de acordo com a da ATH.

**Figura 58 - Micrografia de MEV com EDS com ampliação de 5000 X da amostra 18COM2ATH40**



Fonte: Autoria própria.

A distribuição de ATH pela PU foi homogênea na amostra 18COM2ATH40, e foram identificados poros com tamanhos menores que 1 µm na PU. As micrografias de MEV não evidenciaram mudanças na microestrutura ocasionadas pelas diferenças entre os processos de obtenção 1 e 2.

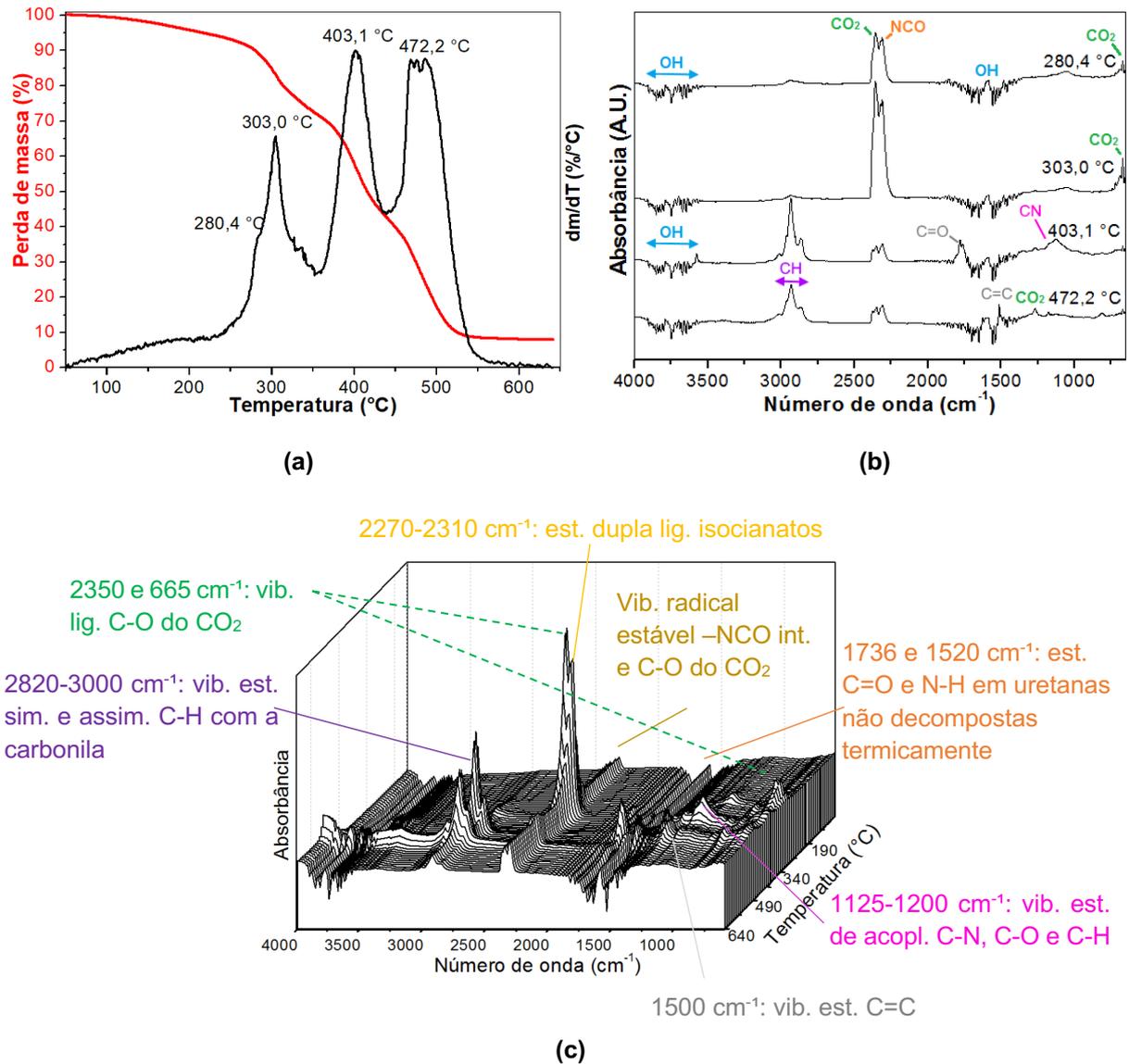
#### 4.2.5 TGA/DTG/FTIR

A seguir são apresentados os resultados de TGA/DTG/FTIR para as amostras de PU e compósitos, com e sem adição de ATH.

## 4.2.5.1 TGA/DTG/FTIR de amostras de PU e PU/ATH

A Figura 59 mostra as curvas de TGA/DTG/FTIR para a amostra 2PU.

**Figura 59 - (a) Curva TGA com curva DTG; (b) espectros de infravermelho para cada pico de perda de massa de DTG e (c) espectros de FTIR de absorvância com unidades arbitrárias versus número de onda versus temperatura da amostra 2PU**



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 59 (a) são mostradas as curvas de porcentagem de perda de massa versus temperatura para TGA em vermelho, e para DTG em preto. Na Figura 59 (b) são mostradas as curvas de FTIR de análise dos gases expelidos na degradação térmica da amostra, de absorvância com unidades arbitrárias (A.U.) versus número de onda (cm<sup>-1</sup>), para cada pico de temperatura de DTG da Figura 59 (a). Na Figura 59

(c) são mostradas as curvas de FTIR, de absorbância com unidades arbitrárias *versus* número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) *versus* temperatura, ao longo do aquecimento da análise de TGA da amostra 2PU.

Pode-se observar na Figura 59 (a) que a PU teve perda de massa inicial em torno de 2% até a temperatura de 100 °C. Segundo Canevarolo (2004), essa perda de massa inicial indica a desidratação da amostra. A perda de massa em torno de 5% entre 100 e 240 °C está relacionada com a decomposição de composto residual da síntese do polioliol, e da presença de gorduras e/ou de outros materiais mais leves (AZEVEDO, 2009), como grupos OH livres e desidratação contínua da PU (JIAO, 2013).

Ao longo de todo o aquecimento da amostra 2PU foram detectadas vibrações de flexão *scissoring* e de estiramentos simétrico e assimétrico da ligação O-H da água, associadas respectivamente aos números de onda 1596, 3652 e 3756  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2005; TROVATI, 2010), estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-O do  $\text{CO}_2$ , relacionados respectivamente aos números de onda 665, 1340 e 2350  $\text{cm}^{-1}$  (JIAO, 2013; MORVOVÁ, 1998; SILVERSTEIN, 2005), e vibrações do radical estável -NCO intermediário com banda na região de 2270  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser formado durante a decomposição do  $\text{CO}_2$  e/ou do CO, quando nitrogênio ativado está presente na mistura (MORVOVÁ, 1998). As bandas em 1736, 1608, 1570 e 1520  $\text{cm}^{-1}$  são características de estiramento nas ligações C=O e N-H em uretanas (JIAO, 2013; TROVATI, 2010). Essas bandas de absorção de baixa intensidade entre 1736 e 1520  $\text{cm}^{-1}$ , indicam que uretanas não decompostas termicamente estão presentes nos gases expelidos pela amostra.

Os outros 83% de perda de massa da amostra 2PU se dão em três etapas entre 240 e 570 °C. A primeira etapa - entre 240 e 350 °C de temperatura - apresentou perda de massa de 22%, com picos em 280,4 e 303 °C, referentes ao rompimento das ligações uretanas (AZEVEDO, 2009; TROVATI, 2010). As bandas no espectro de infravermelho dos gases expelidos entre as temperaturas de 240 e 350 °C mostram que foram detectadas vibrações de estiramento da dupla ligação nos isocianatos na região de 2270-2310  $\text{cm}^{-1}$  (JIAO, 2013; TROVATI, 2010), da ligação C-O do  $\text{CO}_2$  relacionada aos números de onda 665 e 2350  $\text{cm}^{-1}$  (JIAO, 2013; MORVOVÁ, 1998), e o começo da decomposição das ligações éster presentes no polioliol, com bandas na região de 1250-1000  $\text{cm}^{-1}$ , características das ligações C-N, C-O e C-H, e na região

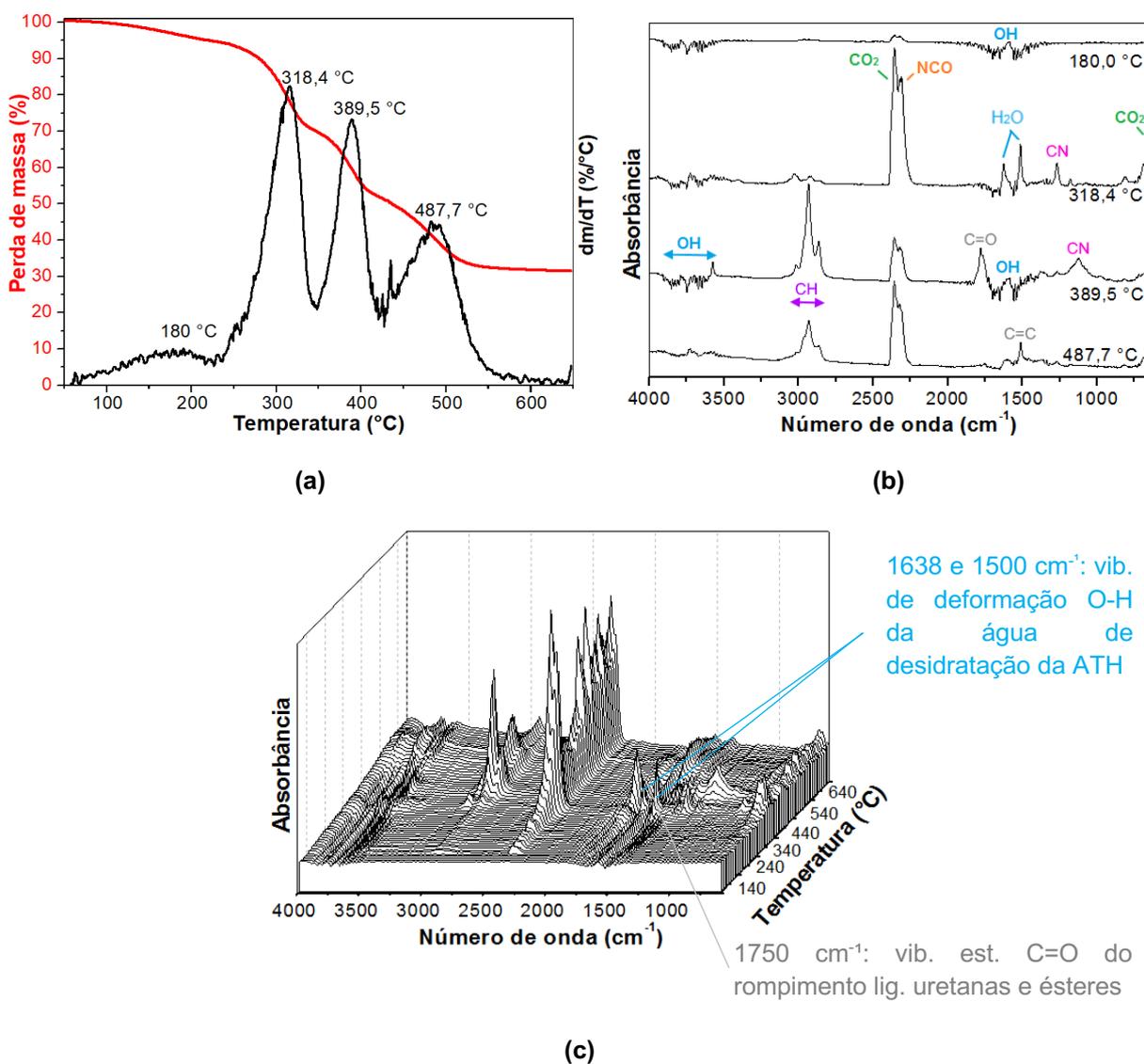
entre 2820 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  que são características dos estiramentos da ligação C-H (AZEVEDO, 2009; SILVERSTEIN, 2005; VASCO, 2014).

A segunda etapa começa em 350 °C e termina em 450 °C, com perda de massa de 26%, com pico em 403,1 °C, que representa a decomposição das ligações ésteres presentes no polioliol (AZEVEDO, 2009; TROVATI, 2010). A banda com número de onda na região de 1125  $\text{cm}^{-1}$  é característica de vibrações de acoplamento das ligações C-N, C-O e C-H (SILVERSTEIN, 2005; VASCO, 2014). As bandas na região entre 2820 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  são características dos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H com a carbonila (AZEVEDO, 2009; SILVERSTEIN, 2005; TROVATI, 2010; VASCO, 2014). Os picos na região de número de onda 1750  $\text{cm}^{-1}$  são característicos de vibrações de estiramento na ligação C=O, resultantes do rompimento das ligações uretanas e/ou ésteres (AZEVEDO, 2009; JIAO, 2013; SILVERSTEIN, 2005; TROVATI, 2010). A absorção do pico do grupo carbonila C=O fica mais intensa com o desaparecimento do pico do isocianato em 2270  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que não há mais radicais estáveis intermediários -NCO nos gases expelidos (BADRI, 2010).

Na última etapa da decomposição térmica da amostra 2PU que inicia em 450°C e termina em 540°C, houve 35% de perda de massa resultante da consecutiva decomposição das ligações ésteres presentes no polioliol (AZEVEDO, 2009; TROVATI, 2010). Foram detectadas as bandas na região entre 3000 e 2820  $\text{cm}^{-1}$ , características dos estiramentos da ligação C-H, o pico em 1500  $\text{cm}^{-1}$  de estiramento da ligação C=C, e em 1250  $\text{cm}^{-1}$  de estiramento assimétrico da ligação C-O de N-CO-O (AZEVEDO, 2009; JIAO, 2013; SILVERSTEIN, 2005; VASCO, 2014). As bandas de absorção próximas a 1514  $\text{cm}^{-1}$  entre 320 e 570°C podem ser causadas pela vibração de flexão da ligação N-H, em amina aromática secundária ou amidas (DUQUESNE, 2000; JIAO, 2013). Pode-se observar na curva de TGA da Figura 59 (a) que sobraram 10% em resíduos carbonáceos.

A Figura 60 mostra as curvas de TGA/DTG/FTIR para a amostra 7PUATH40. Verifica-se na Figura 60 (a) que a adição de 40% em massa de ATH na PU não mudou a quantidade de etapas de decomposição térmica da amostra. Semelhante à amostra 2PU, a amostra 7PUATH40 teve desidratação de aproximadamente 2% em massa até 100 °C, e perda de massa em torno de 4% entre 100 e 270 °C relacionada com a decomposição de composto residual da síntese do polioliol, de gorduras, grupos OH livres e desidratação contínua da PU (AZEVEDO, 2009).

Figura 60 - (a) Curva TGA com curva DTG; (b) espectros de infravermelho para cada pico de perda de massa de DTG e (c) espectros de FTIR de absorvância com unidades arbitrárias versus número de onda versus temperatura da amostra 7PUATH40



Fonte: Autoria própria.

A amostra 7PUATH40 perdeu aproximadamente 23% de massa entre as temperaturas 270 e 340 °C, referentes ao rompimento das ligações uretanas (AZEVEDO, 2009). Esta também é a faixa de taxa máxima de decomposição térmica da ATH, que perde aproximadamente 36% de sua em massa em vapor d'água (GALLO, 1998; ROTHON, 2003; SIQUEIRA, 2008). Conforme Prado *et al.* (2010), Reyes *et al.* (2013), Speitel (2006), Toledo (2018) e Vasudevan *et al.* (2011) a banda em  $1638\text{ cm}^{-1}$  para a temperatura de 318,4 °C da Figura 60 (b) corresponde à água de desidratação da ATH, e o pico na região de  $1500\text{ cm}^{-1}$  também tem origem nas vibrações de deformação da água.

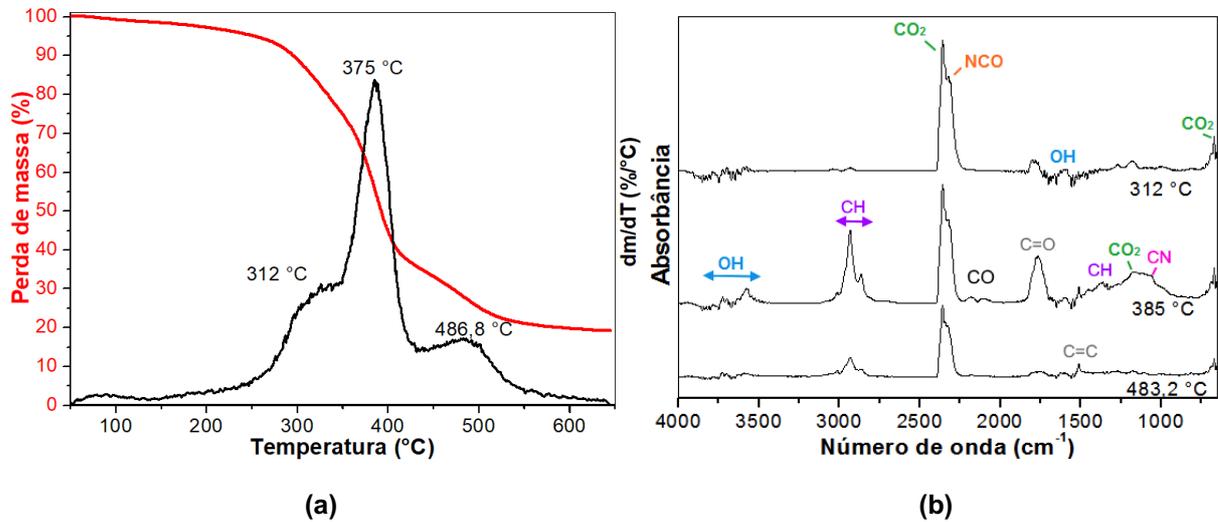
Na etapa de decomposição térmica entre as temperaturas 340 e 420 °C, a amostra 7PUATH40 perdeu aproximadamente 21% de massa, representando a decomposição das ligações ésteres presentes no polioli. Na última etapa de decomposição da amostra 7PUATH40, houve 20% de perda de massa entre 420 e 580 °C. Observa-se, nas Figuras 60 (b) e (c), que houve o final da decomposição das ligações ésteres, conforme números de onda entre 2820 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  da ligação C-H, e em 1500  $\text{cm}^{-1}$  da ligação C=C, mas que também houve rompimento de ligações uretanas, apresentando vibrações dos radicais isocianato na região de 2310  $\text{cm}^{-1}$ , e da ligação C-O em 2350  $\text{cm}^{-1}$  (AZEVEDO, 2009; MORVOVÁ, 1998; SILVERSTEIN, 2005; VASCO, 2014). A decomposição térmica das ligações uretanas pode ter sido postergada, por estar na mesma faixa de desidratação da ATH e formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , concorrendo com esta na absorção de calor. No final restaram 30% de carvão e carga inorgânica constituída principalmente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da ATH (CANEVAROLO, 2004). Considerando que a ATH perde 36% de sua massa em água, essa quantidade representa 14,4% da massa da amostra 7PUATH40. Dessa forma, na etapa entre as temperaturas 270 e 340 °C, somente 8,6% dos 23% de massa perdida podem ser resultantes da decomposição térmica das ligações uretanas.

#### 4.2.5.2 TGA/DTG/FTIR de amostras de compósitos com e sem adição de ATH

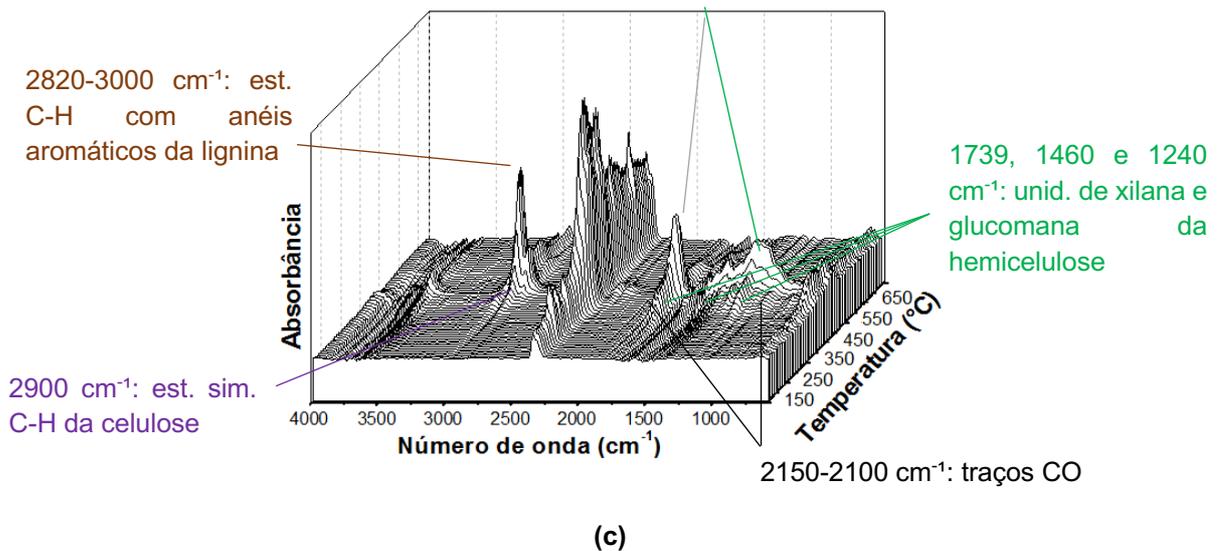
A Figura 61 mostra as curvas de TGA/DTG/FTIR para a amostra 2COM1. A curva TGA da amostra 2COM1 de PU com tecido de juta da Figura 61 (a) apresentou as mesmas características da curva da amostra 2PU de PU pura. Conforme Vasco (2014), a curva de um compósito apresenta maior influência dos comportamentos térmicos do material de maior fração volumétrica. A fração volumétrica da PU no compósito 2COM1 foi de 56%, enquanto a de juta foi de 44%.

Ram e Bajpai (2018) verificaram que as curvas de TGA de fibras de juta, sisal e rami, tratadas e não tratadas, são coincidentes. Conforme Ram e Bajpai (2018) e Vasco (2014), a decomposição térmica dessas fibras se dá em três estágios: entre 40 e 250 °C ocorre a remoção de traços de água das fibras; entre 250 e 370 °C ocorre a degradação da hemicelulose e da celulose; e de 370 a 450 °C há a degradação da lignina. Essas etapas de decomposição térmica da juta coincidem com as da PU pura da Figura 59 (a).

Figura 61 - (a) Curvas TGA com DTG; (b) espectros de infravermelho para cada pico de perda de massa de DTG e (c) espectros de FTIR de absorvância com unidades arbitrárias versus número de onda versus temperatura da amostra 2COM1



Decomp. celulose e hemicelulose - 1166  $\text{cm}^{-1}$ : vib. lig. C-C, C-O e flexão fora do plano C-H; e 1770  $\text{cm}^{-1}$ : lig. C=O



Fonte: Autoria própria.

Conforme Figura 61, a decomposição do compósito 2COM1 se deu em quatro etapas. Na primeira etapa, com perda de massa de 5% que ocorreu até a temperatura de 250 °C, houve a desidratação da PU e da juta, decomposição de compostos residuais da síntese do isocianato e do polioliol, de gorduras e/ou de outros materiais mais leves presentes, como grupos OH livres (AZEVEDO, 2009; RAM, 2018; VASCO, 2014). A segunda etapa ocorreu entre 250 e 350 °C com perda de 21% de massa, relacionada à degradação da hemicelulose e da celulose da juta e ao rompimento das ligações uretanas (AZEVEDO, 2009; RAM, 2018; SHARMA, 2017; VASCO, 2014). Os

espectros de infravermelho mostram que foram detectadas vibrações dos radicais isocianatos na região de  $2270\text{ cm}^{-1}$ , e da ligação C-O do  $\text{CO}_2$ , relacionada aos números de onda  $665$  e  $2350\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros de infravermelho detectados no início de decomposição da hemicelulose e celulose foram: bandas na região de  $1166\text{ cm}^{-1}$  das ligações C-C, C-O e de flexão fora do plano do C-H; na região de  $1770\text{ cm}^{-1}$  da ligação C=O; na região de  $1739$ ,  $1460$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$  das unidades de xilana e glucomana da hemicelulose; e região de  $2900\text{ cm}^{-1}$  de estiramento simétrico C-H de unidades de celulose (AZEVEDO, 2009; MORVOVÁ, 1998; SHARMA, 2017; SILVERSTEIN, 2005; VASCO, 2014).

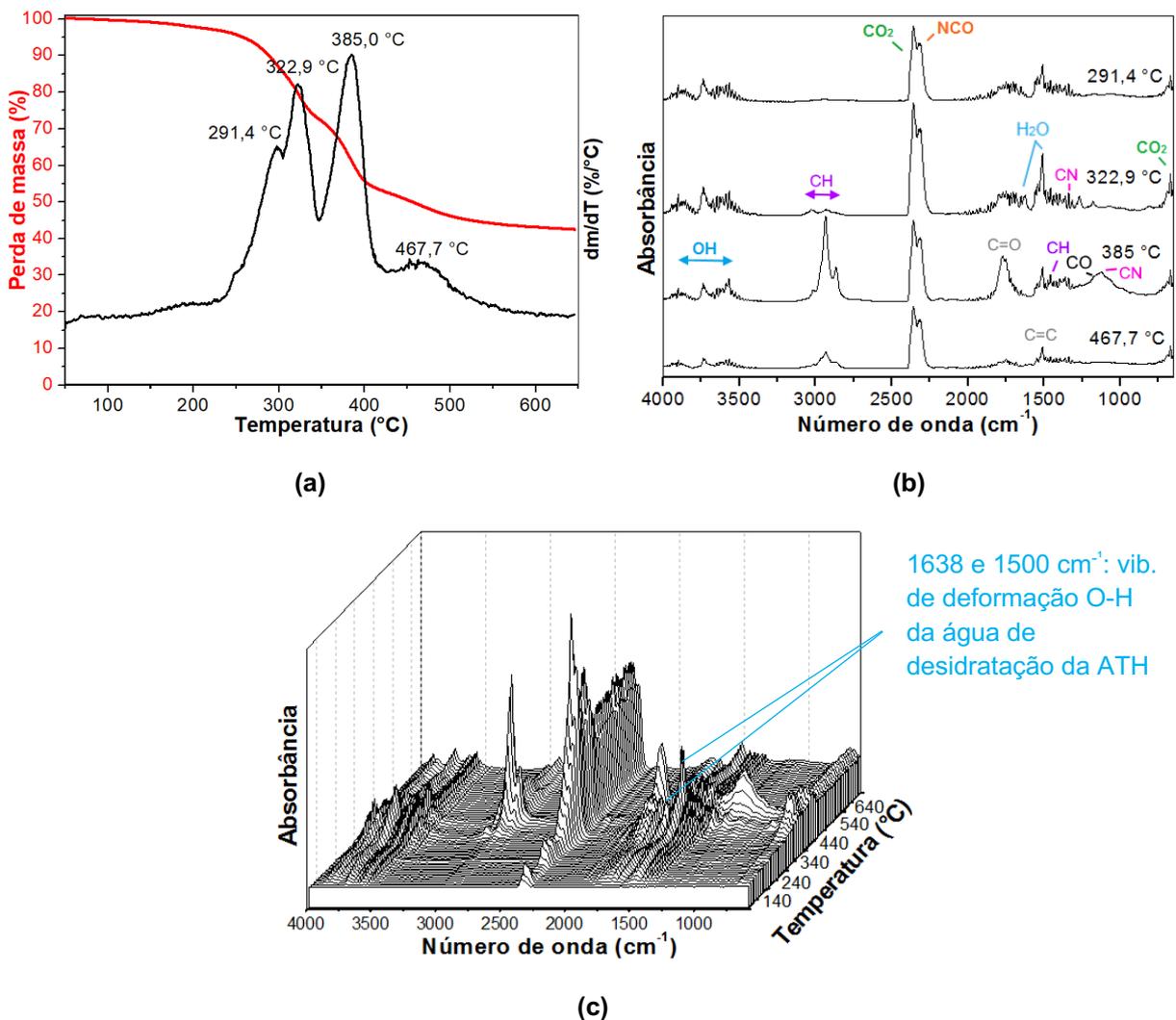
Na terceira etapa, que ocorreu entre as temperaturas de  $350$  e  $420\text{ }^\circ\text{C}$ , houve 34% de perda de massa relativa à decomposição das ligações ésteres presentes no poliol e da lignina da juta (AZEVEDO, 2009; RAM, 2018; SHARMA, 2017; VASCO, 2014). Foram detectadas as bandas resultantes dessas decomposições na região entre  $2820$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , que são características dos estiramentos da ligação C-H com grupamentos carbonila do poliol e com anéis aromáticos da lignina, na região de  $1515\text{ cm}^{-1}$ , devido aos estiramentos simétricos da ligação C=C, na região  $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , características de acoplamento e de estiramento dos acoplamentos C-N, C-O e C-H, e pico com número de onda na região de  $1750\text{ cm}^{-1}$ , que é característico de vibrações na ligação C=O resultantes do rompimento das ligações uretanas e ésteres. A largura do pico de absorção do grupo carbonila C=O aumentou. Este aumento na largura do pico de C=O se deve à diminuição dos isocianatos, deslocando o pico de absorção do grupo carbonila C=O para a esquerda (BADRI, 2010). Também foram detectados números de onda na região de  $2150\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídos a vibrações nas ligações C-O ou  $\text{C}\equiv\text{C}$ , que, em conjunto com pico em  $1166\text{ cm}^{-1}$ , podem indicar traços de geração de monóxido de carbono na degradação térmica da juta (AZEVEDO, 2009; DUQUESNE, 2000; MORVOVÁ, 1998; SHARMA, 2017; SILVERSTEIN, 2005; VASCO, 2014).

Na última etapa da decomposição térmica da amostra 2COM1, que inicia em  $420\text{ }^\circ\text{C}$  e termina em  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , houve 20% de perda de massa resultante do final da decomposição das ligações ésteres presentes no poliol e da lignina da juta, conforme números de onda entre  $2820$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  da ligação C-H, e em  $1500\text{ cm}^{-1}$  da ligação C=C (AZEVEDO, 2009). Também houve rompimento de mais ligações uretanas, apresentando vibrações dos radicais isocianatos na região de  $2270\text{ cm}^{-1}$ , e da ligação C-O em  $2350\text{ cm}^{-1}$  (AZEVEDO, 2009; MORVOVÁ, 1998; SILVERSTEIN, 2005;

VASCO, 2014). A decomposição térmica das ligações uretanicas pode ter sido postergada devido a estar na mesma faixa de decomposição da hemicelulose e celulose, concorrendo com estas na absorção de calor. No final restaram 20% de resíduos de queima.

A Figura 62 mostra as curvas de TGA/DTG/FTIR para a amostra 17COM1ATH38, obtida pelo processo 1, que cumpriu o requisito aeronáutico de inflamabilidade, com 38% em massa de ATH.

**Figura 62 - (a) Curvas TGA com DTG; (b) espectros de infravermelho para cada pico de perda de massa de DTG e (c) espectros de FTIR de absorbância com unidades arbitrárias versus número de onda versus temperatura da amostra 17COM1ATH38**



Fonte: Autoria própria.

Observa-se, na Figura 62 (a), que a adição de ATH na amostra de compósito 17COM1ATH38 não mudou a quantidade de etapas, nem suas temperaturas de início

e término de decomposição térmica, quando comparada com a amostra de compósito 2COM1. A maior diferença se deu na quantidade de resíduos de queima, que aumentou em 20%, devido à formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como resultado da desidratação da ATH. Outra diferença notável é que a maior quantidade de perda de massa da amostra 17COM1ATH38 ocorreu entre as temperaturas 250 e 350 °C, relativas à degradação da hemicelulose e da celulose da juta, ao rompimento das ligações uretanas e, principalmente, à desidratação da ATH, correspondendo a 38,6% da massa total perdida pela amostra. A amostra 2COM1 apresentou perda de massa maior que a amostra 17COM1ATH38, na etapa entre as temperaturas de 350 e 420 °C, relativa à decomposição das ligações ésteres presentes no polioli e da lignina da juta, correspondendo a 42,5% da massa total perdida pela amostra.

Nas Figuras 62 (b) e (c) dos espectros de infravermelho, houve mudanças em relação aos da amostra 2COM1. Foram detectados picos em 1638 e 1490  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes à água de desidratação da ATH entre as temperaturas 250 e 350 °C, assim como os picos de maior intensidade na região entre 2820 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos relativos ao CO de números de onda na região de 2150-2100  $\text{cm}^{-1}$  e em 1166  $\text{cm}^{-1}$ , que podem indicar traços de geração de monóxido de carbono na degradação térmica da juta entre as temperaturas de 350 e 420 °C, tiveram intensidades menores do que na amostra 2COM1. No final, restaram 40% de carvão e carga inorgânica, sendo que 20% são constituídas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da ATH (CANEVAROLO, 2004).

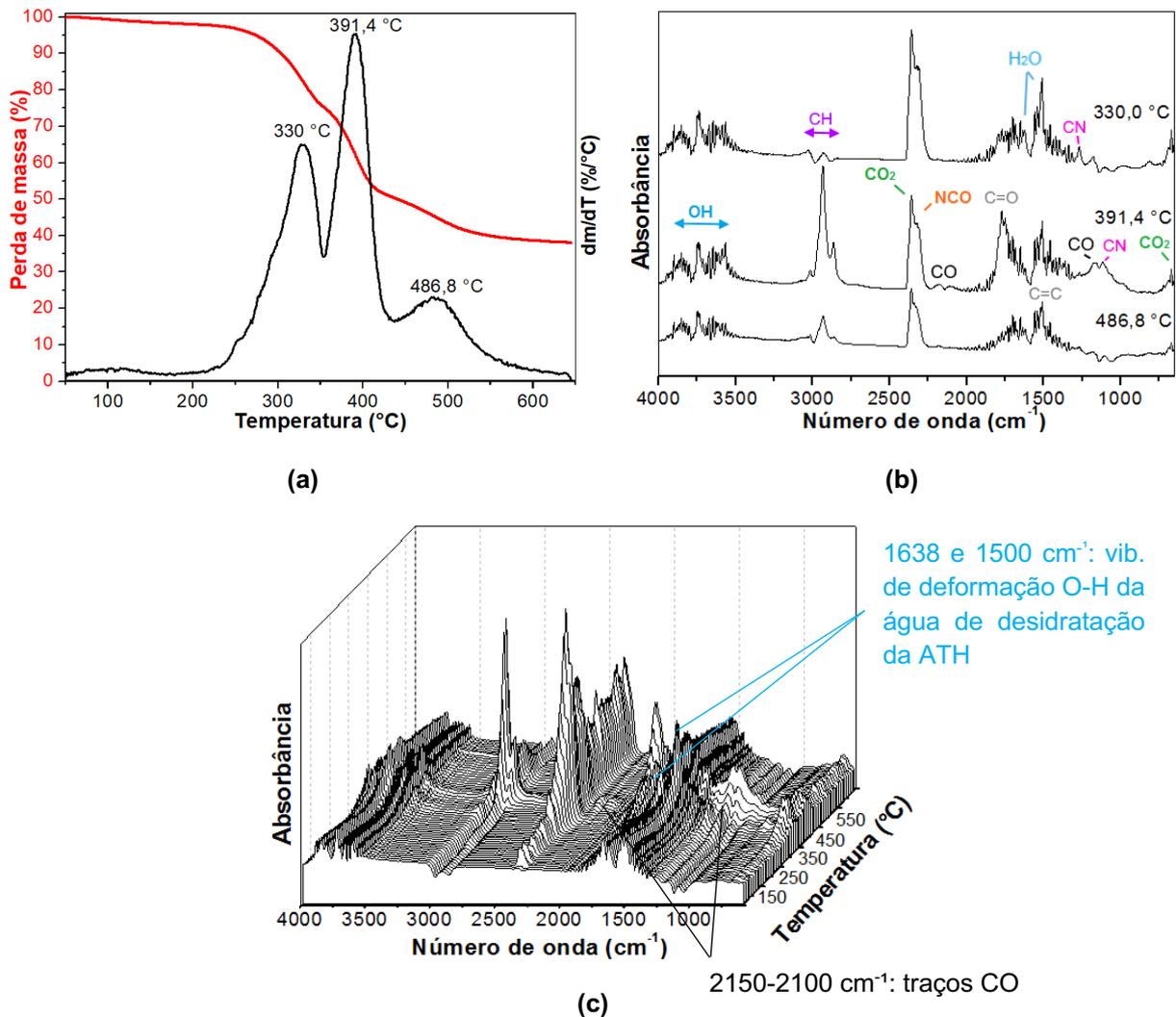
A Figura 63 mostra as curvas de TGA/DTG/FTIR para a amostra 19COM2ATH40, obtida pelo processo 2, que cumpriu o requisito aeronáutico de inflamabilidade, com 40% em massa de ATH.

Na Figura 63 (a), a adição de 40% em massa de ATH pelo processo de obtenção 2 não alterou as etapas, nem suas temperaturas de início e término de decomposição térmica, quando comparada com a amostra de compósito 17COM1ATH38. A maior diferença se deu na quantidade de resíduos de queima que diminuiu em 5%, indicando que uma maior quantidade de material foi queimada.

Os espectros de infravermelho das Figuras 63 (b) e (c) têm os mesmos números de onda da amostra 17COM1ATH38, porém, com maiores intensidades. Foram detectados picos na região entre 2820 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  e em 1638 e 1490  $\text{cm}^{-1}$ , desde o início do aquecimento da amostra, que indica que pode estar relacionada à absorção de água durante a obtenção do compósito. Os picos de números de onda na região de 2150-2100  $\text{cm}^{-1}$  e em 1166  $\text{cm}^{-1}$ , que pode indicar traços de geração de

monóxido de carbono na degradação térmica da juta entre as temperaturas de 350 e 420 °C (DUQUESNE, 2000), tiveram intensidades maiores que as da amostra 17COM1ATH38.

**Figura 63 - (a) Curvas TGA com DTG; (b) espectros de infravermelho para cada pico de perda de massa de DTG e (c) espectros de FTIR de absorvância com unidades arbitrárias versus número de onda versus temperatura da amostra 19COM2ATH40**



Fonte: Autoria própria.

Como uma pequena fração das vítimas de um acidente aéreo está relacionada com queimaduras (AIRCRAFTFIRE, 2014), e a maior causa de lesões e mortes é devido à toxicidade dos gases efluentes do fogo (ALARIFI, 2013; STEC, 2014), que causam perda de consciência e/ou funcionalidade humana reduzida, impedindo a fuga (AIRCRAFTFIRE, 2014), é importante estudar os gases efluentes dos materiais de construção aeronáutica.

Conforme Alarifi *et al.* (2013), Gallo e Agnelli (1998) e Vilar (2004), a queima de materiais poliméricos pode gerar gases tóxicos contendo CO, HCl, HBr, HCN, NO<sub>x</sub>, formaldeído e organohalogenados.

CO, HCN são gases asfixiantes (STEC, 2014), que levam à sufocação e perda da consciência (GALLO, 1998). NO<sub>x</sub> são compostos altamente irritantes (AIRCRAFTFIRE, 2014), que causam lacrimogênese e perda de orientação (GALLO, 1998). Esses gases, em conjunto com HCl, HBr e organohalogenados, têm uma combinação de efeitos que geram pânico, impedindo a evacuação da aeronave (AIRCRAFTFIRE, 2014; ALARIFI, 2013; GALLO, 1998). Os espectros de infravermelho de todas as amostras foram analisados para a presença destes produtos de queima.

Os compósitos apresentaram traços de CO durante a decomposição térmica da juta. O monóxido de carbono apresenta forte e detalhado espectro na região entre 2000-2250 cm<sup>-1</sup> (DUQUESNE, 2000; SPEITEL, 2006). A amostra de compósito 17COM1ATH38 apresentou menores intensidades nas bandas relativas ao CO quando comparada com as amostras 2COM1 e 19COM2ATH40 (MORVOVÁ, 1998).

Nenhuma amostra apresentou bandas características da presença de HCl (SCHUDER, 1993; SPEITEL, 2006). As bandas de números de onda entre 2820 e 3000 cm<sup>-1</sup>, que poderiam indicar a presença de HCl, são características da ligação C-H (SCHUDER, 1993; TROVATI, 2010; VASCO, 2014).

Os espectros de infravermelho não mostraram bandas com números de onda para HBr, conforme descritos por Pivonka *et al.* (2002) e Speitel (2006).

Não foram encontradas as bandas nas regiões de 750, 2100, 3125 e 3294 cm<sup>-1</sup> relativas à formação do gás tóxico HCN (BADRI, 2010; DANGER, 2014; DUQUESNE, 2000; JIAO, 2013; MOORE, 2010; SPEITEL, 2006). As bandas em 1736, 1608, 1570 e 1520 cm<sup>-1</sup> são características de estiramento nas ligações C=O e N-H em uretanas (TROVATI, 2010). As bandas de absorção próximas a 1514 cm<sup>-1</sup> entre 320 e 570 °C podem ser causadas pela vibração de flexão da ligação N-H em amina aromática secundária ou amidas (DUQUESNE, 2000; JIAO, 2013).

Foram detectados números de onda nos espectros de infravermelho nas amostras 7PUATH40, 17COM1ATH38 e 19COM2ATH40, relativos aos grupos NO<sub>x</sub> durante a desidratação da ATH. Conforme Silverstein, Webster e Kiemle (2005), a banda forte em 1510 cm<sup>-1</sup>, de estiramento assimétrico da ligação N-O, em conjunto com a banda em 1270 cm<sup>-1</sup>, de estiramento simétrico da ligação N-O, podem

corresponder ao grupo  $\text{NO}_x$  (DUQUESNE, 2000). No entanto, a banda em  $1510\text{ cm}^{-1}$  foi relacionada à vibração de deformação da ligação O-H do vapor d'água.

Não foram detectadas bandas na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  nas amostras, característica do estiramento da ligação C-H presente no espectro do formaldeído (ALKHALF, 2017; POPOVIĆ, 2011).

Os organohalogenados apresentam fortes absorções de estiramento da ligação entre os halogênios com o carbono, na região entre  $500$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2005). Os espectros de infravermelho das amostras apresentaram alguns picos com números de onda nesta região. Porém, estes picos foram relacionados às ligações entre os átomos de oxigênio e nitrogênio com o carbono, pois os materiais constituintes não contêm halogênios em sua composição.

Dentre os componentes considerados tóxicos expelidos devido à queima de polímeros (AIRCRAFTFIRE, 2014; GALLO, 1998; VILAR, 2004), foram detectados nos gases de decomposição térmica da PU, juta e ATH, possíveis traços de monóxido de carbono e  $\text{NO}_x$ .

#### **4.2.6 Imagens de aplicação do compósito de PU/juta/ATH em modelos eletrônicos de cabines de aeronaves**

Esta pesquisa teve como objetivo verificar a possibilidade do uso do compósito de PU derivado do óleo vegetal com tecido de juta e ATH, no interior de cabine de pilotos de aeronaves comerciais. Assim, o ensaio feito nesta pesquisa cumpre o requisito aeronáutico de inflamabilidade para uso do material no interior de cabine de pilotagem, que deve ter barreira física separando-a da cabine de passageiros.

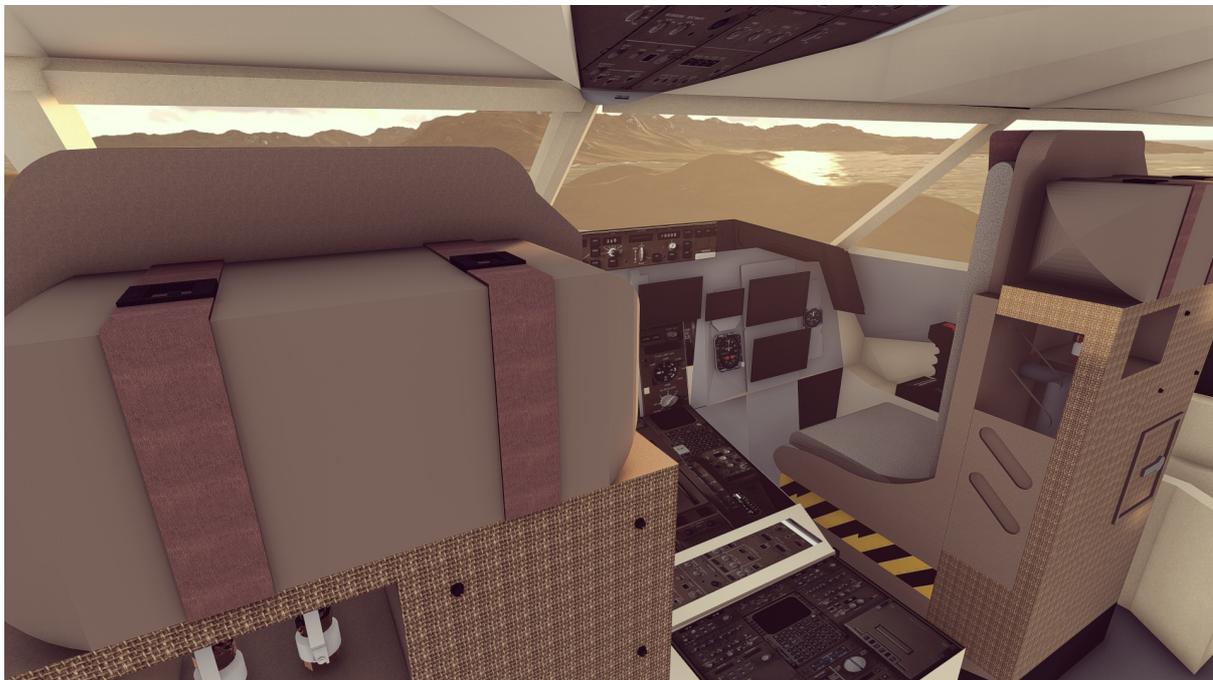
Após verificar o cumprimento do requisito aeronáutico de inflamabilidade, o compósito foi fotografado e aplicado em modelos eletrônicos renderizados, para simulação de uso em componentes aeronáuticos.

Na Figura 64 (a) observa-se a imagem do compósito aplicado como revestimento, num componente situado atrás dos assentos dos pilotos na cabine de pilotagem de um avião. Na Figura 64 (b) tem-se uma vista do assento do segundo piloto em comando.

**Figura 64 - (a) Simulação da cabine de pilotagem de um avião com aplicação do compósito em componente situado atrás dos assentos dos pilotos e (b) vista do assento do segundo piloto em comando**



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria.

O emprego de novos materiais pela indústria aeronáutica começa por componentes de menores complexidade e exigência estrutural. Com as lições

aprendidas com esses usos, e com testes mais abrangentes para o cumprimento de outros requisitos de inflamabilidade, estrutural e de segurança, são feitas aplicações dos materiais em outras partes das aeronaves (DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK, 2002a; UNITED STATES, 2009).

Esta pesquisa não abrangeu os ensaios suplementares requeridos para uso na cabine de passageiros. Foram feitas imagens com aplicação do compósito em componentes de menor complexidade e exigência estrutural da cabine de passageiros, somente como exemplo de possível utilização após o cumprimento dos requisitos suplementares de segurança exigidos.

Na Figura 65 observa-se uma imagem da vista frontal da cabine de passageiros com aplicação do compósito em painéis de revestimento interno, apoios de braços dos assentos, e controles de ventilação e iluminação dos passageiros.

**Figura 65 – Modelagem eletrônica da cabine de passageiros com aplicação do compósito em componentes de revestimento**



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 66 (a) observa-se a vista dos fundos da cabine de passageiros da Figura 65, e a perspectiva lateral do interior da cabine na Figura 66 (b).

**Figura 66 - (a) Vista dos fundos da simulação da cabine de passageiros com aplicação do compósito em componentes de revestimento e (b) vista lateral interna da cabine de passageiros**



**(a)**



**(b)**

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 67 observa-se a perspectiva lateral de outra cabine de passageiros, onde o compósito foi aplicado nas mesas individuais dos assentos, nos painéis de revestimento laterais e acabamento do compartimento para bagagens de mão.

**Figura 67 - Simulação da cabine de passageiros com aplicação do compósito nas mesas individuais dos assentos, nos painéis de revestimento laterais e acabamento do compartimento para bagagens de mão**



Fonte: Autoria própria.

#### 4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante a obtenção das amostras de PU e PU/ATH, houve formação de gases aprisionados em bolhas e microbolhas, devido à reação de isocianatos livres com aminas e água. Com o aumento da viscosidade da PU pela adição de ATH, as amostras de PU/ATH apresentaram maior estabilidade dimensional que as amostras de PU e maior quantidade de gases aprisionados em microbolhas, conforme evidenciado nas micrografias de MEV da amostra 7PUATH40, quando comparadas com as micrografias da amostra 2PU.

Devido à aplicação de 2,5 MPa de pressão para obtenção dos compósitos, observou-se nas micrografias de MEV da amostra 3COM1 apenas microbolhas na PU devido à formação de gases. Com a adição da ATH nos compósitos, os vazios

observados na PU foram resultantes das partículas da ATH arrancadas da PU nos ensaios mecânicos.

A densidade das amostras aumentou com a adição de ATH. A densidade das amostras de PU e PU/ATH variou de 0,6 até 0,87 g/cm<sup>3</sup> e a dos compósitos de 1,12 até 1,62 g/cm<sup>3</sup>, com o aumento da quantidade de ATH nas amostras.

Conforme resultados obtidos dos ensaios de inflamabilidade para a amostra de PU derivada de óleo vegetal, uma quantidade de 40% em massa de ATH é necessária para cumprir com o requisito aeronáutico de inflamabilidade vertical. Para o compósito é necessário no mínimo 38% de ATH para cumprir os mesmos requisitos. Os resultados demonstraram que a quantidade necessária de ATH para o PU derivado de óleo vegetal ou compósito do mesmo PU com fibras de juta, está próxima aos resultados obtidos por outros pesquisadores para uso com PU e em outros polímeros e fibras.

As propriedades mecânicas de flexão da PU aumentaram com a adição de 40% de ATH. Conforme micrografias de MEV da amostra 7PUATH40 indicaram, as partículas de ATH não reforçaram a PU, não houve ligação físico-química na interface PU-ATH. A resistência máxima em flexão aumentou devido aos esforços de compressão terem sido suportados pela porção superior dos corpos de prova, pois as partículas de ATH são mais rígidas que a PU. O módulo de elasticidade em flexão aumenta porque as partículas diminuem a mobilidade da matriz. O aumento no módulo de elasticidade em flexão com a adição de ATH também ocorreu nos compósitos. A resistência mecânica em flexão dos compósitos aumentou com a adição de até 32% de ATH e após diminuiu com 38 e 40% de ATH, igualando-se à resistência em flexão do compósito sem adição de ATH. Os melhores resultados de propriedades mecânicas foram alcançados quando a porcentagem mássica de PU, juta e ATH foram igualadas nas amostras. Foi evidenciado que as fibras de juta reforçam a PU, distribuindo os esforços pela amostra e resistindo à tração na porção inferior dos corpos de prova.

A adição de ATH nos compósitos diminuiu a resistência à tração e o alongamento até a ruptura. No entanto, o módulo de elasticidade aumentou. A diminuição na resistência à tração indicou que não houve interação entre a PU e a ATH, ou seja, a ATH não reforçou a matriz. O aumento na quantidade de fibras de juta aumentou a resistência à tração do compósito, indicando que houve transferência dos esforços recebido pela matriz para o tecido de juta. Foi observado nas micrografias de

MEV da amostra 3COM1 que houve adesão entre a PU e as fibras de juta. No entanto, quando adiciona-se o ATH na PU, a área superficial na interface PU-juta diminui. Como não houve adesão entre a ATH e as fibras de juta, e entre a ATH e o PU, conforme evidenciado pelas micrografias de MEV das amostras 15COM1ATH38 e 18COM2ATH40, quando as partículas de ATH situaram-se entre a PU e as fibras de juta, diminuiu a área de contato da matriz com a fibra, diminuindo a transferência dos esforços e por consequência a resistência à tração do compósito. O módulo de elasticidade do compósito aumentou com a adição de ATH, devido as partículas terem impedido a mobilidade da matriz, diminuindo o alongamento até a ruptura.

Diferente do observado nos ensaios de tração, os ensaios de flexão demonstraram que a tensão máxima aumentou com adição de até 32% de ATH na amostra, mas depois diminuiu com 40% em massa de ATH, atingindo os mesmos resultados das amostras sem a adição de ATH. No ensaio de flexão, as camadas mais externas sofrem a máxima compressão na face superior, enquanto na face inferior resistem à tração máxima. Então seus resultados são a combinação de níveis de tensões trativas, compressivas e cisalhantes (GARCIA, 2012). As amostras tiveram um aumento na resistência à flexão devido à resistência à compressão na face superior, até um limite onde a quantidade das partículas de ATH causaram pontos de concentração de tensão pela descontinuidade na matriz, rompendo a amostra. Os ensaios de tração indicaram que as partículas de ATH não reforçaram as amostras, pois não houve sua adesão na matriz.

O aumento nos módulos de elasticidade com o aumento da quantidade de aditivos particulados é esperado e se deve à rigidez das partículas.

De modo geral, os ensaios de flexão e tração feitos nos compósitos de PU/juta/ATH demonstraram correlação com os resultados obtidos por outros pesquisadores para compósitos de matrizes poliméricas e fibras naturais com adição de ATH.

Os compósitos sem adição de ATH obtiveram os maiores valores de resistência à tração, mas não cumprem com o requisito de inflamabilidade. Os compósitos 9COM2ATH30 e 11COM1ATH32, com maiores propriedades mecânicas em flexão, também não cumpriram o requisito de inflamabilidade.

Na Tabela 15 foram listados os compósitos que cumpriram o requisito de inflamabilidade, com as respectivas propriedades mecânicas alcançadas.

**Tabela 15 - Propriedades mecânicas dos compósitos de PU derivado de óleo vegetal com tecido de fibras de juta e ATH que cumpriram o requisito de inflamabilidade**

Amostra	Flexão		Tração		
	$\sigma_f$ (MPa)	$E_f$ (GPa)	$\sigma_t$ (MPa)	$E_t$ (GPa)	$\Delta L$ (%)
17COM1ATH38	61,77±3,37	4,18±0,28			
15COM1ATH38			41,78±2,41	1,88±0,09	3,84
19COM2ATH40	63,84±0,81	4,10±0,30			
18COM2ATH40			38,47±2,73	1,67±0,01	3,81
22COM1ATH41			41,16±2,68	1,69±0,07	4,37

Fonte: Autoria própria.

Observando-se as propriedades mecânicas das amostras listadas na Tabela 15, os desvios padrão aproximam os valores alcançados por cada amostra. Considerando que o processo de obtenção 1 é mais rápido, e tem menor gasto energético com estufa para dessecar o ATH, a melhor opção de utilização é do compósito com 38% em massa de ATH, representado pelas amostras 17COM1ATH38 e 15COM1ATH38 destacadas em verde.

A densidade do compósito em estudo, do PU derivado de óleo vegetal com tecido de fibras de juta e 38% em massa de ATH, variou entre 1,5 e 1,6 g/cm<sup>3</sup>. Esta densidade é a mesma dos compósitos de resina fenólica com fibra de vidro, e resina fenólica com fibra de sisal com ATH (VERA, 2012). O compósito de resina fenólica com fibra de algodão com ATH de Vera (2012) teve uma densidade de 1,46 g/cm<sup>3</sup>. No entanto, as propriedades mecânicas em flexão do compósito em estudo foram maiores que dos compósitos com fibras naturais aditivados com ATH de Vera (2012), indicando que o compósito em estudo se qualifica para componentes de interiores de cabines de pilotagem aeronáutica, assim como os compósitos de Vera (2012) também se qualificaram.

As análises de TGA/DTG/FTIR indicaram que dentre os gases tóxicos emitidos na degradação térmica de polímeros, apenas traços de CO e NO<sub>x</sub> foram detectados nos gases de decomposição térmica das amostras de compósito que cumpriram os requisitos de inflamabilidade. No entanto, para uma análise mais representativa, indica-se utilizar fluxo de ar no lugar de gás inerte, e analisar separadamente o pré-polímero, o polioliol, as fibras de juta e a ATH. Recomenda-se a utilização de espectrômetro de massas para uma análise quantitativa além da qualitativa empregada nesta pesquisa.

## 5 CONCLUSÃO

Através dos resultados dos ensaios de inflamabilidade verticais, pode-se concluir que a adição de 40% em massa de alumina tri-hidratada no poliuretano derivado de óleo vegetal possibilita o cumprimento do requisito aeronáutico de inflamabilidade. O compósito de poliuretano derivado de óleo vegetal com tecido de fibras de juta, e no mínimo de 38% em massa do aditivo retardante de chamas alumina tri-hidratada, pode ser usado em componentes aeronáuticos de interiores de cabines de pilotagem. Sua densidade variou entre 1,43 e 1,57 g/cm<sup>3</sup>.

Os ensaios de flexão mostraram que os valores das propriedades mecânicas de flexão de amostras de PU derivado do óleo vegetal aumentaram com a adição de até 40% em massa de ATH. Para os compósitos de PU, tecido de juta e ATH que cumpriram com o requisito de inflamabilidade, não houve mudanças significativas na resistência máxima à flexão de 61,77 MPa, quando comparados com o compósito de PU, tecido de juta, sem ATH. A mudança mais significativa foi observada no módulo de elasticidade de flexão, que aumentou com a adição de ATH, chegando ao valor de 4,18 GPa para o compósito com 38% em massa de ATH.

Os ensaios de tração para os compósitos indicaram diminuição na resistência à ruptura, e aumento no módulo de elasticidade com a adição de ATH. Para o compósito com 38% em massa de ATH, que cumpriu o requisito aeronáutico de inflamabilidade, a tensão de ruptura foi de 41,78 MPa, e o módulo de elasticidade 1,88 GPa. Dos gases tóxicos expelidos na queima de polímeros, foram detectados traços de CO nas amostras com juta e NO<sub>x</sub> nas amostras com ATH.

Os dados dos resultados dos ensaios de inflamabilidade, flexão e tração indicam que a amostra de compósito de PU derivado de óleo vegetal e tecido de fibras de juta com 38% em massa de ATH é a opção com melhores propriedades mecânicas, que cumpre com o requisito aeronáutico de inflamabilidade quando utilizado com 5 mm de espessura, e com processo de obtenção mais rápido, com menos etapas, para substituir os materiais atualmente utilizados em componentes de cabines de pilotagens, como o compósito de matriz fenólica com fibra de vidro, atendendo aos objetivos inicialmente propostos pela pesquisa.

As micrografias de MEV indicam microbolhas ou porosidade na PU com adição de ATH, o que diminui a resistência máxima em tração das amostras de compósito. Mesmo assim, há a transferência de esforços entre a matriz e as fibras.

Como perspectivas futuras, há espaço para estudo de novos processos de obtenção dos compósitos naturais, com otimização de parâmetros de processamento do compósito, e de fabricação do tecido de juta, com maior uniformização e melhorias na tecelagem, com diminuição do número de entrelaçamento dos feixes de fibras, e menores espaços vazios entre os fios de urdume e de trama. Na montagem do compósito, pode-se testar diferentes orientações das camadas de tecido durante o empilhamento para formar o compósito, a fim de avaliar mudanças nas propriedades mecânicas. Para refinar a análise de TGA/DTG/FTIR indica-se analisar os materiais do compósito em separado. Para o compósito em estudo indica-se analisar o pré-polímero, o polioli, o tecido de juta e a ATH separados, para comparar com os resultados das amostras já analisadas. Também se indica que sejam feitas análises das amostras com fluxo de ar, para que a análise se aproxime da condição de inflamabilidade de aplicação do material.

Por fim, é promissor o uso de materiais naturais e biodegradáveis na fabricação de componentes aeronáuticos, visto a procura por redução de emissões de CO<sub>2</sub> e da degradação ambiental causadas pela indústria de transporte aéreo. A introdução de novos materiais na indústria aeronáutica é gradual, iniciando por componentes de menor complexidade. Com o amadurecimento do uso de materiais naturais e biodegradáveis como da PU derivada de óleo vegetal, da fibra de juta e da ATH, a aplicabilidade pode ser ampliada para espumas rígidas para isolamento termoacústico de cabine e espumas flexíveis em estofados. Ampliando-se o uso desses materiais, a indústria passa a investir mais na produção deles, gerando mais empregos no início da cadeia produtiva, diminuindo o valor da matéria prima e conseqüentemente o valor do item produzido, até que o preço final seja competitivo com os de materiais derivados de petróleo e fibras sintéticas atualmente utilizados. Como os materiais propostos são sustentáveis e considerados biodegradáveis, há a diminuição da degradação do meio ambiente, indo ao encontro do apelo sustentável exigidos pelos consumidores contemporâneos.

## REFERÊNCIAS

AIRCRAFTFIRE. **Project No. FP7-2010-265612-CP-FP**: Fire Risk Assessment and Increase of Passenger Survivability. Final Summary Report Date December 2014.

ALARIFI, A. A.; WITTY, L.; ANDREWS G. E.; PHYLAKTOU, H. N. Ignition and toxicity evaluation of selected aircraft interior materials using the cone calorimeter and FTIR analysis. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION ON FIRE SCIENCE AND ENGINEERING, 13., 2013, Nr Windsor. **Proceedings [...]**. London: Inter Science Communications, 2013. v. 1, p. 37-48.

ALAVUDEEN, A.; THIRUCHITRAMBALAM, M.; VENKATESHWARAN, N.; ATHIJAYAMANI, A. Review of natural fiber reinforced woven composite. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 27, p. 146-150, 2011.

ALKHALF, M. I.; MIRGHANI, M. E. S. Detection of formaldehyde in cheese using FTIR spectroscopy. **International Food Research Journal**, v. 24, supplement, p. S496-S500, dec. 2017.

ARAÚJO, M.; CASTRO, M. M. **Manual de engenharia têxtil. Vol. 1**. Lisboa: Fundação Calouste Gubenkian, 1986.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engineering materials 2**: an introduction to microstructures, processing and design. 2nd ed. Woburn: Butterworth-Heinemann, 1998.

ASM Handbook. **ASM handbook volume 21**: composites. ASM International, 2001. ISBN: 0-87170-703-9

American Society for Testing and Materials - ASTM - ASTM D 3878 - 18. **Standard terminology for composite materials**. 2018.

ATAÍDE, A. F. A. V.; CIDADE, F. E. U.; FERRARINI, F.; FRUTUOSO, J. M. R.; MEDEIROS, L. C.; TERROSO, S. R. **Análise TEM na comunicação entre operações e manutenção**. 2009. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Segurança de Aviação e Aeronavegabilidade Continuada) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

AZEVEDO, E. C. **Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretano derivado do óleo de mamona**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

AZEVEDO, E. C.; CHIERICE, G. O.; NETO, S. C.; SOBOLL, D. S.; NASCIMENTO, E. M.; LEPIENSKI, C. M. Gamma radiation effects on mechanical properties and morphology of a polyurethane derivate from castor oil. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 166: 3, p. 208-214, 2011.

BADRI, K. B. H.; SIEN, W. C.; SHAHROM, M. S. B. R.; HAO, L. C.; BADERULIKSAN, N. Y.; NORZALI, N. R. A. FTIR spectroscopy analysis of the prepolymerization of palm-based polyurethane. **Solid State Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 1-8, 2010.

BEHERA, B. K.; HARI, P. K. **Woven textile structure: theory and applications**. 1st ed. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2010.

BITENCOURT, L. R. (elab.). **Materiais compósitos - introdução**, São José dos Campos: DCA-BR, 2010. Apostila EST-206.

BOEING. **Current market outlook 2017-2036**. In: Boeing Commercial Airplanes, Market Analysis, 2017, Seattle, WA.

BORGES, S. G. **Síntese e caracterização de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca aplicáveis no processo de pultrusão**. 2004. Dissertação (Mestrado Engenharia de Minas, Metalúrgica e da Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

BOURMAUD, A.; BAILEY, C. Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 6, p. 1034-1045, 2007.

BRASIL (país). Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC). Resolução nº 303, de 5 de fevereiro de 2014. [Emenda nº 136 alterando o Apêndice A-I do Regulamento Brasileiro de Aviação Civil (RBAC) 25 - Requisitos de Aeronavegabilidade: Aviões Categoria Transporte]. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 8, 7 fev. 2014.

BRASIL (país). Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC). Resolução nº 503, de 7 de fevereiro de 2019. [Emenda nº 05 alterando o Regulamento Brasileiro de Aviação Civil (RBAC) 119 - Certificação: Operadores Regulares e Não Regulares]. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p.46-53, 11 fev. 2019.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 9.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CAMERINI, A. L.; TERRONES, L. H.; MONTEIRO, S. N. Tenacidade ao impacto de compósitos de tecido de juta reforçando matriz de polietileno reciclado. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 180-185, 2008.

CAMERINI, A. L. **Caracterização e propriedades de compósitos de tecido de juta reforçando matriz de polietileno reciclado**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2009.

CANAUD, C.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. Propriedades mecânicas e de inflamabilidade de composições de borracha EPDM carregadas com negro de fumo e hidróxido de alumínio. **Polímeros**, v. 11, n. 1, p. 35-40, 2001.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CANGEMI, J. M. **Biodegradação de poliuretano derivado do óleo de mamona**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências: Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

CARDOSO, O. R.; BALABAN, R. C. Preparação de resinas de poliuretana à base de óleo de mamona e dietanolamina e sua aplicação em circuitos eletroeletrônicos. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 552-558, 2013.

CARME COLL FERRER, M.; BABB, D.; RYAN, A. J. Characterisation of polyurethane networks based on vegetable derived polyol. **Polymer**, n. 49, n. 15, p. 3279-3287, 2008.

CARVALHO, R. F. **Compósitos de fibras de sisal para uso em reforço de estruturas de madeira**. 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

CARVALHO, L. H.; CAVALCANTI, W. S. Propriedades mecânicas de tração de compósitos poliéster/tecidos híbridos sisal/vidro. **Polímeros**, v. 16, n. 1, p. 33-37, jan/mar. 2006.

CARVALHO, R. F.; CALIL JÚNIOR, C. Propriedades mecânicas de compósitos de fibras de sisal e matriz poliuretana para uso em reforço de estruturas de madeira. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, 2009.

CARVALHO, J. E.; CHIERICE, G. O.; CLARO NETO, S. Caracterização térmica do poliuretano derivado de óleo vegetal utilizado para a confecção de dispositivo de assistência ventricular. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 3 n. 1-2, p.16-19, 2014.

CAVALCANTE, J. M.; CARVALHO, L. H. Estudo comparativo das propriedades mecânicas de compósitos PP/fios alinhados e contínuos de juta. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, 2009.

CAVALCANTI, W. S. **Compósitos poliéster/tecidos tramados vegetal-vidro: caracterização mecânica e simulação da sorção de água**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

CENTRAL GLASS FIBER CO. LTD. Fiber Glass. Tokyo, c2001. Disponível em: <http://www.centralfiberglass.com>. Acesso em: 04 de set. de 2019.

CHOQUE FERNANDEZ, O. J.; MONTEIRO, M. A. H.; FIGUEIRA, B. A. M.; GOMES, L. G. Gibbsita da bauxita nodular na mina Bela Cruz em Porto Trombetas, Pará. **Boletim do Museu de Geociências da Amazônia**, ano 5, n. 1, 2018.

CLARO NETO, S. C. **Caracterização físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. 1997. Tese (Doutorado em Química: Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

COELHO, P. I. C. **Exposição aos Compósitos orgânicos voláteis: trabalhadores em cozinhas escolares.** 2014. Dissertação (Mestrado em Segurança e Higiene no Trabalho) - Instituto Politécnico de Lisboa, Lisboa, 2014.

COOK, J. G. **Handbook of Textile Fibres.** 1st ed. [S. l.]: Woodhead Publishing, 1984.

CORRADINI, E.; ITO, E. N.; MARCONCINI, J. M.; RIOS, C. T.; AGNELLI, J. A.M.; MATTOSO, L. H.C. Interfacial behavior of composites of recycled poly(ethylene terephthalate) and sugarcane bagasse fiber. **Polymer Testing**, ano 28, v. 2, 2009.

DAIMATSU, K.; SUGIMOTO, H.; KATO, Y.; NAKANISHI, E.; INOMATA, K.; AMEKAWA, Y.; TAKEMURA, K. Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide. **Science Direct**, v. 92, p. 1433-1438, 2007.

DANIEL, I.; ISHAI, O. **Engineering mechanics of composite materials.** 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2006.

DANGER, G.; RIMOLA, A.; MRAD, N. A.; DUVERNAY, F.; ROUSSIN, G.; THEULE, P.; CHIAVASSA, T. Formation of hydroxyacetonitrile (HOCH<sub>2</sub>CN) and polyoxymethylene (POM)-derivatives in comets from formaldehyde (CH<sub>2</sub>O) and hydrogen cyanide (HCN) activated by water. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 8, p. 3325-3854, 2014.

DASSAULT. **Cabin.** [20--?]. 1 ilustração. Disponível em: <https://www.dassaultfalcon.com/en/Aircraft/Models/7X/Pages/overview.aspx#>. Acesso em: 28 jun. 2019.

DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK (USA). Volume 1. Polymer matrix composites guidelines for characterization of structural materials. *In*: DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK (USA). **Composite materials handbook.** MIL-HDBK-17/1 Rev. F. Fort Washington: Every Spec, jun. 2002a. Disponível em: <http://everyspec.com/MIL-HDBK/MIL-HDBK-0001-0099/>. Acesso em: 06 set. 2019.

DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK (USA). Volume 2. Polymer matrix composites materials properties. *In*: DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK (USA). **Composite materials handbook.** MIL-HDBK-17/2 Rev. F. Fort Washington: Every Spec, jun. 2002b. Disponível em: <http://everyspec.com/MIL-HDBK/MIL-HDBK-0001-0099/>. Acesso em: 06 set. 2019.

DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK (USA). Volume 3. Polymer matrix composites materials usage, design, and analysis usage, design, and analysis. *In*: DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK (USA). **Composite materials handbook.** MIL-HDBK-17/3 Rev. F. Fort Washington: Every Spec, jun. 2002b. Disponível em: <http://everyspec.com/MIL-HDBK/MIL-HDBK-0001-0099/>. Acesso em: 06 set. 2019.

DILFI, A. K. F.; BALAN, A.; BIN, H.; XIAN, G.; THOMAS, S. Effect of surface modification of jute fiber on the mechanical properties and durability of jute fiber-reinforced epoxy composites. **Polymer Composites**, mar. 2018.

DUQUESNE, S.; LE BRAS, M.; BOURBIGOT, S.; DELOBEL, R.; POUTCH, F.; CAMINO, G.; ELING, B.; LINDSAY, C.; ROELS, T. Analysis of fire gases released from polyurethane and fire-retarded polyurethane coatings. **Journal of Fire Sciences**, v. 18, n. 6, p. 456-482, 2000.

ELOY, F. S.; COSTA, R. R. C.; MEDEIROS, R.; RIBEIRO, M. L.; TITA, V. Comparison between mechanical properties of bio and synthetic composites for use in aircraft interior structures. *In: MEETING ON AERONAUTICAL COMPOSITE MATERIALS AND STRUCTURES*, 2015, São Carlos. **Resumos [...]**. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos - USP, dec. 2015.

ESPRO, C.; GUMINA, B.; PAONE, E.; MAURIELLO, F. Upgrading lignocellulosic biomasses: hydrogenolysis of platform derived molecules promoted by heterogeneous Pd-Fe catalysts. **Catalysts**, ano 7, v. 3, n. 78, 2017.

FARZAD, R. H.; HASSAN, A.; JAWAID, M; PIAH, M. A. M. Mechanical properties of alumina trihydrate filled polypropylene/ethylene propylene diene monomer composites for cable applications. **Sains Malaysiana**, v. 42, n. 6, p. 801-810, 2013.

FIORELLI, J. **Utilização de fibras de carbono e de fibras de vidro para reforço de vigas de madeira**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FIORIO, R. **Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo poss via extrusão reativa**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

FLAMERETARDANTS-ONLINE. **Flame-retardants/mode of action**. [20--?]. 1 ilustração. Disponível em: <https://www.flameretardants-online.com/flare-retardants/mode-of-action>. Acesso em: 05 de set. de 2019.

FONSECA, V. M.; FERNANDES, V. J.; CARVALHO, L. H.; ALMEIDA, J. D. R. Efeitos da adição de sistema antichama bromado na inflamabilidade e nas propriedades mecânicas de compósitos poliéster/sisal. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS*, 7. 2003, Belo Horizonte. **Anais [...]**. São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, p. 1059-1060, 2003.

FONSECA, V. M.; ALVES, T. S. ; BRAZ, C. J. F.; CARVALHO, L. H. Efeitos da adição de retardantes de chama nas propriedades mecânicas e na inflamabilidade de compósitos poliuretana/ tecidos híbridos. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS*, 8, 2005, Águas de Lindóia. **Anais [...]**. São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, p. 1306-1307, 2005.

FOGAÇA, J. R. V. **Fibra de carbono**. *In: Brasil Escola*, [S.l.: s.n], c2019. Disponível em: <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/fibra-carbono.htm>. Acesso em: 05 de set. de 2019.

GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros**, v. 8, n. 1, jan/mar. 1998.

GALVÃO, A. C. P.; FARIAS, A. C. M.; MENDES, J. U. L. Obtenção e caracterização de espumas rígidas de poliuretano (PUR) com pó de vidro sodo-cálcico (pv) do rejeito da lapidação. **HOLOS**, ano 31, v. 5, 2015.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GARCÍA, M.; GARMENDIA, I.; GARCÍA, J. Influence of natural fiber type in eco-composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n.5, p. 2994-3004, 2008.

GAY, D. **Composite materials: design and applications**. 3rd ed. New York: CRC Press, 2015.

GUPTA, M. K.; SRIVASTAVA, R. K.; BISARIA, H. Potential of jute fibre reinforced polymer composites: a review. **International Journal of Fiber and Textile Research**, v. 5, n. 3, p. 30-38, aug. 2015.

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

HUSIĆ, S.; JAVNI, I.; PETROVIĆ, Z. S. Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites. **Composites Science and Technology**, n. 65, v. 1, p. 19-25, 2005.

HUSSEINSYAH, S.; RUZAIDI, C.; A.G, S. Compatibilisation of polypropylene/ethylene propylene diene terpolymer/kaolin composites: the effect of maleic anhydride-grafted-polypropylene. **Journal of Physical Science**, v. 20, 2009.

ICAO. **State of global air transport and ICAO forecasts for effective planning**. In: Economic Development Air Transport Bureau ICAO, 2017.

JAVNI, I.; PETROVIĆ, Z. S.; GUO, A.; FULLER, R. thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 1723-1734, 2000.

JIAO, L.; XIAO, H.; WANG, Q.; SUN, J. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2687-2696, 2013.

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

JÚNIOR, J. S.; BRAMBRATTI, N.; HEMKEMEIERI, M. Aspectos ambientais da substituição de componentes em fibra de vidro por componentes em ABS (acrilonitrila butadieno estireno) em uma indústria de produção de carrocerias de ônibus. **Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)**, v. 23, n. 2, p. 33-38, jul/dez, 2014.

KHAN, J. A.; KHAN, M. A. The use of jute fibers as reinforcements in composites. In: FARUK, O.; SAIN, M. **Biofiber reinforcements in composite materials**. 1st ed. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2015. p. 3-34.

KEHL. **Aglomerantes**. São Carlos, [20--?]. Disponível em: [https://www.kehl.ind.br/catalogos/KEHL\\_-\\_Aglomerante\\_1.pdf](https://www.kehl.ind.br/catalogos/KEHL_-_Aglomerante_1.pdf). Acesso em: 25 nov. 2019.

KEMERICH, P. D.; PIOVESAN, M.; BERTOLETTI, L. L.; ALTMAYER S.; HOHMOVORPAGEL, T. Fibras de vidro: caracterização, disposição final e impactos ambientais gerados. **REGET/UFSM**, v. 10, n. 10, p. 2112-2121, jan/abr. 2013.

KIRON, M. I. **Basic weavestructure**.1 ilustração, p&b. 2012. Disponível em: <http://textilelearner.blogspot.com.br/2012/07/basic-woven-fabric-structure-plain.html>. Acesso em: 05 set. 2019.

KIUCHI, Y.; IJI, M.; NAGASHIMA, H.; MIWA, T. Increase in flame retardance of glass-epoxy laminates without halogen or phosphorous compounds by simultaneous use of incombustible-gas generator and charring promoter. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 3367-3375, 2006.

KOMURIAH, A; KUMAR, N. S.; PRASAD, B. D. Chemical composition of natural fibers and its influence on their mechanical properties. **Mechanics of Composite Materials**, v. 50, n. 3, p. 359–376, 2014.

KÖNIG, A.; MALEK, A.; FEHRENBACHER, U.; BRUNKLAUS, G.; WILHELM, M.; HIRTH, T. Silane-functionalized flame-retardant aluminum trihydroxide in flexible polyurethane foam. **Journal of Cellular Plastics**, v. 46, p. 395-413, sep. 2010.

LAI, W. L.; MARIATTI, M.; MOHAMAD JANI; S. The properties of woven kenaf and betel palm (*Areca catechu*) reinforced unsaturated polyester composites. **Polymer Plastics Technology and Engineering**, v. 44, ed. 12, p. 1193-1199, 2008.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26 no. spe, p. 82-92, jan. 2016.

LEÃO, F. G. **Retrofit**. In: Design Culture, [S.l.: s.n], 17 jan. 2017. Disponível em: <https://designculture.com.br/retrofit>. Acesso em: 05 set. 2019.

LEBRÃO, G. W. Fibra de carbono. **Revista Plástico Sul**, out. 2008.

LEVCHIK, S. V.; WEIL, E. D. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes – a review of the recente literature. **Polymer International**, v. 53, ed. 11, p. 1585-1610, nov. 2004.

LEWIN, M. Synergistic and catalytic effects in flame retardancy of polymeric materials – an overview. **Journal of Fire Sciences**, v. 17, jan/feb. 1999.

LIMA, J. E. S. **Estudo e desenvolvimento de argamassa elastomérica com base uretânica**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

LOTTO, O. D. **Desenvolvimento de uma câmara para ensaio de inflamabilidade vertical e horizontal e ensaios na poliuretana**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2017.

LIU, X. Y.; DAI, G. C. Surface modification and micromechanical properties of jute fiber mat reinforced polypropylene composites. **eXPRESS Polymer Letters**, v.1, n.5, p. 299-307, 2007.

MALHOTRA, N.; SHEIKH, K.; RANI, S. A review on mechanical characterization of natural fiber reinforced polymer composites. **Journal of Engineering Research and Studies**, v. 3, ed. 1, p. 75-80, jan/mar. 2012.

MALLICK, P.K. **Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.

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

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2005.

MARINHO, N. P.; NASCIMENTO, E. M.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E.; C. NETO, S.; AZEVEDO, E. C. Caracterização física e térmica de compósito de poliuretano derivado de óleo de mamona associado com partículas de bambu. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 201-205, 2013.

MARKET RESEARCH REPORT. **Polyurethane (PU) market analysis by product (rigid foam, flexible foam, coatings, adhesives & sealants, elastomers), by end-use (furniture & interiors, construction, electronics & appliances, automotive, footwear, packaging), & segment forecasts, 2014 – 2025**. San Francisco, CA: Grand View Research, feb. 2017. Disponível em: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>. Acesso em 18 nov. 2017.

MARQUES, D. V.; SILVA, H. R.; ARAUJO, H.; EGERT, P.; MAGNAGO, R. F. Propriedades de isolamento térmico, acústico e de resistência à compressão de placas de PU com a incorporação de resíduo de PET e alumina. **Mix Sustentável**, v. 2, n. 1, abr. 2016.

MARQUES, D. V.; BARCELOS, R. L.; SILVA, H. R. T.; EGERT, P.; PARMA, G. O. C.; GIROTTO, E.; CONSONI, D.; BENAVIDES, R.; SILVA, L.; MAGNAGO, R. F. Recycled polyethylene terephthalate-based boards for thermal acoustic insulation. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, p. 251-262, 2018.

MENGER, R. K.; VERONESE, V. B.; PETZHOLD, C. L. Poliuretanos sintetizados a partir de óleos vegetais modificados. *In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA*, 31, 2008, Águas de Lindóia. **Resumos [...]**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2008.

MILANESE, A. C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Flexural behavior of sisal/castor oil-based polyurethane and sisal/phenolic composites. **Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 191-197, 2012.

MITRA, B. C. Environment friendly composite materials: biocomposites and green composites. **Defence Science Journal**, v. 64, n. 3, p. 244-261, 2014.

MISNON, I. M.; ISLAN, M.M.; EPAARACHCHI, J.A.; LAU, K. Potentiality of utilising natural textile materials for engineering composites applications. **Materials and Design**, v. 59, p. 359-368, 2014.

MONTEIRO, S. N.; TERRONES, L. A. H.; CAMERINI, A. L.; PETRUCCI, L. J. T.; D'ALMEIDA, J. R. M. Propriedades de compósitos de tecido de juta descartado reforçando matriz de polietileno reciclado. **Revista Matéria**, v. 11, n. 4, p. 403-411, 2006.

MOORE, M. H.; FERRANTE, R. F.; MOORE, W. J.; HUDSON, R. Infrared spectra and optical constants of nitrile ices relevant to Titan's atmosphere. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 191, p. 96-112, 2010.

MORGAN, A. B.; GILMAN, J. W. An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. **Fire and Materials**, v. 37, p. 259-279, jun. 2013.

MORVOVÁ, M. Dc corona discharges in CO<sub>2</sub>-air and CO-air mixtures for various electrode materials. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 31, p. 1865-1874, 1998.

MOURITZ, A. P. Review of smoke toxicity of fiber-polymer composites used in aircraft. **Journal of Aircraft**, v. 46, n. 3, may/jun. 2009.

NAIR, K. C. M.; KUMAR, R. P.; THOMAS, S.; SCHIT, S.C.; RAMAMURTHY, K. Rheological behavior of short sisal fiber-reinforced polystyrene composites. **Composites: Part A**, v. 31, n. 11, p. 1231-1240, 2000.

NAKAI, N.; MURATA, M.; NAGAHAMA, M.; HIRASE, T.; TANAKA, M.; FUJIKAWA, T.; NAKAO, N.; NAKASHIMA, K.; KAWANISHI, S. Oxidative DNA damage induced by toluene is involved in its male reproductive toxicity. **Free Radical Research**, v. 37, n. 1, p. 69-76, 2003.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

NETO, J. R. A.; CARVALHO, L. H.; ARAÚJO, E. M. Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/fibra de juta. **Polímeros**, v.17, n.1, jan/mar. 2007.

NORZALI, N. R. A. A.; BADRI, K. H.; NUAWI, M. Z. Loading effect of aluminum hydroxide onto the mechanical, thermal conductivity, acoustical and burning properties of the palm-based polyurethane composites. **Sains Malaysiana**, v. 40, n. 7, p. 737-742, jul. 2011.

OLIVEIRA, M. G.; COSTA, D. M. R.; AMORIM, A. A. P. O.; OLIVEIRA, M. C.; FRANCISCO, V.S.; VIRGOLINO, M. H. Avaliação da resistência de materiais compósitos flexíveis. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 21., 2014, Cuiabá. **Anais [...]**. São Paulo: Metallum Congressos Técnicos e Científicos, p. 6975-6982, 2014.

ORTH, C. M.; BALDIN, N.; ZANOTELLI, C. T. Implicações do processo de fabricação do compósito plástico reforçado com fibra de vidro sobre o meio ambiente e a saúde do trabalhador: o caso da indústria automobilística. **Revista Produção Online**, v.12, n. 2, p. 537-556, 2012.

PARDINI, L. C.; PERES, R. J. C. Tecnologia de fabricação de pré-impregnados para compósitos estruturais utilizados na indústria aeronáutica. **Polímeros**, v. 6, n. 2, abr/jun. 1996.

PIVONKA, N. L.; KAPOSTA, C.; HELDEN, G.; MEIJER, G.; WÖSTE, L.; NEUMARK, D. M.; ASMIS, K. R. Gas phase infrared spectroscopy of cluster anions as a function of size: The effect of solvation on hydrogen-bonding in Br – (HBr) 1,2,3 clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 117, n. 14, p. 6493-6499, 2002.

PLEPIS, A. M. G. **Caracterização térmica e viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas de óleo de mamona**. 1991. Tese (Doutorado em Química: Química Analítica), Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.

POPOVIĆ, M.; MILJKOVIĆ, J.; SIMENDIĆ, J. B.; PAVLIČEVIĆ, J.; RISTIĆ, I. Curing characteristics of low emission urea-formaldehyde adhesive in the presence of wood. **Wood Research**, v. 56, n. 4, p. 589-600, jan. 2011.

PRADO, L. A. S. A.; SRIYAI, M.; GHISLANDI, M.; BARROS-TIMMONS, A.; SCHULTE, K. Surface modification of alumina nanoparticles with silane coupling agents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 12, p. 2238-2245, 2010.

PROTZEK, G. R. **Obtenção e caracterização do compósito de casca de pinhão com poliuretana derivada do óleo de mamona**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

RAM, K.; BAJPAI, P. K. Effect of chemical treatment on thermal properties of natural fibers. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 455, 2018.

RAMAZANI, S.A. A.; RAHIMI, A.; FROUNCHI, M.; RADMAN, S. Investigation of flame retardancy and physical-mechanical properties of zinc borate and aluminum hydroxide propylene composites. **Materials and Design**, v. 29, p. 1051-1056, 2008.

RAMOS, M. S. A. **Estudo de retardantes de chama, isentos de halogéneos, em espumas de Poliuretano monocomponente**. 2015. Relatório de Estágio de Natureza Profissional (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2015.

REYES, J. M.; RAMOS, B. M. P.; ISLAS, C. Z.; ARRIAGA, W. C.; QUINTERO, P. R.; JACOME; A. T. Chemical and morphological characteristics of ALD  $Al_2O_3$  thin-film surfaces after immersion in pH buffer solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 10, p. B201-B206, 2013.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O Uso de Compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros**, v. 10, n. 2, abr/jun. 2000.

RIBEIRO, L. M.; LADCHUMANANANDASIVAM, R.; GALVÃO, A. O.; BELARMINO, D. D. Flamabilidade e retardância de chama do compósito: poliéster insaturado reforçado com fibra de abacaxi (PALF). **HOLOS**, ano 29, v. 1, 2013.

ROMERO, L. L.; VIEIRA, J. O. W. M.; MEDEIROS, L. A. R.; MARTINS, R. F. Têxtil. *In*: BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Fibras artificiais e sintéticas**. Brasília: BNDES Setorial, 1995. Disponível em: [https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes\\_pt/Galerias/Convivencia/Publicacoes/Consulta\\_Expressa/Tipo/BNDES\\_Setorial/199507\\_5.html](https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Galerias/Convivencia/Publicacoes/Consulta_Expressa/Tipo/BNDES_Setorial/199507_5.html). Acesso em: 05 set. 2019.

ROTHON, R. N. **Particulate-fillet polymer composites**. 2nd ed. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2003.

ROZMAN, H.D.; AHMADHILMI, K.R.; ABUBAKAR, A. Polyurethane (PU)-oil palm empty fruit bunch (EFB) composites: the effect of EFBG reinforcement in mat form and isocyanate treatment on the mechanical properties. **Polymer Testing**, v. 23, p. 559-565, 2004.

SANJAY, M. R.; ARPITHA, G. R.; LAXMANA NAIK, L.; GOPALAKRISHNA, K.; YOGESHA, B. Applications of natural fibers and its composites: an overview. **Natural Resources**, v. 7, n. 3, p. 108-114, 2016.

SAPUAN, S.M.; LEENI, A.; HARIMI, M.; BENG, Y.K. Mechanical properties of woven banana fibre reinforced epoxy composites. **Journal of Materials and Design**, v. 27, 2006.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G.C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. **Polymer Science**, v. 34, p. 982-1021, 2009.

SCHUDER, M. D.; LOVEJOY, C. M.; LASCOLA, R.; NESBITT, D. J. High resolution, jetcooled infrared spectroscopy of  $(\text{HCl})_2$ : Analysis of  $\nu_1$  and  $\nu_2$  HCl stretching fundamentals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, p. 4346-4362, 1993.

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

SILVA, R. A. D.; SANTOS, J. K. D.; FELIPE, R. C. T. S.; FELIPE, R. N. B. Agentes externos influenciam o comportamento mecânico dos compósitos poliméricos – Estudo de casos. **HOLOS**, ano 26, v. 5, 2010.

SILVA, A. A. X.; SILVA, E. H. P.; JANES, D. B.; DOMICIANO, S. M.; COSTA, R. R. C. Mechanical behavior of composite of polyurethane reinforced with cotton fiber and alumina trihydrate. In: ABCM International Congress of Mechanical Engineering, 24th, 2017, Curitiba. **Anais [...]**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

SILVA, A. A. X. **Comportamento mecânico e de inflamabilidade do compósito de poliuretano derivada de óleos vegetais (PU) reforçado com fibra de algodão e alumina trihidratada**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procopio, 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

SILVESTRE FILHO, G. D. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

SINGH, H.; JAIN, A. K. Ignition, combustion, toxicity, and fire retardancy of polyurethane foams: a comprehensive review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 1115-1143, 2008.

SINGHA, A. S.; THAKUR, V. K. Mechanical properties of natural fiber reinforced polymer composites. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 5, p. 791-799, oct. 2008.

SIQUEIRA, E. J. **Compósitos de resina estervinílica reforçados com fibras da *Luffa cylindrica* modificadas superficialmente**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT/UFOP/CETEC/UEMG, Ouro Preto, 2008.

SHACKELFORD, J. F. **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SHARMA, P. R.; JOSHI, R.; SHARMA, S. K.; HSIAO, B. S. A simple approach to prepare carboxycellulose nanofibers from untreated biomass. **Biomacromolecules**, v. 18, p. 2333-2342, 2017.

SOUSA, J. T. **Conceitos Básicos da Produção Têxtil Tecidos**. 1 ilustração, p&b. 2014. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAgctYAK/textil-conceitos-basicos-producao-textil-tecidos>. Acesso em: 05 set. 2019.

SOUSA, L. K. **Produção e caracterização mecânica de compósitos de resina poliuretana à base de óleo de mamona e fibras de rami, sisal e bucha vegetal**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SOUZA, C. S. R.; MARLET, J. M. F.; CARDOSO, A. M.; REZENDE, M. C. Estudo do comportamento térmico de laminados carbono/epóxi submetidos a múltiplos ciclos térmicos. **Polímeros**, v. 26, n. spe, p. 8-15, jan. 2016.

SPEITEL, L. C. Gas analysis and toxicity assessment of combustion products of aircraft materials. *In: Materials Working Group Meeting, 2006, Atlantic City, NJ. Anais eletrônicos* [...]. Disponível em: <https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/materials/Speitel-Materials-2006March-FTIR0316c.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2017.

STEC, A. A.; HULL, T. R.; PURSER, D. A.; PURSER, J. A. Fire toxicity assessment: comparison of asphyxiant yields from laboratory and large scale flaming fires. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FIRE SAFETY SCIENCE*, 11, 2014, Christchurch. **Proceedings** [...]. Wales: Fire Safety Science, 2014. p.404-418.

TANAKA, R.; HIROSE, S.; HATAKEYAMA, H. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol. **Bioresource Technology**, n. 99, v. 9, p. 3810-3816, 2008.

THIRUMAL, M.; SINGHA, N. K.; KHASTGIR, D.; MANJUNATH, B. S.; NAIK, Y. Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foams: effect of alumina trihydrate and triphenylphosphate on the properties of polyurethane foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 2260-2268, 2010.

THOMAS, S.; DATTA, J.; HAPONIUK, J.; REGHUNADHAN, A. **Polyurethane polymers: composites and nanocomposites**. 1st ed. Kidlington: Elsevier, 2017.

TOLEDO, R. R.; SANTOYO, V. R.; SÁNCHEZ, D. M.; ROSALES, M. M. Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by hydrolysis/precipitation method. **Nova Scientia**, v. 10, n. 20, p. 83-99, 2018.

TROVATI, G.; SANCHES, E. A.; NETO, S. C.; MASCARENHAS, Y. P.; CHIERICE, G. O. Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 263-268, 2010.

TURKU, I.; KESKISAARI, A.; KÄRKI, T.; PUURTINEN, A.; MARTTILA, P. Characterization of wood plastic composites manufactured from recycled plastic blends. **Composite Structures**, v. 161, p. 469-476, feb. 2017.

UNITED STATES. Federal Aviation Administration (FAA). Technical Report DOT/FAA/CT-84/30. [The Role of Aircraft Panel Materials in Cabin Fires and their Properties]. **U.S. Department of Transportation**: Atlantic City Airport, NJ, jun. 1985.

UNITED STATES. Federal Aviation Administration (FAA). Technical Report DOT/FAA/AR-98/34. [Health hazards of combustion products from aircraft composite materials]. **U.S. Department of Transportation**: Washington, DC, sep. 1998.

UNITED STATES. Federal Aviation Administration (FAA). Technical Report DOT/FAA/AR-00/12. [Aircraft materials fire test handbook]. **U.S. Department of Transportation**: Washington, DC, apr. 2000.

UNITED STATES. Federal Aviation Administration (FAA). Advisory Circular 20-107B. [Composite aircraft structure]. **U.S. Department of Transportation**: Responsible Office AIR-100, 8 sep. 2009.

UNITED STATES. Federal Aviation Administration (FAA). Advisory Circular 20-178. [Flammability Testing of Aircraft Cabin Interior Panels After Alterations]. **U.S. Department of Transportation**: Responsible Office AIR-100, 4 jun. 2012.

UNITED STATES. Federal Aviation Administration (FAA). Advisory Circular 20-178. [Flammability Testing of Aircraft Cabin Interior Panels After Alterations]. **U.S. Department of Transportation**: Responsible Office AIR-100, 4 jun. 2012.

UNITED STATES. Federal Aviation Administration (FAA). [Title 14 Code of Federal Regulations Part 25 - Airworthiness Standards: transport category airplanes]. **U.S. Department of Transportation**: Office of the Federal Register (OFR) and the Government Publishing Office. Disponível em: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=a93f55bf4af3dc974c5dc802590525ee&mc=true&node=pt14.1.25&rgn=div5>. Acesso em: 06 set. 2019.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. 13. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2000.

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

VASCO, M. C.; CLARO NETO, S.; NASCIMENTO, E. M.; AZEVEDO, E. Gamma radiation effect on sisal / polyurethane composites without coupling agents. **Polímeros**, v. 27, n. 2, p. 165-170, 29 jun. 2017.

VASUDEVAN, S.; KANNAN, B. S.; LAKSHMI, J.; MOHANRAJ, S.; SOZHAN, G. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of fluoride from water. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 86, n. 3, p. 428-436, 2011.

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

VERA, R. V. **Estruturas aeronáuticas de interior em compósito natural: fabricação, análise estrutural e de inflamabilidade**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

VILAR, W. D. **Química e tecnologia de poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. *E-book*. Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br/>. Acesso em: 06 set. 2019.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações**. 1. ed. [S.l.]: Artliber Editora Ltda, 2005.

WITIK, R. A.; TEUSCHER, R.; MICHAUD, V.; LUDWIG, C.; MÅNSON, J. E. Carbon fibre reinforced composite waste: an environmental assessment of recycling, energy recovery and land filling. **Composites: Part A**, v. 49, p. 89–99, 2013.

ZODIAC AEROSPACE. **Zodiac Airline Interior Integration**. [S.l.: s.n], [20--]. Disponível em: <http://www.zodiacaerospace.com/en/zodiac-airline-interior-integration#x1>. Acesso em: 29 de novembro de 2017.

## APÊNDICE A - Detalhamentos da obtenção e resultados das caracterizações das amostras

Durante a pesquisa, foram obtidas e testadas múltiplas amostras com diferentes fluxos de processos de trabalho, métodos de obtenção, quantidades de pré-polímero e polioliol e ATH, até chegar às amostras que foram utilizadas como referência e que atenderam ao propósito estabelecido. Neste apêndice são apresentados os detalhamentos da obtenção e resultados das caracterizações dessas outras amostras que fizeram parte da pesquisa.

A Tabela A1 apresenta os dados e os resultados de propriedades mecânicas em flexão conforme norma ASTM D 790-17, das amostras de compósito de PU derivado do óleo vegetal e tecido de juta com razões de 1g de pré-polímero para 1g de polioliol, e 1g de pré-polímero para 1,25g de polioliol. Também foi variada a quantidade de 0 e 7% de ATH em massa do compósito, e o tempo de descanso após misturar o pré-polímero com polioliol, antes de misturar o ATH à PU. Para a preparação das amostras de compósito, o tecido de juta foi cortado nas dimensões do molde (18,5 x 12,5 cm) e seco em estufa por 24 horas a 50 °C. No processo de montagem do compósito, o poliuretano sem ou com ATH foi distribuído uniformemente entre seis camadas de tecido, para depois ser submetido à pressão de 2,5 MPa por 24 horas à temperatura ambiente. Este foi um estudo prévio para definir a razão de pré-polímero e polioliol, e do tempo de reação para polimerização da PU antes da mistura com ATH, seguindo o processo de obtenção 2 da seção 3.1.2.

**Tabela A1 - Propriedades mecânicas em flexão obtidas de amostras com diferentes proporções/razões de pré-polímero/polioliol e diferentes quantidades de ATH**

Amostras	Razão	ATH (%)	Reação (min.)	$\sigma_f$ (MPa)	S (MPa)	$E_f$ (GPa)	S (GPa)	Deformação (mm)	S (mm)
A	1=1	0	-	52,72	0,66	2,97	0,40	9,80	2,75
B	1=1	7	0	61,36	2,86	3,88	0,45	10,97	1,74
C	1=1	7	10	60,75	3,98	3,48	0,22	11,71	2,56
D	1=1	7	20	64,00	7,05	3,88	0,53	12,08	2,30
E	1=1,25	0	-	57,48	4,16	3,47	0,43	13,35	0,31
F	1=1,25	7	0	67,73	4,61	4,32	0,41	13,00	3,01
G	1=1,25	7	10	67,75	3,70	4,37	0,48	10,90	1,14
H	1=1,25	7	20	73,21	2,33	4,46	0,19	11,60	2,05

Fonte: Autoria própria.

As definições dos dados das colunas das tabelas são:

- amostra: identificação da amostra;
- razão: razão da quantidade de pré-polímero para quantidade de polioliol;
- ATH: porcentagem mássica da ATH na amostra;
- reação: tempo de descanso em minutos após a mistura do polioliol no pré-polímero para reação de polimerização, antes da mistura da ATH;
- $\sigma_f$ : tensão máxima em flexão dada em MPa;
- $E_f$ : módulo elástico em flexão dado em GPa;
- deformação: deformação do corpo de prova até a ruptura em milímetros;
- S : desvios padrão de tensão máxima em flexão dado em MPa, de módulo elástico em flexão dado em GPa e deformação em milímetros.

Os resultados dos ensaios em flexão das amostras indicaram que as amostras com razões de 1=1,25 de pré-polímero/polioliol, e descanso entre 10 e 15 minutos antes da adição de ATH na PU, têm propriedades mecânicas em flexão maiores, destacadas em verde na Tabela A1. Com 20 minutos de reação a viscosidade da PU aumenta tanto que dificulta a mistura da ATH na PU.

O segundo estudo com o processo de obtenção 2, porém utilizando um tempo de reação de 5 minutos, com razão de 1g de pré-polímero para 1,2g de polioliol, variando-se a quantidade de ATH em 0, 7, 12 e 18% em massa da amostra, tem seus resultados de ensaios de flexão mostrados na Tabela A2.

**Tabela A2 - Propriedades mecânicas em flexão obtidas de amostras com diferentes quantidades de ATH**

Amostras	Razão	ATH (%)	Reação (min.)	$\sigma_f$ (MPa)	S (MPa)	$E_f$ (GPa)	S (GPa)	Deformação (mm)	S (mm)
I	1=1,2	0	-	47,92	1,00	3,72	0,65	6,60	0,95
J	1=1,2	7	5	63,12	0,80	4,18	0,69	7,07	0,88
K	1=1,2	12	5	62,89	2,79	4,58	0,57	6,33	0,38
L	1=1,2	18	5	57,08	3,07	3,89	0,44	6,31	0,83

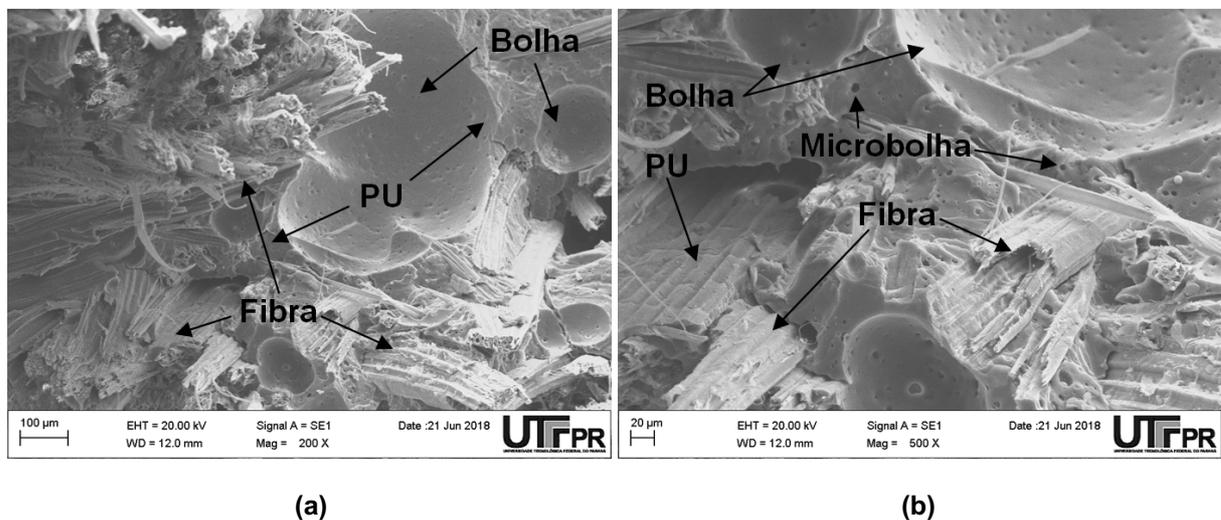
Fonte: Autoria própria.

Os dados dos ensaios de flexão conforme norma ASTM D 790-17 indicam que ocorre aumento nas propriedades mecânicas de flexão com a adição de ATH. Com a adição de até 12% em massa de ATH na amostra K, as propriedades mecânicas aumentam. Com 18% em massa de ATH na amostra L as propriedades mecânicas diminuem, mas continuam melhores do que a amostra I sem adição de ATH.

Comparando-se os resultados de propriedades mecânicas em flexão das amostras F e G da Tabela A1, com os resultados da amostra J da Tabela A2, observou-se que as propriedades das amostras com razão de 1g de pré-polímero para 1,25g de polioliol, eram melhores que para a razão de 1g de pré-polímero para 1,2g de polioliol.

Foram feitas imagens de MEV na região da fratura dos ensaios de flexão das amostras da Tabela A2. Na Figura A1 as micrografias de MEV da região da fratura da amostra I, de compósito sem ATH após ensaio de flexão, mostram a interação fibra-matriz, e a região de bolhas na PU. A fratura da matriz apresenta características de fratura frágil, com regiões de espelho presentes na fratura, que iniciam em pontos de concentração de tensão como bolhas, impurezas e extremidade da fibra, e houve arrancamento e quebra das fibras. Observa-se que não há vazios na interface matriz-fibra, indicando boa adesão entre elas. As bolhas e microbolhas presentes na matriz podem estar associadas a não aplicação de vácuo na preparação da matriz.

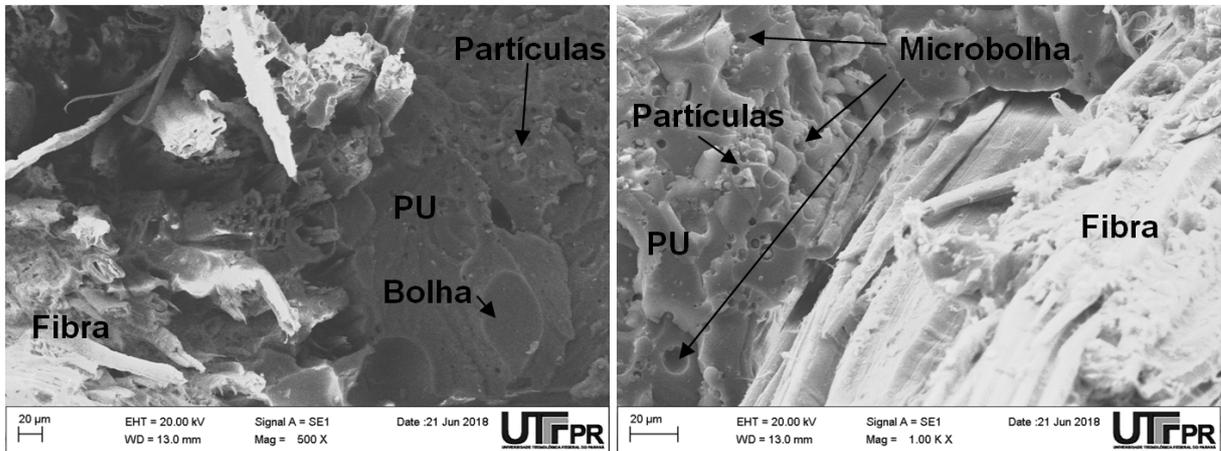
**Figura A1 - Micrografias de MEV da fratura da amostra I de compósito sem ATH após ensaio de flexão (a) interação fibra matriz e (b) região de bolhas**



Fonte: Autoria própria.

Na Figura A2 as micrografias de MEV da região da fratura da amostra J, de compósito com 7% de ATH após ensaio de flexão, mostram partículas e a região de microbolhas na PU. Houve aumento na quantidade de microbolhas, e há partículas na região da fratura, que podem ser partículas de ATH. Observa-se que a introdução da ATH não mudou a adesão na interface matriz-fibra.

**Figura A2 - Micrografias de MEV da fratura da amostra J de compósito com 7% de ATH após ensaio de flexão (a) partículas e (b) região de microbolhas**



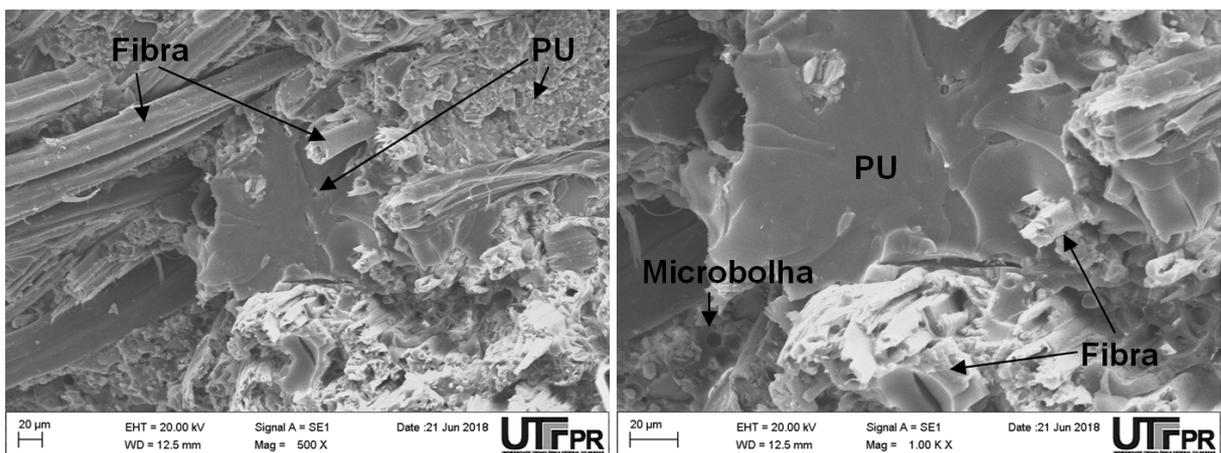
(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Na Figura A3 as micrografias de MEV da região da fratura da amostra K, de compósito com 12% de ATH após ensaio de flexão mostram partículas e a região de microbolhas na PU.

**Figura A3 - Micrografias de MEV da fratura da amostra K de compósito com 12% de ATH após ensaio de flexão (a) partículas e (b) região de microbolhas**



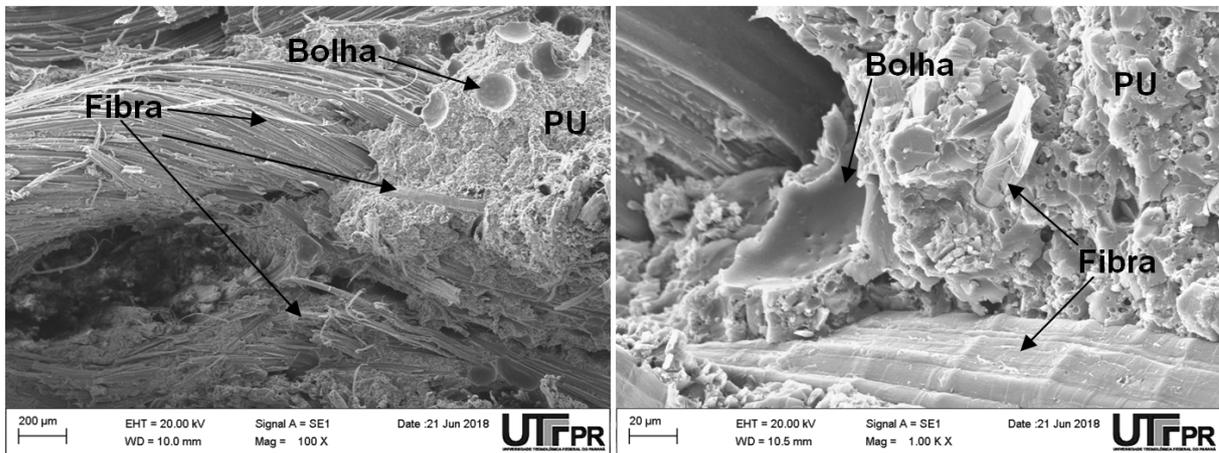
(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Na Figura A4 as micrografias de MEV da região da fratura da amostra L, de compósito com 18% de ATH após ensaio de flexão mostram partículas, e a região de microbolhas na PU.

**Figura A4 - Micrografias de MEV da fratura da amostra L de compósito com 18% de ATH após ensaio de flexão (a) partículas e (b) região de microbolhas**



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

Nas Figuras A3 e A4 pode-se observar que quanto maior a quantidade de ATH no compósito, maior é a quantidade de microbolhas na matriz. Mas se observa que o aumento da quantidade de ATH não cria vazios entre a matriz e as fibras, indicando que a adesão permanece constante.

Quando a quantidade de partículas na matriz aumenta, a resistência do compósito tende a diminuir, pois as partículas tendem a aglomerar-se, induzindo pontos de concentrações de tensões, fazendo as trincas crescerem até a falha por fratura. O tamanho das partículas de enchimento influencia na rugosidade da fratura do compósito. Quando uma trinca chega a uma partícula menor, esta deflete a trinca, produzindo uma superfície de fratura mais lisa. Por outro lado, quando a trinca chega em partículas maiores, passa através das partículas, principalmente partículas de ATH, que são fracas mecanicamente na direção [001], produzindo uma superfície de fratura mais rugosa. Aumentando-se a quantidade de partículas no compósito, amplia-se a quantidade de partículas maiores no compósito.

As micrografias de MEV indicaram boa aderência entre a PU e a fibra de juta. No decorrer da pesquisa foram testados em flexão conforme norma ASTM D 790-17 outros compósitos relacionados na Tabela A3.

**Tabela A3 - Propriedades mecânicas em flexão obtidas de amostras com diferenças nos processos de obtenção**

Amostra	PU (%)	ATH (%)	TC (%)	PO	T (°C)	UR (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_f$ (MPa)	S (MPa)	$E_f$ (GPa)	S (GPa)
M	40	33	27	3	24,2	73	1,49	61,36	4,12	3,71	0,33
N	38	33	29	4	24,6	77	1,47	61,34	2,51	3,88	0,18
O	34	40	25	2	21,2	76	1,51	56,84	2,79	4,42	0,34

Fonte: Autoria própria.

Em complemento aos significados dos dados das colunas anteriormente informados:

- PU: é a porcentagem em massa de PU na amostra;
- TC: é a porcentagem em massa de fibras de juta tramadas em forma de tecido na amostra;
- PO: é o tipo de processo de obtenção utilizado para amostra;
- T: temperatura ambiente durante a obtenção da amostra em °C;
- UR: umidade relativa do ambiente durante a obtenção da amostra em porcentagem;
- densidade: densidade final da amostra em g/cm<sup>3</sup>.

A amostra M de PU de óleo vegetal com tecido de juta e 33% em massa de ATH foi obtida segundo a utilização do processo de obtenção 1 da seção 3.1.2 como referência, mas esperando 15 minutos para reação de polimerização do PU antes de adicionar o ATH, e sem aplicação de vácuo da etapa 8. Comparando as propriedades mecânicas de flexão da amostra M com as da amostra 11COM1ATH32, obtida pelo processo de obtenção 1, com 32% em massa de ATH, verificou-se que a amostra M apresentou resultados de tensão máxima em flexão e módulo elástico em flexão menores, desta forma não se deu prosseguimento com um possível processo de obtenção 3 utilizado para confeccioná-la.

O mesmo sucedeu com outro possível processo de obtenção 4, utilizado na amostra N. A amostra N de PU de óleo vegetal com tecido de juta e 33% em massa de ATH foi obtida de acordo com a utilização do processo de obtenção 2 da seção 3.1.2 como referência, mas sem espera para reação de polimerização da PU antes de adicionar o ATH, e com aplicação de 5 minutos de vácuo após a mistura da ATH no PU. Comparando as propriedades mecânicas de flexão da amostra N com a da amostra 11COM1ATH32, e a da amostra 9COM2ATH30, obtida pelo processo de obtenção 2 e com 30% em massa de ATH, verificou-se que a amostra N apresentou resultados de tensão máxima em flexão e módulo elástico em flexão menores.

A amostra O de PU de óleo vegetal com tecido de juta e 40% em massa de ATH foi obtida utilizando o processo de obtenção 2 da seção 3.1.2, mas o tecido de fibras de juta ficou por 24 horas em estufa com temperatura de 100 °C. O tecido de juta apresentou um aspecto queimado, com as fibras mais escuras. Comparando-se as propriedades mecânicas da amostra O, com as da amostra 19COM2ATH40, que tem a mesma quantidade de ATH e seguiu o processo de obtenção 2 da seção 3.1.2, verificou-se que a amostra O apresentou queda da tensão máxima em flexão, e ganho no módulo elástico em flexão.

Compósitos obtidos pelo processo de obtenção 3, descrito acima, também foram ensaiados por inflamabilidade seguindo a norma *Aircraft Materials Fire Test Handbook*, conforme Tabela A4. Ambas as amostras P e Q não cumpriram o requisito aeronáutico de inflamabilidade.

**Tabela A4 - Resultados de ensaios de inflamabilidade para amostras utilizando o processo de obtenção 3**

Amostra	PU (%)	ATH (%)	TC (%)	T (°C)	UR (%)	Esp. (mm)	Chama (s)	Tempo Gota (s)	Comprimento de queima < 152 (mm)	Δ Peso (g)
P	43	24	34	20,7	69	4,35	> 30	0	70	-2,0
Q	35	32	33	20,3	68	3,50	> 30	0	70	-1,0

Fonte: Autoria própria.

Em complemento aos significados dos dados das colunas anteriormente informados:

- esp.: espessura da amostra;
- chama (s): tempo médio em segundos de chama autossustentada na amostra até sua extinção, após a retirada do queimador. Para tempos de chama média acima do indicado, o símbolo > acompanhado do tempo é mostrado na tabela. Quando o tempo de chama ultrapassou 45 segundos, a chama na amostra foi apagada;
- tempo de gota (s): tempo em segundo até a extinção da chama nas gotas a contar do momento do desprendimento da amostra. Para 0 s não houve gotejamento;
- comprimento de queima < 152 (mm): comprimento médio de queima da amostra mensurada após limpeza da mesma deve ser menor que 152 milímetros. Os comprimentos de queima das tabelas são mensurados após a autoextinção da chama, ou após a extinção forçada decorridos 45 segundos de chama na amostra;

-  $\Delta$  peso (g): variação de massa em gramas da amostra após ensaio em comparação com a massa antes do ensaio. A variação de massa não é requisito.

Resultados de ensaio de inflamabilidade de uma amostra que utilizou um processo de obtenção diferente do descrito na seção 3.1.1 são mostrados na Tabela A5.

**Tabela A5 - Resultados de ensaios de inflamabilidade para amostras utilizando o processo de obtenção diferente**

Amostra	PU (%)	ATH (%)	T (°C)	UR (%)	Esp. (mm)	Chama (s)	Tempo Gota (s)	Comprimento de queima < 152 (mm)	$\Delta$ Peso (g)
R	70	30	20,9	68	5,70	31	0	100	-3,0

Fonte: Autoria própria.

A amostra R também não obteve sucesso no cumprimento com o requisito aeronáutico de inflamabilidade, pois o tempo médio de chama autossustentada foi superior a 15 segundos. A diferença no processo e obtenção em comparação ao descrito na seção 3.1.1 é que a ATH utilizada ficou por 24 horas na estufa a 50 °C antes de ser adicionada, e foram aguardados 15 minutos para a polimerização da PU antes de misturar a ATH.