



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

**ESTUDO DO ENVELHECIMENTO ACELERADO DE MATERIAIS COMPÓSITOS
REVESTIDOS COM POLIURETANO APLICADOS EM AEROGERADORES**

ALEXANDRE DE SOUZA RIOS

Orientadores: JUDITH PESSOA DE ANDRADE FEITOSA
ELINEUDO PINHO DE MOURA

Fortaleza - CE

Maio 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

R453e

Rios, Alexandre de Souza

Estudo do envelhecimento acelerado de materiais compósitos revestidos com poliuretano aplicados em aerogeradores / Alexandre de Souza Rios. – 2012.

147 f.: il. color. enc. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2012.

Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Orientação: Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa

Coorientação: Prof. Dr. Elineudo Pinho de Moura

1. Ciência dos materiais. 2. Energia eólica. 3. Degradação de materiais. I. Título.

CDD 620.11



Universidade Federal do Ceará
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ALEXANDRE DE SOUZA RIOS

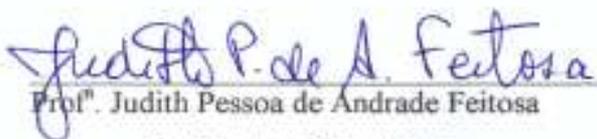
**ESTUDO DO ENVELHECIMENTO ACELERADO DE MATERIAIS
COMPÓSITOS REVESTIDOS COM POLIURETANO APLICADOS EM
AEROGERADORES**

A Comissão de Dissertação composta pelos professores, Judith Pessoa de Andrade Feitosa, Presidenta e Orientadora, da Universidade Federal do Ceará; Elineudo Pinho de Moura, da Universidade Federal do Ceará e Wanderley Ferreira de Amorim Júnior, da Universidade Federal de Campina Grande, considera o candidato:

APROVADO

NÃO APROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da
Universidade Federal do Ceará, em 25 de maio de 2012.


Prof. Judith Pessoa de Andrade Feitosa

Presidenta e Orientadora


Prof. Elineudo Pinho de Moura

Membro


Prof. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior

Membro

*Dedico este trabalho aos meus pais Francisco e Ana, irmãos
Rafael e Larissa e avós Pedro e Terezinha (eterna presença viva)*

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo amor, força, determinação em todos os momentos e por continuamente me fazer ter força e vontade de crescer profissional, social e eticamente. Obrigado Senhor, pelas bênçãos alcançadas.

Aos meus pais, Francisco e Ana, irmãos, Rafael e Larissa, pelo apoio incondicional, pelas sábias palavras nos momentos certos, pela amizade, por acreditar e incentivar esse trabalho e por oferecer continuamente, desde o colegial, as melhores condições de estudo e pesquisa no nosso lar.

A todos os meus amigos, em especial: Vitor, Albano, Rafael, Luis Filipe Back, Diego, Roberta e Luiza. Todos vocês são excepcionais, obrigado por cada comemoração de nossas conquistas, pelas incontáveis palavras de apoio e por me distrair, em momento oportuno.

A Prof^a. Judith, pela orientação, ensinamentos, paciência, pela oportunidade de desenvolver esse projeto.

Ao Prof. Elineudo, pela orientação, conhecimentos de ensaios não-destrutivos transferidos, pela paciência, especialmente na tentativa de captação dos sinais dos ensaios de ultrassom.

Ao Prof. Elmo Araújo da UFPE, pelas orientações preliminares e pelas normas ASTM indicadas para a realização desse projeto.

Ao Wanderley Ferreira de Amorim Júnior, o grande mestre motivador, que fez com que todo esse projeto semeasse e germinasse. Obrigado pela paciência, por me conduzir nesse gosto por materiais compósitos, por ter aguçado o meu sentimento por Engenharia, pesquisa e desenvolvimento, por me receber em sua cidade e em seu lar para realização de ensaios laboratoriais na UFCG.

À empresa que trabalho, ARMTEC Tecnologia em Robótica Ltda., pelo total apoio a esse projeto, pela flexibilidade de horários, pelo bom ambiente de trabalho, por incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento e pela oportunidade de crescimento com a realização desse projeto.

À empresa Tecsis, por ter disponibilizado as placas compósitas para a realização desse estudo e por ter acreditado no potencial de pesquisa dos seus produtos.

À Prof. Laura Hecker, do LCM da UFCG, por me receber em seu laboratório e disponibilizar o equipamento para realização do ensaio de impacto Izod.

Ao bolsista do LCM da UFCG Addhyel Júnior pela cordialidade, disposição e apoio na realização do ensaio de impacto Izod.

Aos bolsistas do LABPOL, em especial o Fabrício e o Venicius, pela atenção e suporte na manutenção da câmara de envelhecimento acelerado.

À técnica do Laboratório de Análises Térmicas, Tereza, pela disposição, paciência e suporte nos ensaios de TGA e DSC.

Ao aluno de Mestrado, Thomas Praxedes, ao bolsista do CENDE, Paulo, e novamente para o Prof. Elineudo, pela dedicação, persistência e discussão sobre aplicação do ensaio não-destrutivo de ultrassom em materiais compósitos.

Ao bolsista Marcos Daniel do CENDE, pela disposição, persistência, cordialidade e paciência nos ensaios não-destrutivos de emissão acústica.

Ao Prof. Lindberg, pelos recursos disponibilizados para a realização desse projeto.

Ao Pial, técnico responsável pela usinagem e confecção dos corpos-de-prova para os ensaios utilizados nesse projeto.

À aluna de doutorado Cristiane, e aos bolsistas do LACAM, Henrique e Isaac, pelo suporte, cordialidade, pontualidade e organização nos ensaios mecânicos de tração.

Aos bolsistas Natanael e Giovani, ambos do LACAM, pelo apoio na utilização da técnica de microscopia óptica.

A todos os colegas de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais.

Resumo da Dissertação apresentada à UFC como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

ESTUDO DO ENVELHECIMENTO ACELERADO EM MATERIAIS COMPÓSITOS REVESTIDOS COM POLIURETANO APLICADOS EM AEROGERADORES

Alexandre de Souza Rios

Maio/2012

Orientadores: Judith Pessoa de Andrade Feitosa

Elineudo Pinho de Moura

Programa: Engenharia e Ciências de Materiais

Nas últimas décadas, existiu uma crescente demanda por aproveitamento do potencial eólico mundial. Essa tendência está transformando as pás eólicas em uma das mais importantes aplicações dos materiais compósitos poliméricos. Alguns componentes de uma turbina eólica são confeccionados em materiais compósitos poliméricos e suas pás eólicas representam o maior uso desse material. Este trabalho tem como objetivo a avaliação dos efeitos do envelhecimento acelerado em amostras de materiais compósitos revestidos com poliuretano utilizados em aerogeradores. O compósito é constituído de resina epóxi, reforçado com fibras de vidro e revestido com poliuretano. O envelhecimento acelerado simula de forma intensificada os intemperismos naturais (radiação solar, umidade e temperatura). As placas compósitas foram caracterizadas por ensaios não-destrutivos de ultrassom e emissão acústica; ensaios mecânicos de tração e Izod; análises térmicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC); microscopia óptica e grau de empoamento. Devido ao alto coeficiente de atenuação característico de materiais com mais de um constituinte e a consequente ausência de sinal acústico de retorno, o ensaio por ultrassom não logrou êxito. Mediante os avanços da degradação acelerada, houve estabilidade nos valores médios da velocidade de propagação da onda e do coeficiente de atenuação nos compósitos, por meio do ensaio de emissão acústica. Os ensaios mecânicos de tração e Izod mostraram que o envelhecimento acelerado interferiu nas seguintes propriedades: módulo de elasticidade, tensão de ruptura, alongamento máximo e resistência ao impacto Izod. Pela técnica de TGA, houve alteração na temperatura máxima de degradação e estabilização na massa residual com os avanços da degradação acelerada. Por DSC, foi possível detectar diminuição na temperatura de transição vítrea (Tg). A microscopia óptica revelou que não houve alterações na superfície do revestimento de poliuretano e na interface poliuretano-epóxi e ocorreu degradação na interface fibra-matriz (face exposta à radiação) nos compósitos mediante os progressos de envelhecimento acelerado. Entretanto, a medição do grau de empoamento apresentou deteriorização superficial do revestimento de poliuretano. Diante de todos os resultados encontrados, conclui-se que o envelhecimento acelerado influenciou no desempenho dos materiais utilizados em aerogeradores.

Palavras-chave: materiais compósitos, pás eólicas, ensaios não-destrutivos, ensaios mecânicos, análises térmicas, microscopia óptica.

Abstract of Thesis presented to UFC as a partial fulfillment of the requirements for the degrees of Master of Science (M.Sc.).

STUDY OF ACCELERATED AGING IN COMPOSITE MATERIALS COATED WITH
POLYURETHANE USED IN WIND TURBINES

Alexandre de Souza Rios

May/2012

Advisors: Judith Pessoa de Andrade Feitosa

Elineudo Pinho de Moura

Department: Science and Engineering Materials

In recent decades, there has been a growing demand for utilization of wind power worldwide. This trend is transforming wind blades in one of the most important applications of polymeric composites. Some components of a wind turbine are made of polymeric composites and wind blades represent the largest use of this material. This study aims to assess the effects of accelerated aging in samples of composite materials coated with polyurethane used in wind turbines. The composite is made of epoxy resin reinforced with glass fibers and coated with polyurethane. The accelerated aging test simulates an enhanced form natural weathering (solar radiation, humidity and temperature). The composite plates were characterized by non-destructive testing of ultrasonic waves and acoustic emission; tensile tests and Izod; thermal analyzes thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC); optical microscopy and the degree of chalking. Because of the high attenuation coefficient characteristic of materials with more than one constituency and the consequent absence of acoustic feedback, the ultrasound test didn't succeed. Through the advances in accelerated degradation was stable on mean average velocity of wave propagation and attenuation coefficient of the composite by means of acoustic emission test. The tensile tests and Izod showed that the accelerated aging interfered with the following properties: modulus of elasticity, tensile strength, ultimate elongation and Izod impact. By the technique of TGA, there was change in maximum temperature of degradation and stabilization in the residual mass with the advances in accelerated degradation. By DSC it was possible to detect a decrease in glass transition temperature (Tg). The optical microscope demonstrated that no changes in the surface of the coating polyurethane and polyurethane-epoxy interface and degradation occurred in the fiber-matrix interface (the exposed radiation face) in the composite by the progress of accelerated aging. However, measuring the degree of deterioration showed chalking surface of the polyurethane coating. With all the results, these studies conclude that the accelerated aging affect the performance of materials used in wind turbines.

Keywords: composite materials, wind blades, non-destructive testing, mechanical testing, thermal analysis, optical microscopy.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Considerações iniciais.....	1
1.2. Justificativa.....	1
1.3. Objetivos.....	2
2. Fundamentação teórica.....	3
2.1. Energia eólica.....	3
2.2. Materiais compósitos laminados.....	5
2.2.1. Matrizes poliméricas.....	7
2.2.1.1. Resina Epóxi.....	9
2.2.1.2. Resina Poliuretano.....	11
2.2.2. Fibras.....	13
2.2.3. Interface fibra-matriz.....	21
2.3. Processamento de materiais compósitos.....	21
2.3.1. Processos com Molde Aberto.....	22
2.4. Pás de hélices de materiais compósitos.....	23
2.5. Carregamento mecânico e falhas em pás de geradores eólicos.....	25
2.6. Degradação em materiais compósitos.....	28
2.6.1. Degradação térmica em materiais poliméricos.....	28
2.6.2. Degradação sob raios ultravioleta (fotoquímica e fotoxidação) em materiais poliméricos.....	31
2.6.3. Degradação higrotérmica em materiais poliméricos.....	42
2.6.4. Degradação da fibra de vidro no interior do compósito.....	47

2.6.5. Efeitos da degradação nas propriedades mecânicas em materiais compósitos.....	49
2.7. Envelhecimento acelerado.....	52
2.8. Ensaio não-destrutivos.....	53
2.8.1. Caracterização de materiais por meio de ensaios de ultrassom e emissão acústica.....	54
3. Materiais e Metodologia.....	61
3.1. Materiais.....	61
3.1.1. Placas compósitas da empresa Tectis.....	61
3.2. Metodologia empregada na degradação acelerada.....	63
3.3. Metodologia de avaliação da degradação acelerada nas placas compósitas e confecção dos corpos-de-prova.....	66
3.3.1. Ensaio não-destrutivos.....	68
3.3.1.1. Ensaio de ultrassom.....	68
3.3.1.2. Ensaio de emissão acústica.....	71
3.3.1.2.1. Método dos máximos absolutos.....	74
3.3.1.2.2. Método da superposição.....	75
3.3.2. Ensaio mecânicos.....	76
3.3.2.1. Ensaio de tração.....	76
3.3.2.2. Ensaio de impacto Izod.....	77
3.3.3. Análises térmicas.....	78
3.3.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	78
3.3.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	79
3.3.4. Microscopia Óptica.....	80
3.3.5. Grau de empornamento.....	81
4. Resultados e Discussões.....	82
4.1. Ensaio não-destrutivos.....	82
4.1.1. Ensaio de ultrassom.....	82
4.1.2. Ensaio de emissão acústica.....	83
4.1.2.1. Velocidade de propagação da onda acústica.....	84
4.1.2.2. Atenuação da onda acústica.....	87

4.2. Ensaio mecânicos.....	90
4.2.1. Ensaio de tração.....	90
4.2.2. Ensaio de impacto Izod.....	95
4.3. Análises térmicas.....	99
4.3.1. Termogravimétrica (TGA).....	99
4.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	101
4.4. Microscopia óptica.....	104
4.5. Grau de empouamento.....	109
5. Conclusão.....	112
6. Sugestões para trabalhos futuros.....	114
7. Referências bibliográficas.....	115
8. Anexos 1 – Tabelas e Curvas dos ensaios de tração.....	125
9. Anexos 2 – Termogramas de TGA.....	140
10. Anexos 3 – Termogramas de DSC.....	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Aerogeradores.

Figura 2.2 – Placa laminada compósita.

Figura 2.3 - Estrutura molecular da resina epóxi.

Figura 2.4 - Estrutura molecular da resina epóxi à base de bisfenol A.

Figura 2.5 - Reação de adição simples para a formação do poliuretano.

Figura 2.6 - Diagrama tensão-deformação de algumas fibras. Carbono HM: fibra de carbono de alto módulo. Carbono HS: fibra de carbono de alta resistência. Aramida HM: fibra de aramida de alto módulo. Aramida IM: fibra de aramida de módulo intermediário. E: fibra de fibra do tipo E (E-glass). AR: fibra de vidro do tipo AR (AR-glass). S: fibra de vidro do tipo S (S-glass).

Figura 2.7 - Tipos de orientações das fibras: (a) unidimensional, (b) plano e (c) aleatório.

Figura 2.8 - Filamento contínuo – *rovings*.

Figura 2.9 - Filamentos entrelaçados – *woven roving*.

Figura 2.10 - Manta de fios picados – *chopped strand mats*.

Figura 2.11 - Manta de fios contínuos – *continuous strand mats*.

Figura 2.12 - Manta fina ou véu – *surfacing mats ou veil*.

Figura 2.13 – Formas de aplicação da resina: (a) laminação manual e (b) moldagem à pistola.

Figura 2.14 – (a) Aerogerador instalado em cidade alemã com hélices de fibra de vidro. (b) Manufatura de uma pá de hélice na LM Glassfiber.

Figura 2.15 – Teste estático aplicado em uma pá eólica.

Figura 2.16 – Radicais formados na degradação da resina epóxi.

Figura 2.17 - Diagrama de níveis de energia mostrando os processos fotoquímicos principais indicados no Esquema 2.1.

Figura 2.18 – Formação de moléculas de carbonila e de amida da resina epóxi após a absorção de radiação ultravioleta.

Figura 2.19 – Alterações de cor (a) e de propriedades mecânicas (b) em poliuretano alifático devido à degradação fotoquímica.

Figura 2.20 – Degradação fotoquímica do poliuretano fabricado a partir de MDI.

Figura 2.21 – Mecanismo de alteração das propriedades mecânicas em poliuretanos alifáticos e aromáticos.

Figura 2.22 - Variação da resistência mecânica de compósito constituído de resina vinil éster e fibra de vidro com o tempo de exposição à água.

Figura 2.23 – Gráfico do módulo de elasticidade (E) versus temperatura (T) em função do tempo de envelhecimento da resina epóxi DGEBA + DDA em água a 40°C.

Figura 2.24 - Ligação tipo I. Molécula de água ligada à resina através de uma ligação de Hidrogênio.

Figura 2.25 - Ligação tipo II. Molécula de água ligada à resina através de ligações de hidrogênio em multi-sítios de conexão.

Figura 2.26 – Curvas dos ensaios de tração no poliuretano termoplástico nas condições: seco, como recebido envelhecido.

Figura 2.27 - Microscopia eletrônica de varredura de superfícies de fratura de PP reforçado com 20 wt % de fibra de vidro silanizada: a) amostra não exposta e b) amostra exposta a envelhecimento natural por 24 semanas.

Figura 2.28 - Variação da tensão na força máxima em função do tempo de exposição de amostras de poliestireno a ensaios de *stress-cracking*, comparando amostras sob tensão em contato ou não com butanol.

Figura 2.29 – Características de ensaio de emissão acústica.

Figura 2.30 - Movimento de uma partícula no material em função do tempo.

Figura 2.31 - Onda longitudinal.

Figura 2.32 – Sinal ideal de emissão acústica conforme a equação 2.2.

Figura 3.1 – Placa compósita disponibilizada pela Tecsis.

Figura 3.2 – Tecido biaxial 45°/-45°.

Figura 3.3 – Câmara de envelhecimento acelerado.

Figura 3.4 – Corpos-de-prova submetidos à degradação acelerada.

Figura 3.5 – Correlação entre degradação acelerada e degradação natural.

Figura 3.6 – Fluxograma das técnicas empregadas.

Figura 3.7 - Equipamento de ultrassom utilizado.

Figura 3.8 – Ultrassom em compósitos pela técnica de pulso-eco.

Figura 3.9 – Ultrassom nos compósitos em estudo pela técnica de imersão.

Figura 3.10 – Grafite a ser quebrado como estímulo mecânico para geração de sinais acústicos.

Figura 3.11 – Realização do ensaio de emissão acústica em um corpo-de-prova de 6 mm de espessura e no formato de ensaio de tração.

Figura 3.12 – Região de estímulo mecânico.

Figura 3.13 – Corpo-de-prova durante o ensaio de tração uniaxial.

Figura 3.14 – Equipamento utilizado para a realização do ensaio de impacto Izod.

Figura 3.15 – Equipamento utilizado no TGA.

Figura 3.16 - Equipamento utilizado no DSC.

Figura 3.17 – Grau de empoamento.

Figura 4.1 – Sinal obtido pelo sensor DN 49 após o estímulo mecânico (quebra do grafite).

Figura 4.2 - Sinal obtido pelo sensor DN 46 após o estímulo mecânico (quebra do grafite).

Figura 4.3 - Velocidades médias dos sinais acústicos pelos métodos dos máximos absolutos e superposição nos compósitos em estudo de 3 mm de espessura sob condições de degradação acelerada.

Figura 4.4 - Velocidades médias dos sinais acústicos pelos métodos dos máximos absolutos e superposição nos compósitos em estudo de 6 mm de espessura sob condições de degradação acelerada.

Figura 4.5 – Coeficiente de atenuação dos corpos-de-prova de 3 mm de espessura.

Figura 4.6 – Coeficiente de atenuação dos corpos-de-prova de 6 mm de espessura.

Figura 4.7 – Curva tensão versus deformação obtida nos ensaios de tração realizados nos corpos-de-prova de 1 mm de espessura, na condição como recebida.

Figura 4.8 - Resultados do ensaio de tração nos compósitos em estudo nas condições de degradação avaliadas: (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de ruptura e (c) alongamento máximo.

Figura 4.9 – Aspecto visual dos corpos-de-prova após o ensaio de impacto Izod.

Figura 4.10 – Região delaminada de um corpo-de-prova de 6 mm não rompido degradado aceleradamente por 90 dias após o ensaio de impacto Izod. Ampliação de 50x.

Figura 4.11 – Trinca a 45° e região delaminada a 45° de um corpo-de-prova de 6 mm não rompido degradado aceleradamente por 90 dias após o ensaio de impacto Izod. Ampliação de 50x.

Figura 4.12 – Resistência ao impacto dos compósitos de 3 mm de espessura nas condições avaliadas.

Figura 4.13 - Termograma de TGA de uma amostra na condição *como recebida*.

Figura 4.14 – Massa residual pós-ensaio de TGA.

Figura 4.15 - Termograma de DSC de uma amostra na condição *como recebida*.

Figura 4.16 – Temperatura de transição vítrea dos compósitos nas condições avaliadas.

Figura 4.17 – Revestimento de poliuretano nas condições avaliadas: (a) como recebida, (b) 45, (c) 90, (d) 135 e (e) 180 dias degradados aceleradamente. Ampliação de 100x.

Figura 4.18 – Seção transversal externa do compósito na condição *como recebida*. Ampliação de 100x.

Figura 4.19 - Seção transversal do compósito nas condições: (a) 45, (b) 90, (c) 135 e (d) 180 dias degradados aceleradamente. Ampliação de 100x.

Figura 4.20 - Seção transversal externa do compósito nas condições: (a) *como recebida*, (b) 45, (c) 90, (d) 135 e (e) 180 dias degradados aceleradamente. Ampliação de 1000x.

Figura 4.21 – Seção transversal interna de um corpo-de-prova degradado 180 dias aceleradamente. Ampliação de 1000x.

Figura 4.22 - Distribuição do grau de empoamento do revestimento de poliuretano mediante as degradações aceleradas impostas.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Quadro comparativo das vantagens e desvantagens de resinas estruturais típicas.

Tabela 2.2 - Propriedades dos Vidros E, S e D.

Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas das fibras.

Tabela 2.4 - Composição dos vidros.

Tabela 2.5 - Energias de ligação para algumas das ligações químicas mais frequentes em polímeros comerciais.

Tabela 2.6 - Relação entre o comprimento de onda e a energia do fóton recalculada em kJ/mol.

Tabela 2.7 - Velocidades de onda (c) e impedâncias acústicas (Z) de materiais para ondas longitudinais.

Tabela 3.1 – Corpos-de-prova confeccionados.

Tabela 4.1 - Velocidades médias e desvios padrões dos sinais acústicos utilizando os métodos dos máximos absolutos e superposição nos compósitos em estudo de 3 mm de espessura sob condições de degradação acelerada.

Tabela 4.2 - Velocidades médias e seus desvios padrões dos sinais acústicos utilizando os métodos dos máximos absolutos e superposição nos compósitos em estudo de 6 mm de espessura sob condições de degradação acelerada.

Tabela 4.3 - Coeficiente de atenuação dos corpos-de-prova de 3 mm de espessura.

Tabela 4.4 - Coeficiente de atenuação dos corpos-de-prova de 6 mm de espessura.

Tabela 4.5 – Resultados do ensaio de tração nos compósitos em estudo nas condições de degradação avaliadas.

Tabela 4.6 – Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos corpos-de-prova de 3 mm de espessura.

Tabela 4.7 – Massa residual e temperatura máxima de degradação dos compósitos em estudo.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

PRF - Polímeros Reforçados com Fibras

PRFV - Polímeros Reforçados com Fibras de Vidro

UV – Ultravioleta

UVA – Ultravioleta do tipo A

UVB - Ultravioleta do tipo B

T_g – Temperatura de transição vítrea

E_G – Módulo de elasticidade no estado vítreo

E_R – Módulo de elasticidade no estado borrachoso

TGA – Análise Termogravimétrica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

DMA – Análise Dinâmico Mecânica

ATR – Reflectância Total Atenuada

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

IC - Índice de Carbonila

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ASTM - American Society of Testing and Materials

1. Introdução

1.1. Considerações iniciais

A energia eólica é utilizada há milhares de anos com as mesmas finalidades, a saber: bombeamento de água, moagem de grãos e outras aplicações que envolvem energia mecânica. Para a geração de eletricidade, as primeiras tentativas surgiram no final do século XIX, mas somente um século depois, com a crise internacional do petróleo (década de 1970), é que houve interesse e investimentos suficientes para viabilizar o desenvolvimento e aplicação de equipamentos em escala comercial.

As pás estão entre os componentes mais críticos em uma turbina eólica. A eficiência, a confiabilidade e a operação de uma turbina eólica precisam estar bem correlacionadas. As pás de energia eólica representam um dos itens mais caros em uma turbina.

Os materiais orgânicos, inclusive os polímeros, que são empregados nos compósitos de aerogeradores estão mais suscetíveis à degradação ou envelhecimento natural (alta temperatura, raios ultravioleta e chuvas), visto que esses materiais estão expostos às condições climáticas.

Quando se deseja avaliar a durabilidade de um dado material, exposto às condições de serviço, a melhor forma de se obter resultados consistentes é submetê-lo às condições reais de trabalho. O grande inconveniente deste procedimento reside no fato de que o período necessário para se obter uma resposta consistente e confiável é, relativamente, longo. A alternativa então é a utilização dos ensaios de envelhecimento acelerado, normalmente realizados em laboratório, dentro de câmaras especiais para esta finalidade. Na realidade, o que se faz dentro das mesmas é aumentar a incidência e a concentração dos agentes causadores do processo de degradação, a fim de reduzir o tempo de falha dos revestimentos.

1.2. Justificativa

Todos os componentes de um aerogerador estão submetidos ao envelhecimento natural, maresia, carregamentos dinâmicos, tempestades, raios, etc. Esses efeitos contribuem para a diminuição da vida útil de um parque eólico e precisam ser monitorados para que os devidos reparos possam ser executados.

1.3. Objetivos

O objetivo do presente estudo é avaliar, com base nos resultados obtidos em diferentes ensaios, a influência da radiação UVB e da condensação, ambos sob temperatura controlada, nas propriedades acústicas, mecânicas, térmicas e visuais de compósitos empregados em aerogeradores.

2. Fundamentação teórica

2.1. Energia eólica

Denomina-se energia eólica a energia cinética contida nas massas de ar em movimento (vento). Seu aproveitamento ocorre por meio da conversão da energia cinética de translação em energia cinética de rotação. São empregadas turbinas eólicas, também denominadas aerogeradores (Figura 2.1), para a geração de eletricidade, ou cataventos (e moinhos), para trabalhos mecânicos como bombeamento d'água.



Figura 2.1 – Aerogeradores.

A primeira turbina eólica comercial ligada à rede elétrica pública foi instalada em 1976, na Dinamarca. Atualmente, existem mais de 30 mil turbinas eólicas em operação no mundo. Em 1991, a Associação Europeia de Energia Eólica estabeleceu como metas a

instalação de 4.000 MW de energia eólica na Europa até o ano 2000 e 11.500 MW até o ano 2005. Essas e outras metas estão sendo cumpridas muito antes do esperado (4.000 MW em 1996, 11.500 MW em 2001). Nos Estados Unidos, o parque eólico existente é da ordem de 4.600 MW instalados e com um crescimento anual em torno de 10%. Estima-se que em 2020 o mundo terá 12% da energia gerada pelo vento, com uma capacidade instalada de mais de 1.200 GW. [1]

Recentes desenvolvimentos tecnológicos (sistemas avançados de transmissão, melhor aerodinâmica, estratégias de controle e operação das turbinas, etc.) têm reduzido custos e melhorado o desempenho e a confiabilidade dos equipamentos. O custo dos equipamentos, um dos principais entraves ao aproveitamento comercial da energia eólica, reduziu-se significativamente nas últimas duas décadas. [1]

A avaliação do potencial eólico de uma região requer trabalhos sistemáticos de coleta e análise de dados sobre a velocidade e o regime de ventos. Geralmente, uma avaliação rigorosa requer levantamentos específicos, mas dados coletados em aeroportos, estações meteorológicas e outras aplicações similares podem fornecer uma primeira estimativa do potencial bruto ou teórico de aproveitamento da energia eólica. [1]

Para que a energia eólica seja considerada tecnicamente aproveitável, é necessário que sua densidade seja maior ou igual a 500 W/m^2 , a uma altura de 50 m, o que requer uma velocidade mínima do vento de 7 a 8 m/s. Segundo a Organização Mundial de Meteorologia, em apenas 13% da superfície terrestre, o vento apresenta velocidade média igual ou superior a 7 m/s, a uma altura de 50 m. Essa proporção varia muito entre regiões e continentes, chegando a 32% na Europa Ocidental. [1]

Mesmo assim, estima-se que o potencial eólico bruto mundial seja da ordem de 500.000 TWh por ano. Devido, porém, a restrições socioambientais, apenas 53.000 TWh (cerca de 10%) são considerados tecnicamente aproveitáveis. Ainda assim, esse potencial líquido corresponde a cerca de quatro vezes o consumo mundial de eletricidade. [1]

No Brasil, os primeiros anemógrafos computadorizados e sensores especiais para energia eólica foram instalados no Ceará e em Fernando de Noronha (PE), no início dos anos 1990. Os resultados dessas medições possibilitaram a determinação do potencial eólico local e a instalação das primeiras turbinas eólicas do Brasil. [1]

Embora ainda haja divergências entre especialistas e instituições na estimativa do potencial eólico brasileiro, vários estudos indicam valores extremamente consideráveis. Até poucos anos, as estimativas eram da ordem de 20.000 MW. Hoje, a maioria dos estudos

indica valores maiores que 60.000 MW. Essas divergências decorrem principalmente da falta de informações (dados de superfície) e das diferentes metodologias empregadas. [1]

De qualquer forma, os diversos levantamentos e estudos realizados e em andamento (locais, regionais e nacionais) têm dado suporte e motivado a exploração comercial da energia eólica no País. Os primeiros estudos foram feitos na região Nordeste, principalmente no Ceará e em Pernambuco. [1]

2.2. Materiais compósitos laminados

Materiais compósitos podem ser definidos como materiais formados de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades e que estão separados por uma interface. O objetivo principal em se produzir compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único material com propriedades desejáveis. Os materiais que formam o compósito podem ser classificados como aglomerante (fase contínua ou matriz) e reforço (fase dispersa ou fibras). [3]

Compósitos com finalidades ópticas, estruturais, elétricas, opto-eletrônicas, químicas e outras são facilmente encontrados em modernos dispositivos e sistemas.

Além das considerações feitas usualmente quando se projeta com materiais convencionais de engenharia, o projetista que utiliza materiais compósitos deve, também, considerar a seleção dos materiais constituintes, pois o comportamento final do compósito está diretamente ligado às propriedades mecânicas dos materiais que o constituem, fração volumétrica e orientações das fibras, à interface entre a matriz e as fibras, ao processo de fabricação do compósito, geometria das fibras, entre outros. [4]

A flexibilidade de propriedades para aplicações específicas é um dos atributos mais importantes dos compósitos. Outra vantagem em relação aos materiais convencionais é que os compósitos podem ser projetados para exibir propriedades em direções específicas. Dois compósitos constituídos com o mesmo tipo de reforço e matriz, mas com concentrações, distribuição e orientações variadas, podem resultar em dois sistemas com características mecânicas e/ou físicas diferentes. [4, 5]

Quando as fibras estão imersas na matriz em uma única camada, forma-se uma lâmina. Caso multicamadas sejam utilizadas, opta-se por dispor várias lâminas empilhadas, com as

fibras em diferentes orientações, constituindo-se assim um material compósito laminado, ou placa laminada (Figura 2.2). [3]

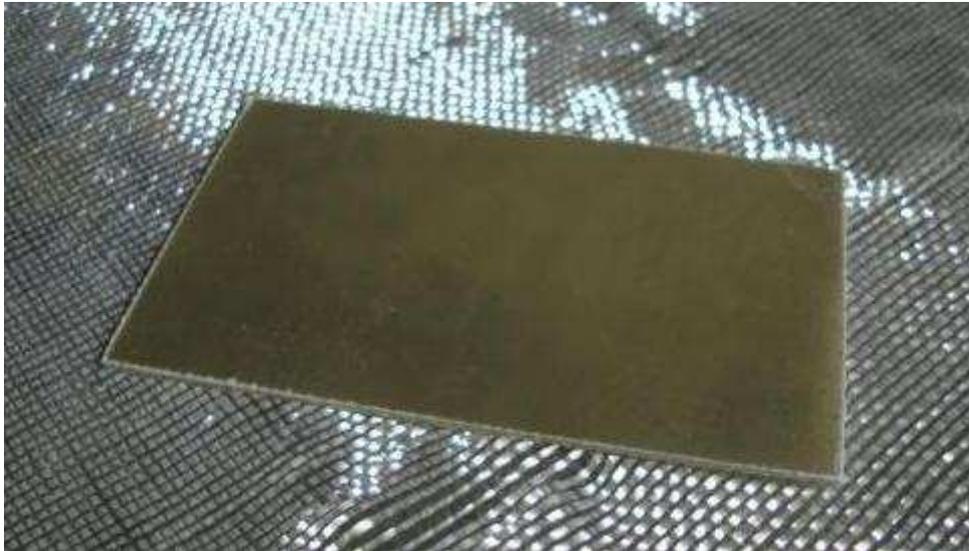


Figura 2.2 – Placa laminada compósita.

As fibras são os reforços da lâmina. Os materiais mais comuns das fibras são: vidro, aramida (kevlar), carbono, grafite e boro. Elas são responsáveis oferecer resistência e rigidez mecânica. Elas podem se apresentar de forma contínua ou de forma descontínua (picada).

A função mais importante da matriz é envolver o reforço (fibra), proporcionando seu posicionamento e orientação adequada. Deste modo, os carregamentos atuantes na estrutura são transmitidos às fibras, e apenas uma proporção muito pequena da carga aplicada é suportada pela fase matriz [6]. Pode-se citar também a função da matriz de proteger o reforço contra corrosão, abrasão e danos de materiais, além de atenuar as amplitudes de vibrações mecânicas. [3]

As matrizes feitas de polímeros são denominadas resinas. Elas podem ser classificadas em termoplásticas e termofixas. A diferença principal está no comportamento quando aquecidas. As termoplásticas se fundem em um líquido viscoso capaz de sofrer grandes deformações e depois serem moldadas. As termofixas formam ligações químicas intercruzadas (processo de cura) quando aquecidas pela primeira vez. Citam-se alguns exemplos de resinas termoplásticas: polietileno, polipropileno e nylon. As resinas termofixas mais utilizadas são: epóxi, poliéster, vinil éster ou fenólica. [3]

O material compósito de matriz polimérica reforçado com fibras é chamado de compósito polimérico reforçado, ou plástico reforçado. [3]

Existem algumas vantagens dos materiais compósitos em relação aos metais: menor peso, maior resistência à corrosão, alta resistência à fadiga, reduzido número de junções, redução do número de parafusos ou rebites quando a consolidação é usada e expansão térmica quase nula. [3]

As placas laminadas de materiais compósitos poliméricos reforçados possuem uma excelente combinação de rigidez, resistência e baixo peso que são características muito atrativas para o emprego em estruturas. [3]

Outra grande vantagem das placas laminadas é que suas propriedades anisotrópicas permitem ao engenheiro desenvolver as propriedades do material juntamente com as características geométricas e funcionais da estrutura. Desta maneira, pode-se obter um desempenho desejado, possibilitando a otimização de peso em função da orientação das fibras da placa laminada e do carregamento de projeto. Estas estruturas provavelmente terão as fibras arranjadas nas direções de maior sollicitação da carga. [3]

2.2.1. Matrizes poliméricas

Compósitos de matriz polimérica são utilizados em uma grande diversidade de aplicações em compósitos. A resina ajuda a prevenir a abrasão das fibras, mantendo suas posições e mantendo-as separadas. A maior parte das resinas utilizadas em compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras de vidro varia em termos de resistências mecânica, química e térmica. Adicionando e variando a concentração de aditivos como carga (*filler*), pigmento, sistema de catalisador, entre outros, a formulação obtida influenciará no desempenho da resina. [5]

Dentre as resinas utilizadas como matrizes reforçadas com fibras de vidro têm-se: poliésteres, epóxi, vinil éster, fenólicas, acrílicas e algumas resinas termoplásticas, tais como: nylon, policarbonato, poliestireno, entre outras. No entanto, as resinas termorrígidas são as mais utilizadas em aplicações estruturais. Dentre elas, as resinas poliéster, vinil éster e epóxi respondem por cerca de 90% dos sistemas poliméricos de resinas termorrígidas usados em compósitos estruturais [7]. A Tabela 2.1 exibe um quadro comparativo das vantagens e desvantagens desses três tipos de resinas.

Tabela 2.1 - Quadro comparativo de resinas estruturais típicas [8, 9, 10].

Resina	Vantagens	Desvantagens
Poliéster	Fácil de usar	Propriedades mecânicas moderadas
	Baixo custo	Alta contração durante a cura Compactibilidade apenas com fibra de vidro
Vinil Éster	Alta resistência química	Geralmente é requerida pós-cura para alcançar melhores propriedades mecânicas
	Propriedades mecânicas superiores às da resina poliéster	Alta concentração de estireno Custo superior ao da resina poliéster
	Boa adesão com fibras de vidro	Alta contração durante a cura Fraca adesão com fibras de carbono e Kevlar®
Époxi	Altas propriedades térmicas e mecânicas	Custo superior ao da resina vinil éster e poliéster
	Alta resistência à água (hidrólise)	
	Disponibilidade de trabalho por tempos mais longos	Alta viscosidade durante seu processamento
	Baixa contração durante a cura	Longo ciclo de cura
	Boa adesão com fibras de vidro	

As resinas poliéster curadas são conhecidas por sua fraca resistência química, principalmente à hidrólise. Já as resinas epóxi apresentam dificuldade de processamento, em virtude da alta viscosidade, longo ciclo de cura, e toxicidade de alguns de seus endurecedores.

No período de cura, a resina polimérica sofre redução de volume devido ao rearranjo e reorientação das próprias moléculas. As resinas poliéster e vinil éster sofrem considerável reorganização molecular para alcançar o estado de cura, e podem apresentar redução de até 8% em seu volume. A natureza diferente da reação de cura da resina epóxi leva a pouca reorganização, implicando em uma menor redução, aproximadamente 2% de seu volume [11]. Nas resinas epóxi a reação de cura ocorre somente nas extremidades da cadeia polimérica através de grupos reativos epóxi. Nas resinas poliéster e vinil éster, que apresentam estruturas químicas semelhantes, a reação de cura é mais complexa porque muitos processos ocorrem simultaneamente e, desta forma, alguns sítios reativos podem não reagir durante o processo de cura [12].

A suscetibilidade da resina da matriz à absorção de água e a redução de seu desempenho em ambiente hostil é uma preocupação inerente ao uso desses materiais. O ciclo contínuo de exposição ao ambiente seco e úmido pode causar um aumento do volume da resina, denominando-se inchamento. O processo de expansão/contração reversível, decorrente

da sorção e desorção de umidade, pode estimular a formação de microtrincas, fragilizando o material compósito [11].

A seleção de resinas poliméricas para utilização em compósitos estruturais é determinada por uma série de fatores. As propriedades geralmente requeridas são: resistência, rigidez, tenacidade e durabilidade. Na etapa de seleção, deve ser obtida informação a respeito da aplicação, temperatura de serviço e ambiente, método de fabricação, condições de cura e nível de propriedades requeridas. O desempenho de compósitos estruturais é função das propriedades do polímero e dos produtos manufacturados. Polímeros de baixa viscosidade devem ser utilizados para assegurar a molhabilidade das fibras e completa impregnação para obtenção de compósitos com baixa concentração de vazios [13]. O custo da resina também é um fator que deve ser levado em consideração.

Segue uma apresentação das resinas epóxi e poliuretano, utilizadas no presente estudo.

2.2.1.1. Resina Epóxi

As resinas epóxi são amplamente utilizadas em compósitos de alto desempenho para as indústrias aeronáutica e aeroespacial.

As resinas epóxi são caracterizadas pela presença de anéis epoxídicos, que são grupos constituídos por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono, formando uma estrutura cíclica. A Figura 2.3 mostra a estrutura molecular da resina epóxi.

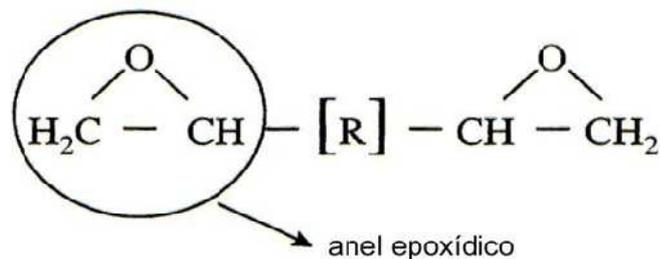


Figura 2.3 - Estrutura molecular da resina epóxi.

Os principais tipos de resinas epóxi encontradas comercialmente são: resina epóxi à base de bisfenol A, resina epóxi à base de bisfenol F, resina epóxi bromada e resina epóxi flexível. [14]

As resinas epóxi à base de bisfenol A (Figura 2.4) são provenientes da reação de epiclorigrina e bisfenol A e são as mais utilizadas, devido à versatilidade e ao menor custo.

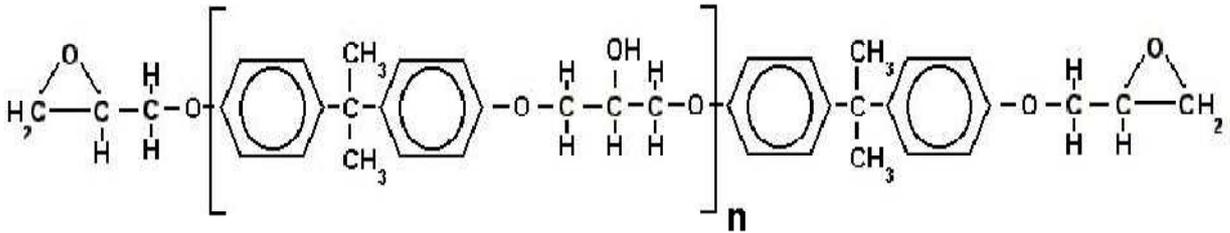


Figura 2.4 - Estrutura molecular da resina epóxi à base de bisfenol A.

As resinas epóxi à base de bisfenol F possuem mais ligações cruzadas e melhor desempenho mecânico, químico e térmico se comparadas com as resinas epóxi à base de bisfenol A.

As resinas epóxi bromadas são à base de epiclorigrina, bisfenol A e tetrabromobisfenol A. São resinas anti-chama devido à presença das moléculas de bromo.

As resinas epóxi flexíveis apresentam poliglicóis pouco ramificados no lugar dos bisfenóis. São resinas de baixa reatividade, geralmente utilizadas como flexibilizantes reativos em outras resinas, para conferir maior flexibilidade e, conseqüentemente, melhorar a resistência ao impacto. [15]

A resina epóxi é curada pelo mecanismo de reação em etapas, em que os agentes de cura reagem com os anéis epoxídicos. Os principais agentes de cura são: aminas alifáticas, adutos de aminas, poliamidas, aminas cicloalifáticas e anidridos. O tipo de agente de cura influencia as propriedades, o ciclo de cura e o desempenho da peça final. [16]

As aminas alifáticas apresentam baixo custo, baixa viscosidade, boa resistência química e rápida cura à temperatura ambiente. Porém, possuem curto tempo de trabalho e alta toxicidade. Os mais usados são a etileno diamina (EDA), a dietileno triamina (DETA), a trietileno tetramina (TETA) e a tetraetileno pentamina (TEPA).

Os adutos de aminas resultam da mistura de resina epóxi ou diluente reativo com um excesso de amina, formando cadeias maiores e menos voláteis, oferecendo menor toxicidade. [14]

As poliamidas apresentam as seguintes vantagens: baixa toxicidade, bom poder de adesão, boa flexibilidade, longo tempo de trabalho e boa resistência à água (hidrólise). Suas

principais desvantagens são: alta viscosidade, custo elevado, baixa resistência térmica, baixa resistência química e longo tempo de cura.

As aminas cicloalifáticas possuem baixa viscosidade e boa resistência química. A presença de anéis cíclicos proporciona menor volatilidade, maior estabilidade à radiação UV e menor reatividade. A cura é dificultada devido à baixa reatividade. Outra desvantagem é o alto custo. Uma das mais usadas é a isoforonadamina (IPDA).

Os anidridos apresentam as seguintes vantagens: longo tempo de trabalho, baixa viscosidade, alta resistência térmica e boa resistência química. As suas desvantagens são: alto custo, necessidade de cura a quente, de pós-cura e de um acelerador. Os mais comuns são o anidrido hexahidroftálico (HHPA), o anidrido tetrahidroftálico (THPA), o anidrido metil nádico (NMA), o anidrido clorêndrico (HET) e o anidrido ftálico (PA). [15]

2.2.1.2. Resina Poliuretano

A resina poliuretano apresenta grande versatilidade, sendo amplamente utilizada em espumas rígidas e flexíveis, em elastômeros duráveis e em adesivos de alto desempenho, em selantes, em fibras, vedações, gaxetas, preservativos, carpetes, peças de plástico rígido e tintas. [17, 18, 19]

Do ponto de vista químico, compostos polióis, alcoóis contendo múltiplos grupos hidroxila (OH), são os reagentes mais importantes para os isocianatos ou poliisocianatos para a formação do poliuretano. [17, 18, 19]

No mercado estão disponíveis alguns isocianatos alifáticos e aromáticos, mas aproximadamente 95% do poliuretano utilizado no mercado é baseado em dois diisocianatos aromáticos, o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI) e seus derivados. [17, 18, 19]

Uma grande variedade de polióis é utilizada na produção de poliuretanos. Entretanto, a grande maioria dos polióis utilizados comercialmente é do tipo poliéteres ou poliésteres. A estrutura dos polióis exerce um papel fundamental nas propriedades finais do polímero, onde a massa molar, a funcionalidade e a estrutura das cadeias são os aspectos mais importantes. [20]

Os isocianatos estão presentes em grande número de polímeros usados na indústria de tintas e se caracterizam pela reação do grupo isocianato com hidrogênios ativos, reação esta comumente denominada reação uretânica, tanto na sua obtenção, quanto na cura dos

respectivos revestimentos. Essa reação característica é quase sempre acompanhada por outras reações químicas, devido à existência de outros grupos funcionais nos polímeros presentes em determinada tinta. [21]

Basicamente todos os poliuretanos são produzidos pela reação de polimerização exotérmica por adição entre os poliisocianatos e moléculas de polióis contendo os grupos hidroxilas. Relativamente, uma pequena família de isocianatos básicos juntamente com uma grande variedade de polióis, com diferentes massas molares e funcionalidades, são usados para produzir todo o espectro de materiais em poliuretano. Na Figura 2.5, é mostrada esquematicamente a reação de adição simples para a formação do poliuretano.

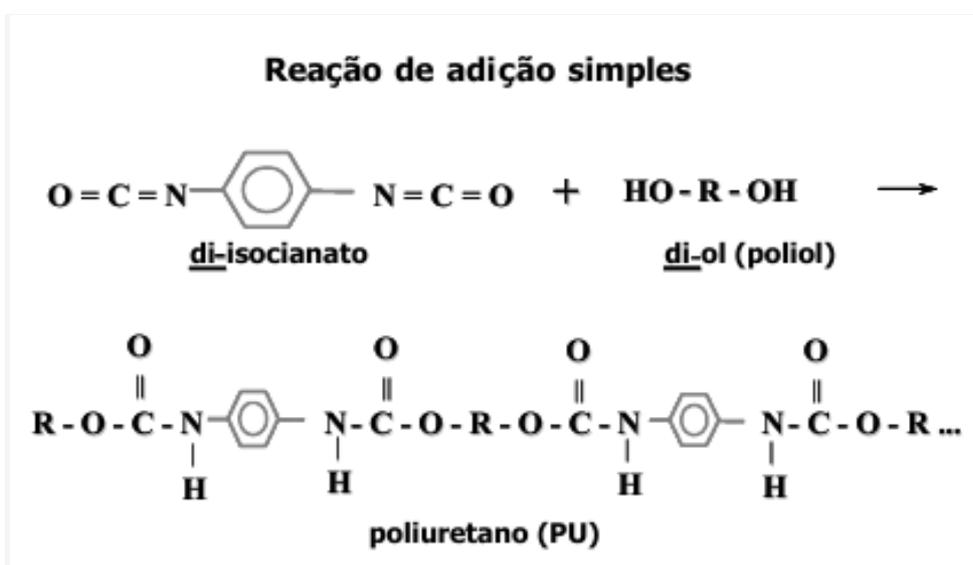


Figura 2.5 - Reação de adição simples para a formação do poliuretano.

Dependendo de sua estrutura, os poliuretanos possuem uma grande faixa de propriedades. Além da estrutura primária (composição química, comprimento e rigidez da cadeia, grau de ligações cruzadas e ramificações) a morfologia dos poliuretanos é determinada pelas possíveis interações entre as cadeias poliméricas (forças entre cadeias ou intermoleculares).

O poliuretano formado pela reação entre 1,6-hexano diisocianato e 1,4-butanodiol (dito como “poliuretano puro”) apresenta uma estrutura não segmentada com um alto grau de cristalinidade com uma grande quantidade de ligações de hidrogênio entre os grupos –NH e –CO- resultando em uma dureza alta, rigidez e grau de solubilidade baixo.

Os poliuretanos amorfos preparados, por exemplo, a partir do tolueno diisocianato (TDI) e dietileno glicol são duros e transparentes, mas com uma baixa estabilidade dimensional a altas temperaturas. Na outra ponta da faixa de propriedades dos poliuretanos

estão os produtos elastoméricos moles obtidos pela reação de poliéteres ou poliésteres polióis com longas cadeias, não cristalinas, não ramificadas e reagidas com quantidades estequiométricas de diisocianatos. Eles contêm apenas 4 a 7% de grupos uretanos. As forças intermoleculares são essencialmente relacionadas aos segmentos poliéteres e principalmente os poliésteres (forças de Van der Waals).

Como resultado, a dureza e a resistência são comparativamente baixas. Com o aumento da rigidez da cadeia (cristalinas), pela redução do seu comprimento, aumento da densidade de ligações cruzadas, torna de fato as cadeias poliméricas mais compactadas e rígidas, obtendo-se materiais mais duros e resistentes. Nesse campo, um dos produtos importantes é a espuma rígida de poliuretano, pois são altamente reticulados (“*crosslinked*”) e duros.

As tintas ou revestimentos de poliuretano são normalmente fornecidos em duas embalagens, uma contendo a resina polihidroxilada (poliéster, acrílica, epóxi) ou poliól e a outra o agente de cura à base de poliisocianato aromático, alifático ou cicloalifático. [21]

2.2.2. Fibras

As fibras são definidas, como um longo filamento contínuo. Quanto mais fina for a fibra utilizada como reforço do compósito, maior será a área de contato entre a fibra e a matriz e, conseqüentemente, maior a resistência do material. [22, 23]

Devido ao pequeno diâmetro da seção transversal da fibra, elas são envoltas numa matriz que, possui a função de suportar e proteger as fibras, além de transmitir de forma distribuída os esforços solicitantes entre os reforços constituintes. Esta última função é de extrema importância, principalmente quando ocorre a quebra de algum reforço. Neste caso, o esforço atuante de um lado da fibra quebrada é transmitido à matriz e em seqüência para as fibras adjacentes. [24]

As fibras exibem um comportamento perfeitamente elástico até a ruptura, sem a presença de tensão residual e deformação plástica, ao contrário dos metais (Figura 2.6).

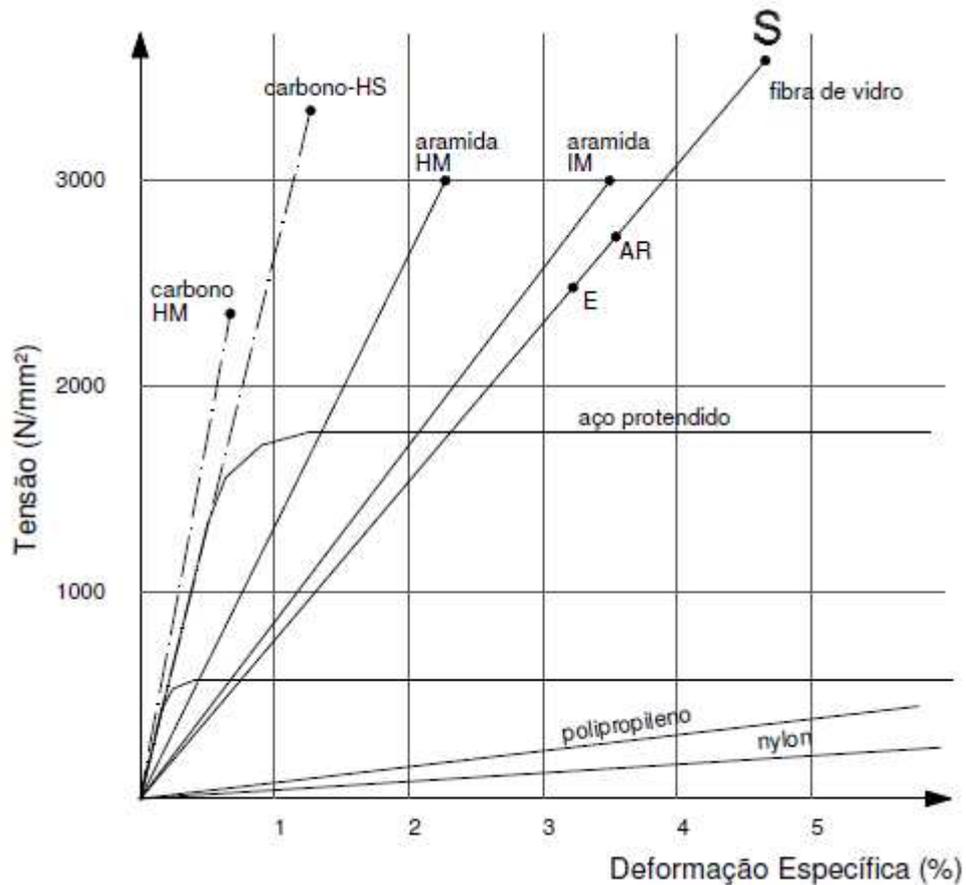


Figura 2.6 - Diagrama tensão-deformação de algumas fibras. Carbono HM: fibra de carbono de alto módulo. Carbono HS: fibra de carbono de alta resistência. Aramida HM: fibra de aramida de alto módulo. Aramida IM: fibra de aramida de módulo intermediário. E: fibra de fibra do tipo E (*E-glass*). AR: fibra de vidro do tipo AR (*AR-glass*). S: fibra de vidro do tipo S (*S-glass*). Fonte: [25]

Os compósitos fibrosos podem ser classificados em: (i) lâminas (*single layer*) e (ii) laminados (*multilayer*). Os compósitos fibrosos com lâminas podem ser feitos de diversas camadas, mas cada uma deve possuir a mesma orientação e propriedades. Os laminados são constituídos de várias lâminas que possuem orientação variada, mas de mesmo material, enquanto os laminados híbridos são constituídos de várias lâminas com materiais diferentes.

A seguir apresentam-se como as características das fibras influenciam diretamente nas propriedades mecânicas dos Polímeros Reforçados com Fibras (PRF): [26]

- (i) Orientação: a orientação das fibras na matriz determina a resistência mecânica do PRF e a direção onde a resistência é maior. A Figura 2.7 mostra os três tipos de orientação das fibras. O tipo unidimensional confere ao compósito a máxima resistência na direção das

fibras, mas é geralmente menos resistente na direção perpendicular à fibra. O tipo plano (ou bidirecional) exibe resistências diferentes em cada direção das fibras e o tipo aleatório possui o comportamento isotrópico;

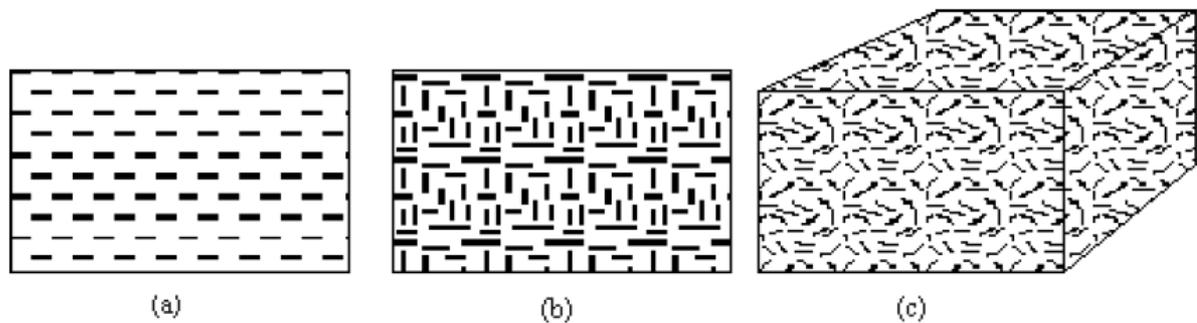


Figura 2.7 - Tipos de orientações das fibras: (a) unidimensional, (b) plano e (c) aleatório.

Fonte: [26]

- (ii) Comprimento: as fibras podem ser descontínuas ou contínuas;
- (iii) Forma: as fibras circulares são mais comuns por sua facilidade de produção. Embora as formas hexagonais e retangulares sejam possíveis, a relação resistência/peso destas formas não é atrativa;
- (iv) Material: as fibras podem ser orgânicas ou inorgânicas. Ambas apresentam o baixo peso como vantagem. As orgânicas podem ser caracterizadas pela flexibilidade, elasticidade e a sensibilidade à temperatura, enquanto as inorgânicas são definidas pela alta resistência, resistência às altas temperaturas, rígidas e resistentes à fadiga.

De um modo geral, as fibras contínuas são mais indicadas para sistemas estruturais em função da possibilidade de orientação para a formação do compósito, com o objetivo da otimização estrutural.

As características mecânicas do PRF não dependem somente das propriedades das fibras, mas também da magnitude que o carregamento é transmitido às fibras por meio da matriz.

Os compósitos PRF resultam da composição de fibras contínuas de reforço com resinas termofixas. As fibras mais comumente utilizadas são: Vidro, Grafite, Carbono,

Kevlar®, e Boro. Compósitos PRF com fibra de Boro apresentam melhor desempenho estrutural, porém seu custo é relativamente alto em comparação com as outras fibras. A fibra de vidro é a mais utilizada, devido ao seu custo, conhecida pela sigla PRFV (Polímeros Reforçados com Fibra de Vidro). [28, 29]

O primeiro desenvolvimento específico para a produção de fibra contínua de vidro foi o vidro óxido de cal-trióxido de alumínio-silicato de boro, designado por Vidro-E (*E-glass*) ou também conhecido por *fiberglass*, possuindo alta resistência, rigidez e resistência elétrica, além de possuir o custo mais baixo em relação aos outros tipos de fibras de vidro [30]. Compreende aproximadamente 80 a 90% da produção comercial de fibra de vidro, tornando-se a fibra mais importante para aplicações das estruturas civis. O Vidro-S (*S-glass*) possui alto teor de sílica possuindo resistência e módulo de elasticidade 33% e 20% superior ao Vidro-E, respectivamente [31]. O Vidro-D (*D-glass*) possui baixa constante dielétrica e baixa densidade, sendo utilizado em antenas. O Vidro-C (*C-glass*) tem uma maior resistência à corrosão química do que o *fiberglass*, porém seu custo é maior e sua resistência mecânica é menor. O Vidro-A (*A-glass*) é utilizado com finalidade estética para melhorar a aparência das superfícies. Já o Vidro-R (*R-glass*) é utilizado em aplicações estruturais, tal como em construções civis. Também existem tipos combinados, tais como: (i) o Vidro-E-CR (*E-CR glass*) que apresenta resistências elétricas e corrosivas e (ii) o Vidro-AR (*AR glass*) resistente a álcalis. Na Tabela 2.2 estão relacionadas algumas propriedades dos vidros *E*, *S* e *D*, enquanto na Tabela 2.3 são apresentadas as propriedades mecânicas das fibras utilizadas em PRF e também as do aço utilizado em estruturas.

Tabela 2.2 - Propriedades dos Vidros E, S e D. Fonte: [23]

Propriedade	Temp. °C	Vidro-E	Vidro-S	Vidro-D
Massa Específica (g/cm ³)	----	2,54	2,49	2,16
Resistência à Tração (GPa)	22,2	3,45	4,60	2,41
Resistência à Tração (GPa)	538	1,70	2,41	517
Módulo de Elasticidade (GPa)	22,2	72,40	85,50	----
Alongamento (%)	22,2	4,8	5,4	4,7
Coefficiente de dilatação térmica (°C)	23,8	5,04×10 ⁻⁶	0,89×10 ⁻⁶	1,70×10 ⁻⁶

Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas das fibras. Fonte: [23]

Fibra	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Massa Específica (g/cm ³)
Vidro-E	72,40	3447,00	2,54
Vidro-S	85,50	4585,00	2,49
Grafite	230,00	2067,00	1,80
Kevlar	124,00	1379,00	1,40
Boro	385,00	2800,00	2,63
Aço	206,80	648,10	7,80

As fibras de vidro são responsáveis por 90% das fibras utilizadas em resinas termofixas. Estas fibras possuem altas relações tensão/peso e resistência/peso além da resistência às altas temperaturas: 50% das propriedades mecânicas são preservadas até 371°C e 25% até 538°C [26]. Além disso, as fibras de vidro não absorvem umidade, possuem uma notável estabilidade dimensional, resistência à corrosão, excelentes características elétricas e possuem um baixo custo de produção [27]. Por outro lado, as fibras de vidro possuem baixo módulo de elasticidade (Tabelas 2.2 e 2.3) e fraca resistência à abrasão, ocasionando a diminuição da resistência do PRFV e da adesão da fibra com a matriz, principalmente, na presença de umidade. Para melhorar a adesão é aplicado um produto à base de silano sobre a superfície das fibras. [32]

O principal constituinte do vidro é a sílica, cuja molécula tem a configuração tetraédrica com o íon central de sílica cercado por quatro íons de oxigênio. Com esta configuração básica, o vidro pode possuir várias variações.

A Tabela 2.4 apresenta a composição química dos tipos de vidro encontrados no mercado.

Tabela 2.4 - Composição dos vidros. Fonte: [23]

Componente	Vidro E	Vidro C	Vidro S
SiO ₂	52,4	64,4	64,4
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ,	14,4	4,1	25,0
CaO	17,2	13,0	---
MgO	4,6	3,3	10,3
Na ₂ O, K ₂ O	0,8	9,6	0,3
Ba ₂ O ₃ ,	10,6	4,7	---
BaO	---	0,9	---

As fibras de vidro são contínuas com diâmetro variando de 0,003 a 0,02 mm e são apresentadas em algumas formas comerciais:

- (i) *Rovings* – Filamentos contínuos enrolados paralelamente com diâmetros de 9 a 13 μm e densidade linear de 1200 a 4800 tex (g/km), apresentados em forma de bobinas. São geralmente utilizados em processos de pultrusão e enrolamento filamental (Figura 2.8);
- (ii) *Woven Rovings* – Tecido de fibra de vidro enroladas, utilizado em aplicações onde são necessários tecidos espessos (Figura 2.9);
- (iii) *Chopped Strands Mats* – Fibras curtas (de comprimento de 3,2 a 50,8 mm) espalhadas aleatoriamente num plano horizontal (Figura 2.10);
- (iv) *Continuous Strands Mats* – Fibras contínuas depositadas e entrelaçadas na forma de espiral (Figura 2.11),
- (v) *Surfacing Mats (Veil)* – Aglomerado fino composto de uma camada de filamentos finos (Figura 2.12);



Figura 2.8 - Filamento contínuo – *rovings*. Fonte: [33].

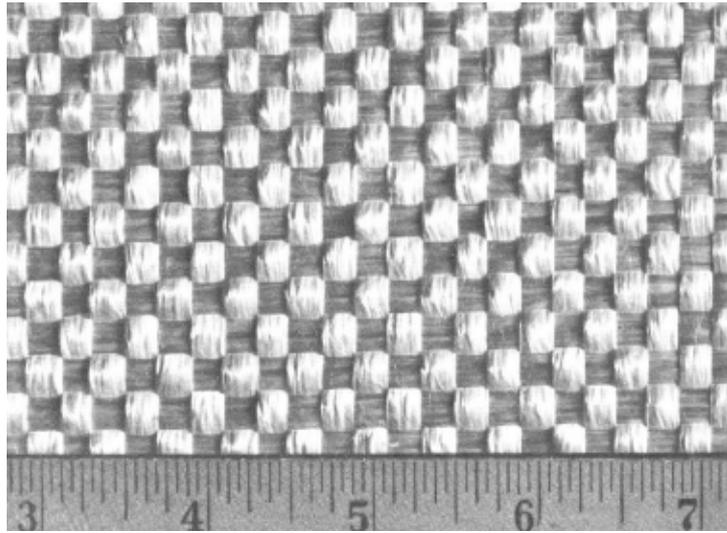


Figura 2.9 - Filamentos entrelaçados – *woven roving*. Fonte: [33].



Figura 2.10 - Manta de fios picados – *chopped strand mats*. Fonte: [33].

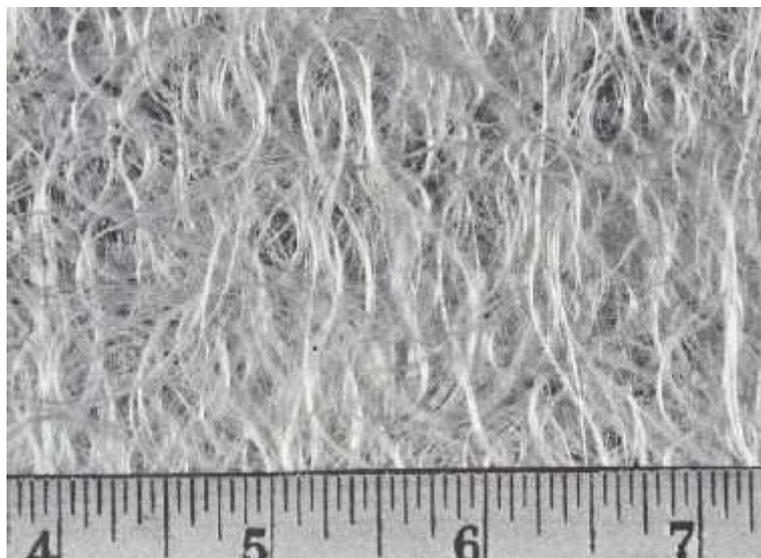


Figura 2.11 - Manta de fios contínuos – *continuous strand mats*. Fonte: [33].

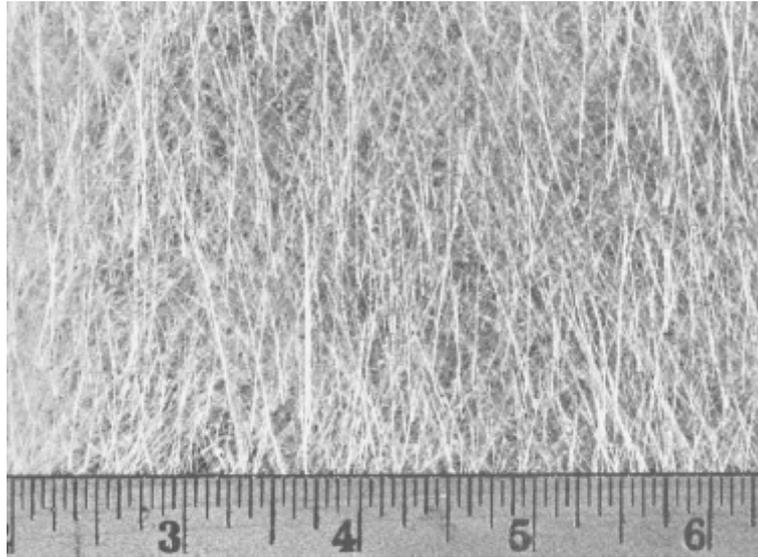


Figura 2.12 - Manta fina ou véu – *surfacing mats ou veil*. Fonte: [33].

As fibras de grafite caracterizam-se por sua alta resistência mecânica, alto módulo de elasticidade, baixo coeficiente de dilatação térmica e alta resistência à fadiga, utilizadas em materiais compostos onde é exigido alto desempenho. A fibra de grafite pode ser produzida através de três materiais – fibra têxtil, poliacrilonitrato (PAN) e piche.

As fibras Kevlar®, introduzidas em 1971, são fibras orgânicas aromáticas compostas de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, possuindo baixa densidade, alta resistência à tração, baixo custo e alta resistência a impactos. As principais fibras aromáticas são Kevlar® 29 e Kevlar® 49, utilizadas em cabos e na indústria aeroespacial, respectivamente.

A fibra de carbono aumenta significativamente a rigidez do compósito na direção longitudinal. Perfis em fibra de carbono que requerem reforço transversal são em geral misturas de reforços de vidro transversais com fibra de carbono longitudinal ou mantas de fibra de carbono costurada. Mantas de fibra de carbono costuradas são significativamente mais caras que todos os produtos de fibra de carbono longitudinais.

A mistura de tipos diferentes de reforços pode causar problemas de deformação devido à contração diferencial (fibra de carbono tem um coeficiente negativo de expansão térmica). Reforços compatíveis com um tipo de matriz polimérica podem não ser compatíveis com outras.

2.2.3. Interface fibra-matriz

A estrutura e as propriedades da interface fibra-matriz representam o papel principal na determinação das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos. As tensões atuantes na matriz serão transmitidas para a fibra através dessa interface. Assim, ao analisar teoricamente o fenômeno da transferência de tensões, existem algumas hipóteses para as propriedades da interface: (i) a matriz e as fibras possuem comportamento elástico, (ii) o contato entre a fibra e a matriz é perfeito, de forma que não ocorre descontinuidade de deformação ao longo da interface, (iii) a interface que se forma ao redor da fibra tem as mesmas propriedades de um material no estado sólido e (iv) a geometria do empacotamento das fibras na matriz é regular. Entretanto as hipóteses (ii) e (iii) não estão totalmente corretas, pois a real interface possui uma forma física e química bastante complexa. [22]

Por outro lado, uma vez que a natureza da interface é dependente das propriedades da fibra e da matriz, a interface é característica específica para cada sistema fibra-matriz. Desse modo, para garantir que os esforços sejam transmitidos entre os materiais constituintes do compósito, deve-se propiciar uma forte adesão entre as fibras (material inorgânico) e a resina (material orgânico). Caso não seja possível esta forte interação, o material ficará sujeito a falhas, tais como: delaminação e trincas em maiores escalas. Este fato influi diretamente na escolha dos materiais empregados, pois, em alguns casos, é necessário um tratamento superficial nas fibras com finalidade de melhorar a interface matriz-reforço. [22]

2.3. Processamento de materiais compósitos

Existem diversos processos de fabricação de materiais compósitos poliméricos. Dentre eles, existem quatro tipos principais: com molde aberto (apenas um lado moldado), com molde fechado (os dois lados moldados), com molde cilíndrico (conhecidos também como *hollow shapes*) e os processos contínuos. [34]

Nesse estudo, serão abordados os principais processos de fabricação que envolve a produção de compósitos com molde aberto. Os demais processos não serão abordados.

2.3.1. Processos com Molde Aberto

Os processos de moldagem com molde aberto fazem uso de um único molde onde a mistura com resina e fibras são aplicadas. A fabricação de peças por este método é ideal para uso em pequena escala, como na confecção de protótipos e itens simples, com produções que não ultrapassem 1000 itens por ano. O investimento que o processo exige é baixo quando comparado a outros métodos, mas podem aumentar conforme a sofisticação exigida no produto final. A grande vantagem deste método reside na possibilidade de se fazer alterações nas características da peça de forma bastante simples. A espessura e acabamento podem ser facilmente controlados e a qualidade deste tipo de processo depende diretamente da operação de mistura resina/fibra sobre o molde.

Dentre os processos com molde aberto dois se destacam pela sua utilização: a laminação manual (*hand lay-up*) e a moldagem à pistola (*spray-up*). No método de laminação manual ocorre a aplicação de sucessivas camadas de fibras e resina sobre o molde até se atingir a espessura desejada. A resina é formulada com aditivos e endurecedores e, em alguns casos, contém a fibra que será usada como material reforçante. Na maioria das vezes, a operação do processo é manual, desde a aplicação das camadas até o controle do acabamento da peça final, resultando em um processo quase artesanal de produção de compósitos. [34, 35]

O processo de moldagem à pistola ocorre de forma bastante semelhante à laminação manual. A grande diferença entre os dois procedimentos é a forma de aplicação da mistura fibra/resina. Na moldagem à pistola, a mistura é aplicada através de pistolas sobre o molde, oferecendo uma maior homogeneidade na distribuição das fibras, e conseqüentemente, um maior controle e reprodutibilidade das propriedades da peça que está sendo produzida. A fibra neste processo deve possuir granulometria controlada e estar bem dispersa na mistura fibra/resina, garantindo uma boa aplicação sobre o molde. Este controle é importante, pois através dele é possível garantir a regularidade de propriedades físicas em toda a peça, bem como o funcionamento do processo, como uma ausência de possíveis entupimentos durante a operação. Pelas suas características, esse processo também oferece a possibilidade de ser automatizado, dependendo das necessidades de produção e qualidade do produto final. [34]

Processos mais modernos de moldagem à pistola envolvem a utilização de autoclaves ou sistemas a vácuo, de forma a ter uma maior garantia quanto à retirada de irregularidades na peça em produção. O uso destes recursos oferece uma maior produtividade em consequência de uma melhor eficiência na preparação da peça, o que possibilita também a utilização de sistemas de resina com reações de cura mais rápidas. Assim, têm-se peças com um melhor

acabamento e consistência, resultando em produtos de alta qualidade associados a uma maior produtividade fabril. Abaixo, na Figura 2.13 são apresentados os processos de laminação manual e de moldagem à pistola. [34]

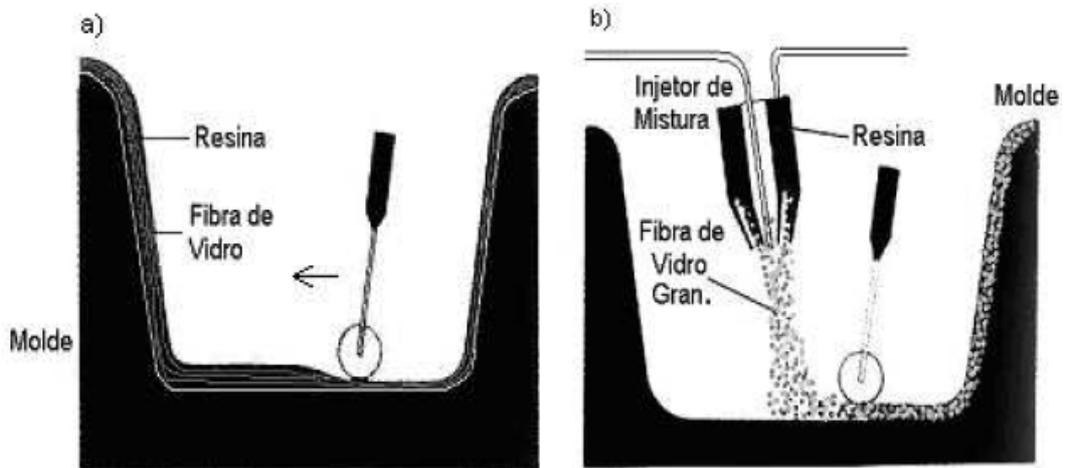


Figura 2.13 – Formas de aplicação da resina: a) laminação manual e b) moldagem à pistola. Fonte: [34]

A necessidade de cuidados após a aplicação da resina seja por um método ou outro, também é importante. A qualidade dos produtos depende diretamente da eficiência de impregnação e da remoção de bolhas de ar. A associação da resina com a fibra resulta uma mistura que não proporciona naturalmente um sistema homogêneo. Desta forma, é preciso eliminar a presença de vacâncias ou bolhas de ar presas na mistura junto ao molde, correndo-se o risco de perda de propriedades da peça. Como nestes processos é comum a aplicação de mais de uma camada da mistura resina/fibra, este procedimento torna-se mais importante ainda. A possibilidade de aparecerem irregularidades em uma parte da peça produzida torna-se maior, resultando em retrabalho da peça ou até mesmo perda da peça em processo.

2.4. Pás de hélices de materiais compósitos

O mercado global de energia eólica vem crescendo em torno de 23% ao ano nos últimos 10 anos, com grande expectativa de crescimento nos próximos. Essa tendência está transformando as pás eólicas em uma das mais importantes aplicações dos materiais compósitos poliméricos. Uma turbina eólica é formada por alguns componentes em materiais compósitos poliméricos e as pás eólicas representam o maior uso desse material. As

dimensões das pás variam entre 30 e 60 m (Figura 2.14), com uma produção de energia que varia entre 1 e 5 MW. As pás feitas em materiais compósitos são processadas pelo uso de diferentes materiais, como madeira balsa, espuma de policloreto de vinila (PVC), fibras de carbono e de vidro com matriz polimérica. [36]



Figura 2.14 – (a) Aerogerador instalado em cidade alemã com hélices de fibra de vidro. (b) Manufatura de uma pá de hélice na LM Glassfiber. Fonte: [3]

Usualmente, no setor de energia eólica, esses materiais são obtidos em moldes que atendem perfis aerodinâmicos, de modo a maximizar o desempenho da pá no aproveitamento da energia do vento. Desse modo, componentes estruturais, como as hastes e componentes próximos às regiões da base da pá, são partes com elevado carregamento mecânico, apresentando, assim, rígidos requisitos em serviço.

Materiais compósitos espessos, processados pelo uso de fibras de vidro unidirecionais e resina epóxi, são normalmente utilizados na fabricação de componentes estruturais de pás de geradores eólicos. O processo de fabricação dos compósitos utilizados em geradores eólicos varia em função das peças a serem produzidas. O processo de laminação manual é bastante empregado para esse fim. [36]

Atualmente, no competitivo mercado de energia eólica, os produtores de geradores eólicos estão estendendo seu alcance para fornecer às companhias de energia, turbinas geradoras de energia elétrica mais eficientes e a um custo cada vez mais baixo. Nesse contexto, o aumento da potência de saída das atuais turbinas eólicas está atrelado à necessidade de utilização de pás cada vez maiores. Conforme as pás se tornam maiores, o reforço estrutural principal também deve manter, proporcionalmente, o mesmo crescimento, aumentando, desse modo, seu comprimento, largura e espessura. Como exemplo, tem-se as imensas turbinas de 5 MW, com pás de 60 m, destinadas exclusivamente para fazendas eólicas fora do continente, off-shore, onde os recursos de vento são maiores que no continente. [36]

Da mesma maneira que as pás têm aumentado de comprimento, os produtores têm expandido os limites de tecnologia de processamento dos compósitos reforçados com fibras contínuas, como por exemplo, fibras de vidro. Tudo isso, com o objetivo de atender aos requisitos cada vez mais rígidos de desempenho em serviço, ou seja, melhor comportamento mecânico dos componentes. Essa busca é um desafio considerável, sabendo-se que enquanto a área de varredura da pá aumenta em aproximadamente o quadrado do seu comprimento, o seu peso cresce a um expoente de, aproximadamente, 2,35 de seu comprimento. [36]

As pás utilizadas para obtenção de energia eólica são expostas diariamente à ação da chuva, dos raios ultravioleta e, principalmente, dos ventos, o que eleva o risco de erosão. A fim de diminuir a ocorrência desses riscos, é utilizada uma tinta resistente ao fenômeno erosivo. O revestimento em pás de gerador eólico mais utilizado no mercado é a poliuretano. As tintas destinadas ao acabamento dessas pás são produzidas considerando as condições ambientais as quais elas são submetidas em tempo integral, a “vida útil” que devem apresentar e, ainda, as condições de segurança adequadas do equipamento. [37]

2.5. Carregamento mecânico e falhas em pás de geradores eólicos

Segundo a literatura pesquisada [38], quase 80 incidentes foram registrados em pás eólicas na Europa, no período de 1992 a 2005. Nem todos os incidentes puderam ser relatados e a obtenção de informação completa nem sempre é disponibilizada. Os principais motivos de falha nesse componente de um aerogerador são os raios, as tempestades e uso de materiais inflamáveis no processo de fabricação. Em caso de rompimento das pás, elas podem ser arremessadas em longas distâncias.

Em um incidente relatado, um pedaço desse componente foi encontrado há quase 1000 m da turbina. Parques eólicos *offshore* possuem uma região de segurança obrigatória de 500 m, ao redor de suas instalações. Na Alemanha, as autoridades estão em processo de introdução de regulamentos para uma zona de segurança 600 m.

Os materiais compósitos utilizados na fabricação de aerogeradores possuem sua resistência máxima, ou resistência de trabalho (propriedades consideradas para cálculos de resistência) reduzida ao longo de sua vida útil, devido às degradações decorrentes das condições ambientais (umidade e radiação ultravioleta). Além disto, os materiais compósitos apresentam falhas com características mais complexas que os materiais isotrópicos. [39]

Objetos fabricados com fibra de vidro normalmente possuem distintas camadas com objetivo de se obter algumas propriedades conforme seu uso. Materiais compósitos constituídos de fibra e matriz estão sujeitos às falhas por delaminação, perda de aderência entre fibras e matriz, ruptura da matriz ou ruptura das fibras. Existem alguns critérios que descrevem matematicamente em que condições um material compósito pode vir a falhar. [39]

Possíveis causas de falhas podem ser: mudança abrupta de espessura, geometria da pá com concentradores de tensão e descolamento de resinas ou delaminação. O descolamento da resina também pode estar associado a defeitos de processamento na laminação manual. A ação individual e principalmente coletiva dessas causas podem representar falhas prematuras da pá eólica. [40]

Na prática, os métodos de teste da pá eólica se dividem em duas categorias principais: fadiga (ou dinâmico) e teste estático (Figura 2.15). O propósito dos métodos é avaliar o comportamento da pá com relação aos carregamentos mecânicos impostos em operação. Eles permitem uma verificação direta da resistência da pá e o seu mecanismo de falha, oferecendo informações para melhorias nos seus projetos. Este tipo de teste é normalmente usado como parte de um processo de certificação [41]



Figura 2.15 – Teste estático aplicado em uma pá eólica. Fonte: [41]

J.C. Pires e B. F. Oliveira (2010) elaboraram um estudo sobre modelagem e simulação em programa computacional de falhas mecânicas em pás de geradores eólicos, fabricadas por compósitos, com matriz epóxi e fibra de vidro, mediante os esforços dos ventos. As velocidades do vento utilizadas nesta simulação foram de 10, 20, 30 e 40 m/s [39]. Existem algumas teorias para escolha da velocidade de vento nominal (de serviço) para aerogeradores, no entanto a experiência tem mostrado que a maioria dos aerogeradores trabalha com velocidade nominal de 10 m/s [42]. Apesar dessa velocidade variar para cada região, foi delimitada, no presente trabalho, uma velocidade máxima de 40 m/s para fins de cálculo de cargas aerodinâmicas. As pás eólicas desse estudo, compreendida em 2 camadas ocas iguais, foram projetadas com 7, 6, 5, 4 e 3,6 mm de espessura.

Segundo o critério de falha adotado nesse estudo (critério de Hashin), para a velocidade de 10 m/s houve falha em todas as pás de camadas compósitas, exceto para a pá com camada de 7 mm de espessura. Em seguida, a pá eólica de 7 mm de espessura foi avaliada mediante velocidades superiores (20, 30 e 40 m/s). Após a colocação dos esforços mecânicos no programa simulador, a pá eólica mostrou-se resistente nas velocidades de 20 e 30 m/s. Porém, a mesma apresentou falha quando simulada às cargas aerodinâmicas originadas pelo vento com velocidade 40 m/s. [39]

2.6. Degradação em materiais compósitos

O envelhecimento químico ou ambiental é resultado de diferentes agentes como umidade relativa, condições de carregamento, radiação ultravioleta (UV), entre outros, e leva a alterações irreversíveis na estrutura molecular do material.

Exceto no caso de fibras orgânicas, é a matriz a maior responsável pelo desempenho a longo prazo dos compósitos. E as matrizes poliméricas possuem comportamento viscoelástico influenciado pelas condições ambientais, tais como: umidade, temperatura e radiação ultravioleta. A ação conjunta de todos esses fatores no comportamento e durabilidade dos compósitos é um fenômeno bastante complexo que ocorre a nível molecular. O estudo desse fenômeno e a modelagem do comportamento dele resultante são tarefas cruciais para determinação da vida útil e segurança das estruturas feitas em material compósito. [43]

2.6.1. Degradação térmica em materiais poliméricos

Do ponto de vista da estabilidade térmica, os polímeros orgânicos se comportam de maneira muito diferente de materiais inorgânicos como silicatos, por exemplo, que são estáveis até temperaturas entre 2000 a 3000°C. Normalmente, os polímeros orgânicos têm temperaturas de utilização muito mais baixas, na faixa de 100 a 200°C. A sensibilidade térmica dos polímeros orgânicos provem do fato que estes são formados por átomos ligados por ligações covalentes, cujas energias de dissociação estão na faixa de 300 – 850 kJ/mol. As energias de ligação das ligações químicas mais frequentes em polímeros comerciais estão listadas na Tabela 2.5. Estas ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um período de tempo curto ou longo. [44]

As interações inter e intra moleculares também irão afetar fortemente a temperatura de início de decomposição térmica de um polímero. Isso está relacionado à forma como o calor é transportado pela massa polimérica, ou seja, à sua condutividade térmica. O transporte de calor mais eficiente favorecerá a degradação térmica, o inverso causará uma degradação superficial. A mobilidade das macromoléculas a uma determinada temperatura também afetará a sua estabilidade térmica naquela temperatura. Ou seja, também é necessário levar em consideração as temperaturas de transição de fase de primeira e segunda ordens do polímero.

A mobilidade das macromoléculas será afetada também pelo grau de cristalinidade e pela forma como a fase cristalina se localiza no material polimérico depois de processado.

Outro fator que afeta a dissipação de energia térmica é o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas, ou enovelamento. Espera-se que um polímero com baixo grau de cristalinidade tenha um maior grau de enovelamento com o aumento da massa molar ou com o aumento do número de ramificações na cadeia. Maior enovelamento levará a uma maior restrição aos movimentos macromoleculares e uma menor dissipação da energia térmica, com maior probabilidade de quebra de ligações químicas. [44]

Tabela 2.5 - Energias de ligação para algumas das ligações químicas mais frequentes em polímeros comerciais. [44]

Tipo de ligação	Energia de ligação / kJ mol ⁻¹
C-H primário	432
C-H secundário	410
C-H terciário	390
C-H aromático	460
C-F	486
C-Cl	340
C-Br	285
C-I	214
C-C	348
C=C	612
C≡C	838
C≡N	893
C-O	419
O-CO	461
C=O aldeído	742
C=O cetona	746
C=O éster	750
C=O amida	750
S-S	226
O-O	138
O-H	465
N-CO	360

Como discutido, a temperatura de degradação térmica dependerá da energia das ligações químicas que constituem os polímeros. Esta energia de ligação é influenciada pelos substituintes ao longo da cadeia, pelo número de ramificações da cadeia do polímero e pela presença ou não de co-mônômeros. Por exemplo, polímeros que têm somente ligações covalentes C-C e C-H, como o poli(isopreno), polipropileno e polietileno, apresentam faixas de temperaturas de decomposição térmica diferentes, de 291 a 311 °C, de 336 a 366 °C e 375 a 436°C, respectivamente. Cada um desses tem uma característica em cada *mero* que o distingue dos outros: o poli(isopreno) tem uma ligação dupla C=C e um grupo metila ligado a um destes carbonos, o polipropileno tem um carbono terciário a cada *mero* e o polietileno só tem carbonos terciários nas ramificações da cadeia principal.

Como os polímeros em geral são bons isolantes térmicos (ou seja, tem baixa condutividade térmica), o tempo de exposição a uma determinada temperatura e a velocidade de aquecimento também exercerão um efeito marcante na sua estabilidade térmica. Assim, por exemplo, a exposição de filmes de polietileno a 50°C durante períodos da ordem de minutos não causará nenhuma reação química de degradação, porém se eles forem expostos a essa temperatura durante horas se observará um amarelecimento típico de processos de termo-oxidação. Quando o polímero estiver no estado fundido, durante o processamento, o tempo de residência será uma variável importante para definir se haverá ou não degradação térmica durante o processamento. [44]

No caso das macromoléculas, há uma distinção clara entre a degradação térmica causada por aquecimento rápido a altas temperaturas (acima de 200 °C) e a degradação térmica causada por exposição a temperaturas na faixa de 20 a 60 °C por períodos prolongados de tempo (da ordem de meses a anos). No primeiro caso, é fornecida energia suficiente para o rompimento de ligações químicas e formação dos primeiros radicais livres, da mesma forma que ocorre com as moléculas de baixa massa molar. Geralmente, a absorção de um quanta de energia que exceda a energia da ligação só pode ocorrer a temperaturas mais altas que 400 a 600 °C. A temperaturas mais baixas (180 a 300 °C) as quebras de ligação são menos frequentes, assim o segundo processo é que distingue as macromoléculas dos compostos de baixa massa molar. Por exemplo, uma amostra de um filme de polietileno não estabilizado sofrerá um processo de amarelecimento se armazenada durante alguns meses no escuro, à temperatura ambiente em atmosfera oxidante. O amarelecimento é uma clara indicação da ocorrência de reações de oxidação.

A degradação térmica da resina epóxi após a cura, na ausência de oxigênio, resulta em uma diminuição de grupo OH e aumento nos grupos carbonila (C=O). Provavelmente, os radicais são formados pelo processo apresentado na Figura 2.16. [45]

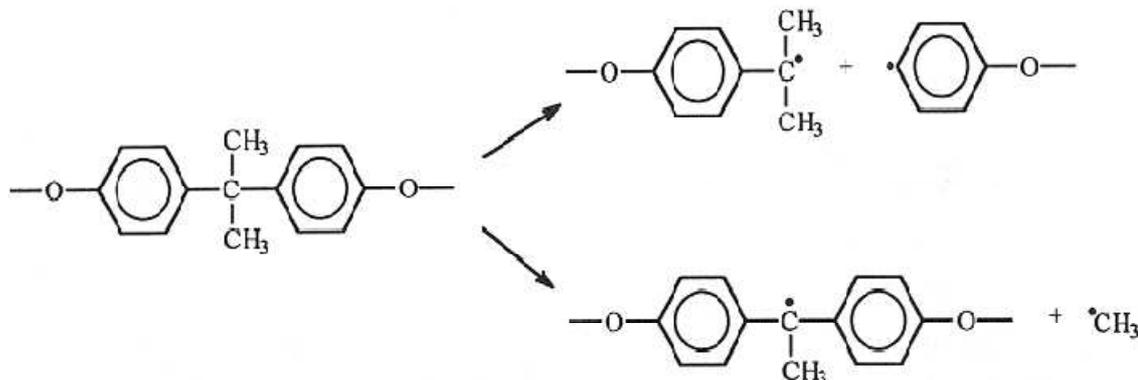


Figura 2.16 – Radicais formados na degradação da resina epóxi

Em ambos os casos, existe possibilidade que os grupos formados sejam capazes de absorver radiação UV e, assim, iniciar reações fotoquímicas. A estabilidade funcional de grupos químicos encontrados é, em ordem decrescente, metil, anel benzênico, metileno, p-fenileno, ligação éter e isopropilideno.

Na presença de oxigênio, os radicais formados são oxidados para formar peróxidos que, por dissociação, produzem dois radicais de cada grupo hidroperóxido, acelerando o processo de degradação.

A degradação térmica do poliuretano é bastante complexa. Em 210 °C, esse polímero despolimeriza, uma reação oposta à polimerização. Os produtos originados dessa degradação são: CO, CO₂, HCN, butadieno, furanos, carbodiimidás e uma variedade de compostos oxigenados que aumenta a absorção de luz e o índice de amarelecimento. [45]

O processo de degradação térmica do poliuretano é exotérmico na presença de ar, porém, quando adicionado CaCO₃ à sua formulação, o processo torna-se endotérmico. A razão para o efeito é desconhecido, mas o carbonato de cálcio provavelmente atua como um estabilizador de chama. [45]

2.6.2. Degradação sob raios ultravioleta (fotoquímica e fotoxidação) em materiais poliméricos

Reações fotoquímicas são aquelas que ocorrem com a participação de uma molécula ou espécie química em um estado eletrônico excitado. Estes estados excitados podem ser

gerados pela absorção de luz nas faixas de comprimento de onda que vão do ultravioleta ao visível ou pela energia liberada em reações químicas. Quando a molécula está no estado excitado, ela pode decair para o seu estado fundamental dissipando energia, com ou sem emissão de luz, ou pode sofrer reações químicas. A emissão de luz é chamada de luminescência e pode ser classificada em fosforescência ou fluorescência. Quando um estado excitado gerado por reação química decai para o estado fundamental emitindo luz, é chamado de quimioluminescência (é o caso da quimioluminescência gerada por dois radicais peroxila).

Para que ocorra então uma reação fotoquímica é necessário que se tenha a geração de um estado excitado, que pode ocorrer por incidência de luz sobre o polímero. A luz solar, importante fonte de luz, após ser filtrada pela atmosfera (camada de ozônio acrescidos da camada de ar úmido e dos gases que estão presentes na atmosfera terrestre), chega à superfície terrestre com uma faixa de comprimento de onda que vai do infravermelho ($\lambda \geq 700$ nm) passando pelo espectro do visível ($400 \leq \lambda < 700$ nm) até o ultravioleta, distribuído em UVA ($315 \leq \lambda < 400$ nm), UVB ($280 \leq \lambda < 315$ nm) e UVC ($100 \leq \lambda < 280$ nm), com menor quantidade de radiação com λ abaixo de 300 nm. [44]

De modo a visualizar melhor a relação entre a energia dos fótons emitidos por essas fontes de luz e a energia das transições eletrônicas pode-se calculá-las usando a equação de Planck (equação 2.1):

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (2.1)$$

sendo h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s), c a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m/s), λ o comprimento de onda em metros e ν a frequência da radiação em s^{-1} . Esses valores estão mostrados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Relação entre o comprimento de onda e a energia do fóton recalculada em kJ/mol.

Faixa do espectro eletromagnético	Comprimento de onda (nm)	Energia de fóton (KJ/mol)
UV	200	598
	250	478
	300	399
	350	342
	400	299
Visível	400	299
	450	266
	500	239
	550	217
	600	199
	650	184
	700	171

No caso específico da degradação fotoquímica tem-se que levar em consideração que “somente a luz que é absorvida pelo sistema pode resultar em um efeito fotoquímico”. Assim, a energia fornecida ao sistema que não for absorvida na forma de uma excitação eletrônica não causará um efeito fotoquímico. O grupo químico responsável pela absorção de luz é denominado de *cromóforo*.

Considerando especificamente os polímeros, também é necessária a distinção entre dois tipos diferentes de sistemas que absorvem luz, ou dois tipos de *cromóforos*: intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são os cromóforos presentes na cadeia da macromolécula, ou seja, são intrínsecos ao polímero. Em outras palavras, o polímero possui em sua estrutura grupamentos químicos que sofrem transições eletrônicas ao absorver luz nas faixas de comprimento de onda abrangidas pelo espectro solar ou pelo espectro das lâmpadas usadas em iluminação artificial. [44]

O segundo tipo de cromóforos que absorvem luz (os extrínsecos), são causadores dos processos de iniciação fotoquímica que ocorrerão nos polímeros, podendo ser contaminações ou defeitos na cadeia que absorvem luz na região do espectro solar. De um modo geral, essas contaminações estão em concentrações tão baixas, que não podem ser detectadas pelos métodos analíticos conhecidos hoje. Algumas vezes podem ser detectadas indiretamente pelo seu espectro de emissão.

Os principais processos que ocorrem durante a absorção de luz e imediatamente após a população do estado excitado são mostrados na Figura 2.17 e estão listados no Esquema 2.1.

Neste esquema considerou-se que: 1M é uma molécula no estado fundamental singlete, $^1M^*$ ou $^3M^*$ são a molécula nos primeiros estados excitados singlete ou tripleto, respectivamente, e $h\nu$ representa a energia luminosa e Δ representa a emissão de energia na forma de calor.

Esquema 2.1- Processos fotoquímicos principais

Absorção de fóton:



Transições não radiativas:



Luminescência ou Transições radiativas:

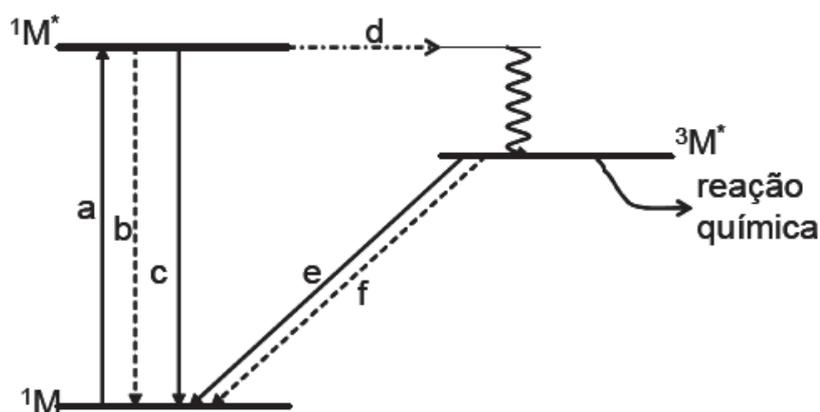
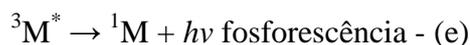
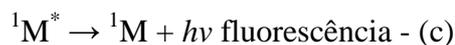


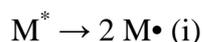
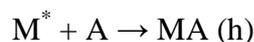
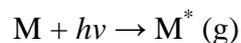
Figura 2.17 - Diagrama de níveis de energia mostrando os processos fotoquímicos principais indicados no Esquema 2.1.

Os processos fotoquímicos que podem ocorrer em qualquer molécula orgânica são mostrados na Figura 2.18. Os grupos químicos mais comuns, presentes nos polímeros ou nas suas contaminações, que serão responsáveis pela absorção de luz na região do espectro solar são: as ligações duplas C=C conjugadas, os anéis aromáticos (C₆H₅) ou a ligação de grupos carbonila (C=O). Estas ligações darão origem a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente, onde π representa o orbital molecular presente na dupla ligação e n representa um orbital molecular não ligante (ou um par de elétrons não compartilhado). Essas transições darão origem ao primeiro estado excitado singlete, reação **a**, mostrado no Esquema 2.1 e na Figura

2.17. Com o cruzamento intersistema será gerado o estado excitado tripleto (cruzamento intersistema **d**) que é o estado excitado com o tempo de vida mais longo (da ordem de microssegundos). A partir deste estado excitado ocorrerá a maioria das reações fotoquímicas. [44]

O estado excitado tripleto é bastante reativo, pois tem um tempo longo de vida, é um estado de maior energia com dois elétrons desemparelhados e com maior distância interatômica em relação ao estado fundamental. Esses elétrons desemparelhados dão a este estado excitado a reatividade química de um di-radical. Além da distância interatômica nos estados excitados ser maior que no estado fundamental, a energia da ligação é menor. Estes fatores favorecem a quebra homolítica da ligação química no estado excitado, levando a formação de radicais livres. Pode então haver dois tipos básicos de reações fotoquímicas em macromoléculas, mostrados no Esquema 2.2. [44]

Esquema 2.2 - Representação simplificada das principais reações que podem ocorrer a partir dos estados eletrônicos excitados.



O processo **g** representa a absorção de luz por qualquer cromóforo presente no polímero (intrínseco ou extrínseco), gerando um estado excitado **M***. Em **h** esse estado excitado reage com uma molécula **A** no estado fundamental (oxigênio ou um aditivo, por exemplo) gerando um produto **MA**. Em **i** a macromolécula no estado excitado sofre uma quebra homolítica de uma ligação química localizada no cromóforo, gerando dois macroradicais livres, **M•**. No caso de um cromóforo extrínseco, o processo **i** pode gerar radicais livres, que irão abstrair hidrogênios da macromolécula iniciando a reação radicalar em cadeia. No caso de um cromóforo intrínseco, os radicais livres produzidos no processo **i** poderão iniciar a oxidação ou causar reticulação, dependendo do ambiente e do polímero. [44]

As técnicas de luminescência são as mais apropriadas para a detecção de pequenas concentrações de contaminações fotoquimicamente ativas em polímeros que não deveriam conter grupos cromóforos, como no caso do polietileno e polipropileno. Na verdade quem emite luz (fluorescência ou fosforescência) são as contaminações ou os defeitos da cadeia

polimérica e não o polímero puro. A maioria dos experimentos neste sentido visa identificar a presença de grupos carbonila (C=O), pois estes grupos são responsáveis pelo início da maioria dos processos fotoquímicos e, além disso, produz intensa fosforescência. [44]

Um aspecto importante da degradação fotoquímica é que, a não ser em filmes finos e transparentes, é um processo localizado na superfície do polímero. A profundidade de penetração da luz dependerá do seu comprimento de onda, mas sempre será limitada a uma camada de alguns μm de espessura. Uma técnica que pode ser usada para evidenciar este efeito é expor o material a uma fonte de luz e, depois de certo tempo, cortar fatias de poucos μm de espessura e analisar as alterações nestas fatias usando métodos térmicos ou espectroscópicos. Por exemplo, em estudos realizados com blenda de poli (2,6-dimetil-1,4-oxifenileno) ocorreu uma variação da Tg com poliestireno de alto impacto (uma blenda de poliestireno com polibutadieno) em função da profundidade, em amostras irradiadas na faixa de 315 a 400 nm. As amostras irradiadas foram cortadas em fatias de 80 μm de espessura e caracterizadas por Análise Dinâmica Mecânica (DMA) para determinar a Tg. Neste caso, a variação da Tg é majoritariamente atribuída a reticulação da fase butadieno no poliestireno de alto impacto. [44]

Outra técnica que permite discriminar a profundidade das modificações químicas ocorridas em um polímero é o espectro de infravermelho medido pela técnica de Refletância Total Atenuada, ATR. Para essas medidas, usa-se um prisma que induz a reflexão da luz repetidas vezes na superfície do material, amplificando o sinal por um efeito óptico. A profundidade de penetração do feixe de luz infravermelha depende do comprimento de onda, do ângulo de incidência da luz (ou seja, do ângulo das faces do prisma) e do índice de refração do polímero. Para um mesmo material todas as variáveis se mantêm, portanto é possível variar a profundidade de penetração da luz usando prismas de diferentes ângulos. Como a profundidade de penetração da luz depende do seu comprimento de onda, a comparação quantitativa só é válida para as mesmas funções químicas que apresentam bandas sempre na mesma posição do espectro. Usando esta técnica para estudar a degradação fotoquímica de filmes de polietileno transparentes de 100 μm de espessura observou-se que no início do processo degradativo os produtos da reação com oxigênio (contendo ligação C=O) se formam mais rapidamente no interior do filme do que na superfície. Depois de certo tempo de irradiação a situação se inverte, com a maior concentração de produtos em profundidades de até 2,9 μm . [44]

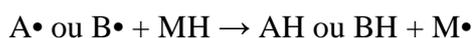
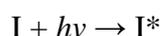
Nesse estudo, as perdas de propriedades mecânicas já são acentuadas antes da formação de carbonilas na superfície do filme.

Além da baixa penetração da luz, durante a exposição à luz solar ou artificial, grande parte dela será refletida ou espalhada antes de penetrar no polímero. Pelo fato dos processos estarem localizados na superfície, eles serão também mais afetados pela presença de oxigênio. Sempre que houver a formação de radicais livres na superfície de um polímero em uma atmosfera contendo oxigênio, ocorrerá o processo auto-catalítico de oxidação.

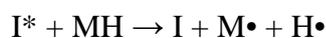
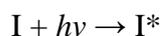
Uma forma de promover uma reação fotoquímica é através do mecanismo de *iniciação*. Neste, uma molécula chamada de iniciador, I, absorve um quantum de luz e, no seu estado excitado, se decompõe em radicais livres iniciando o processo radicalar ou no estado excitado reage com a macromolécula iniciando a degradação. Os dois processos são mostrados no Esquema 2.3. As contaminações poderão também atuar como iniciadores. Por exemplo, as contaminações que contem grupos carbonila sofrerão algumas reações e iniciarão a degradação radicalar da macromolécula.

Esquema 2.3 - Forma de atuação dos iniciadores fotoquímicos. I representa a molécula do iniciador, A e B produtos de sua reação fotoquímica e MH a macromolécula contendo ligações C-H. As letras com o símbolo • à direita representam os radicais livres.

Dissociação do iniciador no estado excitado formando 2 radicais livres.



Abstração de H por uma molécula no estado excitado.



Os iniciadores podem ser, por exemplo, cetonas ou quinonas que absorvem a $\lambda > 300$ nm e tem um estado excitado tripleto com tempo de vida longo (*long lived triplet*). [44]

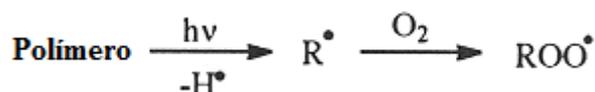
Um aspecto importante relacionado com a presença de iniciadores ou sensibilizadores é a questão do uso de agentes de cor ou colorantes. Esses aditivos são introduzidos no polímero com o fim específico de promover a absorção de luz, promovendo o efeito da cor. Neste caso, a absorção de luz está localizada no aditivo e a faixa de energia a ser absorvida é determinada pela sua cor, isto é, se é visto o colorante com uma determinada cor, isso significa que ele absorve todos os outros comprimentos de onda na faixa do visível e reflete ou transmite o comprimento de onda que é percebido. Por exemplo, um pigmento ou corante

que produz a cor azul absorve toda a faixa de comprimentos de onda do visível, exceto a luz azul. [44]

O agente de cor pode evitar a degradação fotoquímica agindo como um filtro ou formando estados excitados, que serão desativados de forma inofensiva ao polímero (processos **b**, **c**, **e** e **f** no Esquema 2.1). O agente de cor também poderá induzir a fotodegradação atuando como iniciador ou sensibilizador e provocando reações fotoquímicas.

Alguns agentes de cor excitados ao seu estado tripleto podem transferir energia para o oxigênio gerando o estado excitado singlete do mesmo, O₂. Este pode reagir com água gerando peróxido de hidrogênio, H₂O₂, ou atacar diretamente as ligações duplas C=C de polímeros insaturados ou terminais em poliolefinas, deslocando a dupla ligação e formando um hidroperóxido. [44]

A degradação fotoquímica da resina epóxi é iniciada, como outros polímeros, a partir de um processo induzido por radical:



Estes radicais podem ser oxidados, iniciando uma cadeia de processos fotoquímicos.

Como abordado na seção 2.2.1.1, a resina epóxi tem como principais agentes de cura: aminas alifáticas, adutos de aminas, poliamidas, aminas cicloalifáticas e anidridos. As moléculas de amina contidas na resina curada absorvem radiação próxima do ultravioleta. Essa absorção leva a formação de moléculas de carbonila ou de amida, como demonstrado na Figura 2.18. [15, 45]

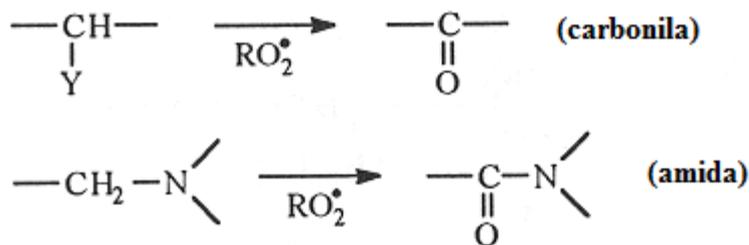


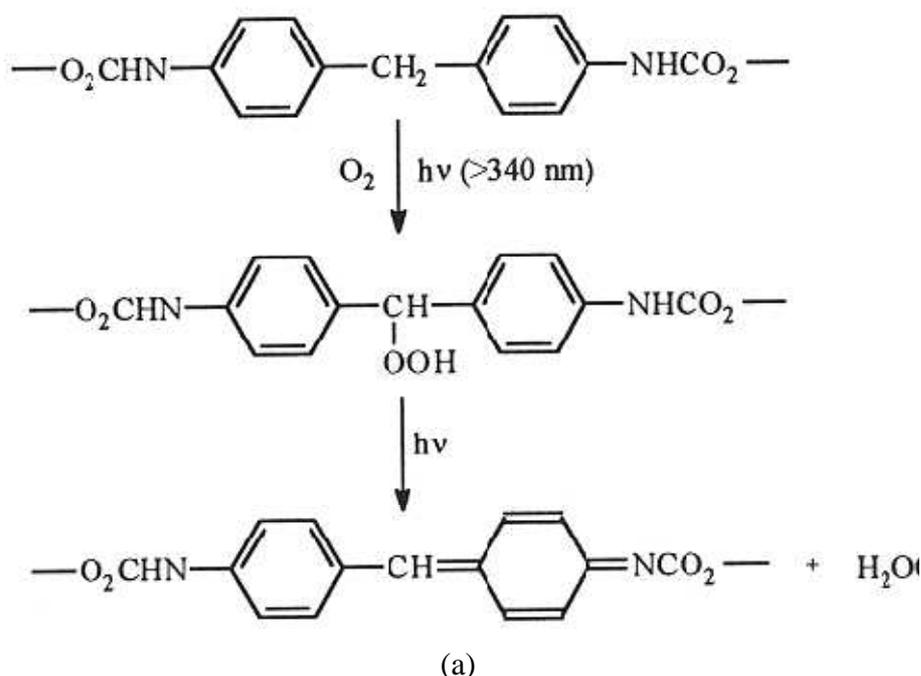
Figura 2.18 – Formação de moléculas de carbonila e de amida da resina epóxi após a absorção de radiação ultravioleta. [45]

A concentração relativa de carbonila ou de amida encontrada depende do tipo e quantidade de agente de cura à base de amina. Por exemplo, a isoforonadiamina (IPDA), uma amina cicloafática, usada como agente de cura produz uma alta concentração de grupos carbonila e uma baixa concentração de amida, aminoetilpiperazina (AEP), outra amina cicloalifática, fornece o efeito oposto, enquanto que a dietilenotriamina (DETA), uma amina alifática, fornece concentração intermediária. [45, 46]

A quantidade de agente de cura à base de amina também origina moléculas de carbonila e de amida. O excesso desse agente acarreta em maiores quantidades de carbonila e de amida, originando a degradação fotoquímica iniciada por radiação ultravioleta.

Os grupos carbonila também são oriundos da própria resina epóxi. Se a mistura resina/agentes de cura forem pobres ou insuficientes são produzidos anéis epoxídicos não reagidos. Esses, por sua vez, possuem anéis oxiranos que, devido a sua instabilidade, reagem com moléculas de hidrogênio ao redor do polímero, originando molécula de álcool, cetona ou aldeído. A degradação da cadeia principal conduz a formação de grupos cetônicos e aminas, e/ou quinona-imida.

No caso do poliuretano, algumas publicações divergem-se quanto às suas alterações de cor e de propriedades mecânicas devido à presença de radiação ultravioleta e oxigênio [47, 48, 49, 50]. Porém, o mecanismo mais aceito inclui dois processos ocorrendo simultaneamente (Figura 2.20). O exemplo da Figura 2.19 apresenta a degradação de um poliuretano em isocianatos alifáticos: [45]



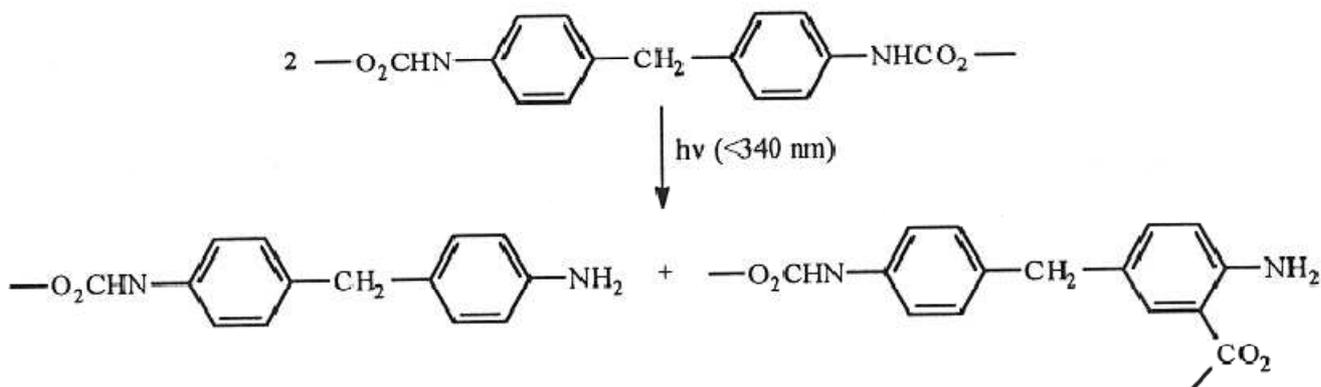
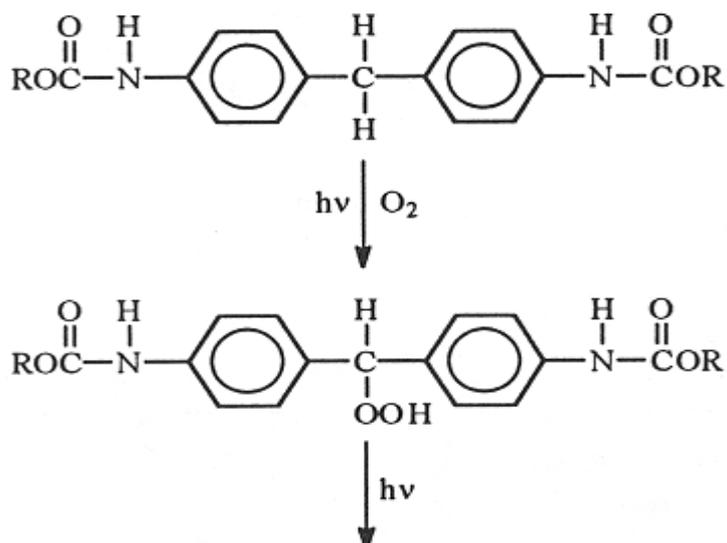


Figura 2.19 – Alterações de cor (a) e de propriedades mecânicas (b) em poliuretano alifático devido à degradação fotoquímica.

Este mecanismo explica porque poliuretanos baseado em isocianatos alifáticos apresentam forte resistência às alterações de cor (eles não formam uma longa sequência de duplas ligações conjugadas para atuar como cromóforos). O exemplo da Figura 2.19 mostra que, apesar da alteração de cor não ser um problema para poliuretanos alifáticos, suas propriedades mecânicas podem ser afetadas de forma mais intensa que nos poliuretanos aromáticos, como apresentado a seguir. [45]

Quando um poliuretano baseado em um isocianato aromático (MDI ou TDI) é submetido à radiação ultravioleta com a presença de oxigênio o material sofre mudança de cor. A razão dessas alterações pode ser explicada em um poliuretano fabricado a partir de um difenilmetano diisocianato (MDI) apresentado na Figura 2.20.



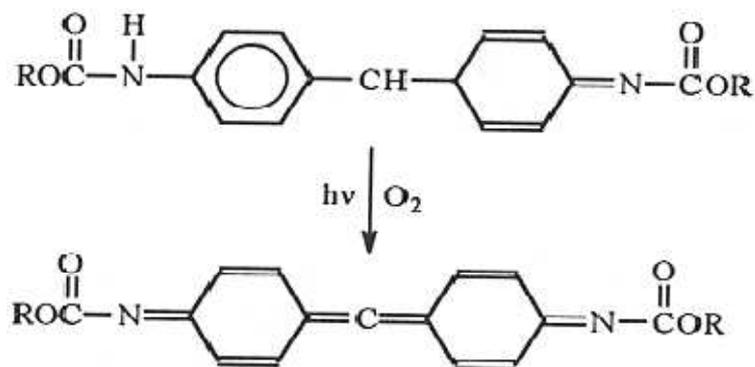


Figura 2.20 – Degradação fotoquímica do poliuretano fabricado a partir de MDI.

Este exemplo explica a descoloração frequentemente observada em poliuretanos fabricados a partir dos isocianatos aromáticos do tipo MDI, pois ele forma uma sequência suficientemente longa de ligações duplas conjugadas para atuar como cromóforos. Contudo, essa sequência de modificações, devido à radiação e oxigênio, não justifica mudanças na resistência à tração e no alongamento máximo, que também são observados na degradação desse poliuretano.

Outro mecanismo que aborda a perda de propriedades mecânicas em poliuretanos alifáticos e aromáticos é apresentado na Figura 2.21.

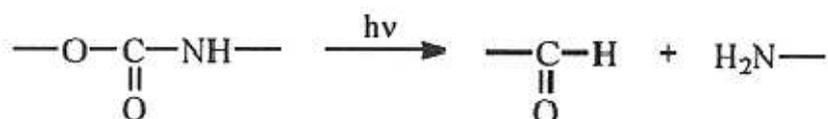


Figura 2.21 – Mecanismo de alteração das propriedades mecânicas em poliuretanos alifáticos e aromáticos.

Apesar de a degradação ocorrer em ambas as formas do poliuretano, essa alteração de propriedades mecânicas é mais pronunciada nos poliuretanos alifáticos. Portanto, embora esse tipo de poliuretano não altere sua cor, a degradação fotoquímica modifica suas propriedades mecânicas. O efeito contrário acontece com o poliuretano aromático. [45]

O agente de cura à base de isocianato aromático é indicado para tintas que não serão expostas ao exterior, pois possuem fraca resistência aos raios ultravioleta. Como consequência não tem boa retenção de cor e brilho quando expostas ao intemperismo natural. [51]

As tintas de poliuretano com agente de cura à base de isocianato alifático e cicloalifático possuem excelente resistência aos raios ultravioleta e são as que apresentam

melhor retenção de cor e brilho quando expostas ao intemperismo natural. Além disso, dificilmente apresentam empoamento, pulverulência ou gizamento (“*chalking*”), uma alteração que envolve a liberação de um ou mais dos constituintes de uma película seca, durante o seu envelhecimento por radiação ultravioleta, sob a forma de poeiras finas e pouco aderentes [19]. Essas resinas são obtidas da reação de um isocianato com um álcool. [51]

As tintas de poliuretano apresentam excelente resistência química (ácidos, álcalis) e mecânica (abrasão, dureza e impacto). As tintas de poliuretano alifático possuem custo unitário mais elevado.

Além disso, os poliuretanos estabilizados mantêm suas cores e propriedades mecânicas quando o sistema inclui: um filtro de radiação UV, um supressor na formulação da resina e um antioxidante. O filtro de radiação tende a reduzir os impactos da radiação UV, o supressor atua eliminando radicais livres e o antioxidante consome o oxigênio necessário para o início da degradação. [45]

2.6.3. Degradação higrotérmica em materiais poliméricos

Para utilizar todo o potencial dos materiais compósitos, seu desempenho durante e após a exposição em altas temperaturas e ambientes com elevada umidade deve ser conhecido. Por esta razão, grande interesse tem sido concentrado sobre o efeito da exposição de materiais compósitos à umidade e tem sido mostrado que, particularmente a elevadas temperaturas, deve ocorrer degradação do compósito. [52]

Embora muitos compósitos de matriz polimérica absorvam somente um ou dois por cento de água por peso, a presença de água pode provocar a falha de ligações secundárias que asseguram a integridade da interface fibra/matriz sobre a qual, muitas propriedades do compósito dependem. O efeito ambiental da presença de umidade sobre os materiais compósitos de matriz polimérica é de importância significativa, essencialmente devido às modificações das propriedades mecânicas e físicas serem geralmente manifestações desta presença. [53]

No envelhecimento de compósitos em atmosfera úmida ou meio aquoso, a penetração de umidade pode ocorrer através de cada uma das fases que constituem o material: fibra, matriz, por capilaridade na interface fibra/matriz, por difusão pela resina e através de imperfeições como trincas e vazios, ocasionando a plastificação da matriz, dilatação do

material devido à absorção de água, fragilização devido à degradação por hidrólise da estrutura macromolecular, trincamentos e danos na interface fibra/matriz [53, 54, 55]. Na literatura encontrada são citadas algumas formas reconhecidas de envelhecimento por umidade: plastificação da matriz, inchamento diferencial (aumento de volume) e dano localizado na interface fibra/matriz, e afirmam que, em todos os casos, duas características apresentam um papel significativo: a afinidade da matriz por água (hidrofilicidade) e a razão de penetração de água no material (difusividade). [56]

Embora muitos compósitos de matriz orgânica absorvam somente um ou dois por cento de água em peso, a presença de água pode provocar a falha de ligações secundárias que asseguram a integridade da interface fibra/matriz da qual muitas propriedades do compósito dependem.

Chu W. *et al.* (2004) estudaram o envelhecimento de material compósito constituído de fibra de vidro do tipo E na forma de *roving* disposta unidirecionalmente e resina vinil éster DERAKANE 441-400 em água desionizada, a temperaturas de 23°C, 40°C, 60°C e 80°C por 75 semanas. Foi observada uma queda acentuada na resistência mecânica do material, sendo essa queda mais efetiva para as maiores temperaturas de exposição. A Figura 2.22 mostra a variação na resistência mecânica do material em função do tempo, para as diferentes temperaturas de imersão. [57]

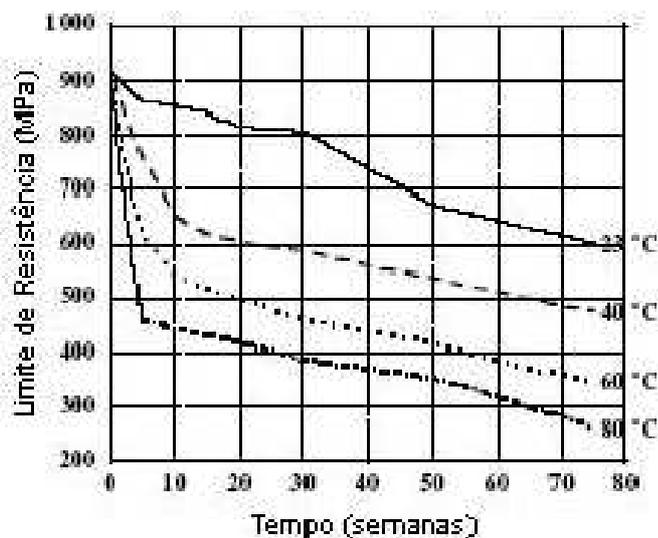


Figura 2.22 - Variação da resistência mecânica de compósito constituído de resina vinil éster e fibra de vidro com o tempo de exposição à água [57].

A partir de estudos do efeito da absorção de água em um adesivo epóxi, o envelhecimento higrotérmico leva à plastificação do polímero (um efeito físico) e cisão da cadeia (um efeito químico), acompanhado pela degradação do endurecedor. [58]

A degradação química pela presença de água é apontada como uma das principais causas da falha de compósitos com matriz polimérica exposta à atmosfera úmida ou em contato com meio aquoso [56]. Nos compósitos, a absorção de umidade afeta de forma mais intensa as propriedades que dependem da matriz, devido ao fato de ser esta, geralmente, a mais higroscópica.

A absorção de água pela resina é determinada principalmente por dois fatores, a afinidade da resina pela água e a quantidade de volume livre na resina. Foi verificada a influência desses dois fatores na absorção de água em duas resinas epóxi. Uma resina denominada EP - obtida pela cura da resina epóxi novolac *o*-cresol com novolac fenol (NOV), e outra resina denominada EPA - obtida pela cura da resina epóxi novolac *o*cresol com acetato novolac fenol (NOVA). Zhang S. *et al.* (2002) relataram que a cura da resina com NOVA teve como objetivo reduzir a absorção de água da resina pela formação de grupos acetoxi que são menos hidrofílicos que os grupos hidroxila. [59]

A maior hidrofiliabilidade da resina EP em relação à resina EPA foi comprovada pela variação da absorção de água com o tempo de imersão das resinas em água, onde se observou que a presença de grupos mais hidrofílicos na cadeia polimérica influenciou de maneira direta o processo de absorção de água. Na conclusão desse estudo, a afinidade da resina com água é mais importante do que o tamanho e a quantidade de volume livre na resina. [59]

A absorção de água provoca mudanças na Tg dos polímeros e, particularmente, 1% de absorção em resinas epóxi ocasiona a redução de aproximadamente 8°C na Tg, indicando a plastificação da resina, e decréscimo do módulo de elasticidade no estado vítreo e borrachoso. O efeito da absorção de água, à 40°C, sobre o módulo de elasticidade de uma resina epóxi DGEBA curada com DDA (dicianodiamida) foi mostrado através da variação do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento. O resultado da DMTA é apresentado na Figura 2.23. [58]

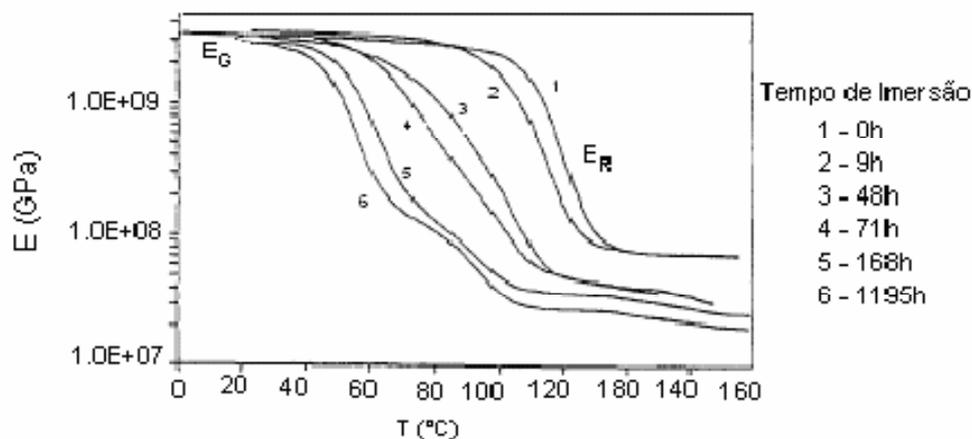


Figura 2.23 – Gráfico do módulo de elasticidade (E) *versus* temperatura (T) em função do tempo de envelhecimento da resina epóxi DGEBA + DDA em água a 40°C. [54]

A Figura 2.23 mostra que o módulo de elasticidade no estado vítreo (E_G) e borrachoso (E_R) diminuem em função do tempo de envelhecimento. Contudo, este fenômeno é mais pronunciado no estado borrachoso. [58]

A T_g , característica da matriz polimérica, é um parâmetro importante nos compósitos de matriz polimérica porque estabelece a temperatura de serviço adequada para o uso do material. Em muitas aplicações as resinas poliméricas são usadas em temperaturas bem abaixo da T_g (no estado vítreo). Geralmente, quando o material é colocado em ambiente higrotérmico a T_g sofre mudança e, portanto, a temperatura adequada de serviço do material muda. Estas modificações na T_g refletem o grau de plastificação ou fragilização da resina e as interações água/resina ocorridas no material. [53]

A absorção de água em três sistemas de resina epóxi promoveu inicialmente uma queda na T_g em virtude da formação de ligação tipo I (Figura 2.24), devido à ação da água que hidrolisa algumas interações de Van der Waals e diminui a reticulação da resina, conferindo uma maior mobilidade à cadeia polimérica. Após o primeiro estágio de saturação a T_g dos polímeros subiu, devido à absorção de moléculas de água que formam ligações tipo II (Figura 2.25) com a resina, e promovem a formação de ligações cruzadas secundárias. [60]

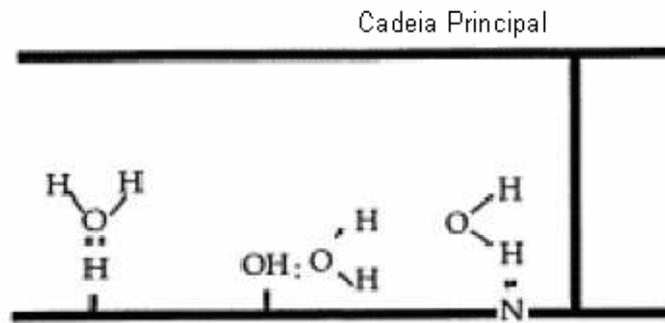


Figura 2.24 - Ligação tipo I. Molécula de água ligada à resina através de uma ligação de Hidrogênio. [60]

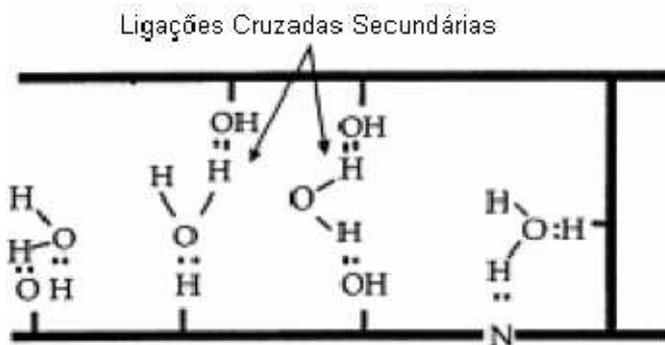


Figura 2.25 - Ligação tipo II. Molécula de água ligada à resina através de ligações de hidrogênio em multi-sítios de conexão. [60]

Boubakri *et al.* (2009) relataram que durante a degradação higroscópica em poliuretano termoplástico (TPU) foi possível determinar o efeito da absorção e difusão da água nas propriedades térmicas e mecânicas desse material. As amostras foram imersas em água a uma temperatura de 70°C por 6 meses. [61]

O uso de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostrou que a temperatura de transição vítrea (Tg) foi sensível no efeito higrotérmico e diminuiu com o aumento de absorção de água.

A Figura 2.26 apresenta os comportamentos dos ensaios de tração desse polímero das amostras em três condições: seco (2h em estufa por 2 horas e sem envelhecimento), como recebido e envelhecido em imersão em água a uma temperatura de 70°C por 6 meses. [61]

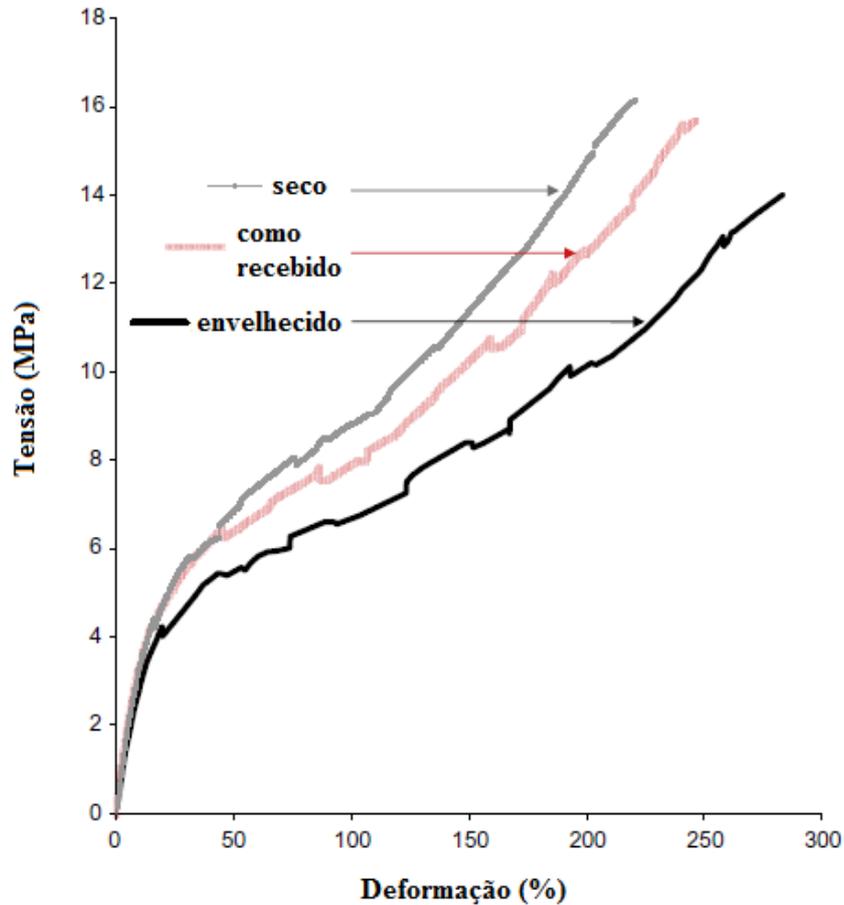


Figura 2.26 – Curvas dos ensaios de tração no poliuretano termoplástico nas condições: seco, como recebido envelhecido. [61]

Conforme a Figura 2.26, o efeito do envelhecimento no poliuretano termoplástico proporcionou redução da tensão de ruptura e aumento da deformação ou alongamento máximo, quando comparado com a condição como recebida. O mesmo material seco em estufa apresentou a maior tensão de ruptura e a menor deformação, quando comparado com as demais condições.

2.6.4. Degradação da fibra de vidro no interior do compósito

Um agente de reforço empregado com grande frequência pela indústria de termoplásticos é a fibra de vidro, usada principalmente em compósitos moldados por injeção, tendo como fase contínua: poliamidas, poliésteres, polietileno de alta densidade, polipropileno, ABS, etc. Esta fibra de vidro usada como reforço consiste de monofilamentos dispersos aleatoriamente em fios curtos com diâmetros de 10 a 20 μm , dependendo da

aplicação e do fabricante. A densidade das fibras de vidro usadas como agente de reforço varia de 2,5 a 2,9 g/cm³. Sua aplicação principal é em peças para a indústria automotiva, como por exemplo, hélices de radiador, parte superior do radiador, grades, turbo-compressores, etc. As fibras de vidro são resistentes a ataque químico e a temperaturas de até 650 °C. Portanto, elas mesmas não devem induzir nenhum processo degradativo nas matrizes poliméricas onde são usadas. Como as fibras de vidro contem grupos químicos polares em sua superfície (grupos O-H) e a maioria dos polímeros é apolar, são usadas duas estratégias para proporcionar adesão entre a fibra e as matrizes poliméricas: usar um agente de acoplamento ou usar fibras tratadas com compostos organosilanos para torná-la apolar. [44]

No caso de polietileno e polipropileno usa-se como agente de acoplamento fibra de vidro/matriz os seus copolímeros modificados por enxertia (inclusão) com anidrido maleico. De um modo geral se obtém uma boa adesão do agente de reforço ao polímero, mas os resíduos do hidroperóxido usado no processo de enxertia do anidrido maleico na poliolefina poderão atuar como pró-degradantes da matriz polimérica. Os aditivos pró-degradantes provocam sua degradação oxidativa acelerada, sob ação da radiação UV, calor e tensões mecânicas.

Quando se usa a fibra de vidro silanizada também se obtém uma boa adesão fibra/matriz e não há contaminantes que poderiam atuar como pró-degradantes. No entanto, durante o processo de degradação da poliolefina formam-se grupos polares, tais como: peroxila, carbonila, carboxila, hidroxila, etc. A formação desses grupos polares deteriora a adesão fibra/matriz, como demonstrado na Figura 2.27.

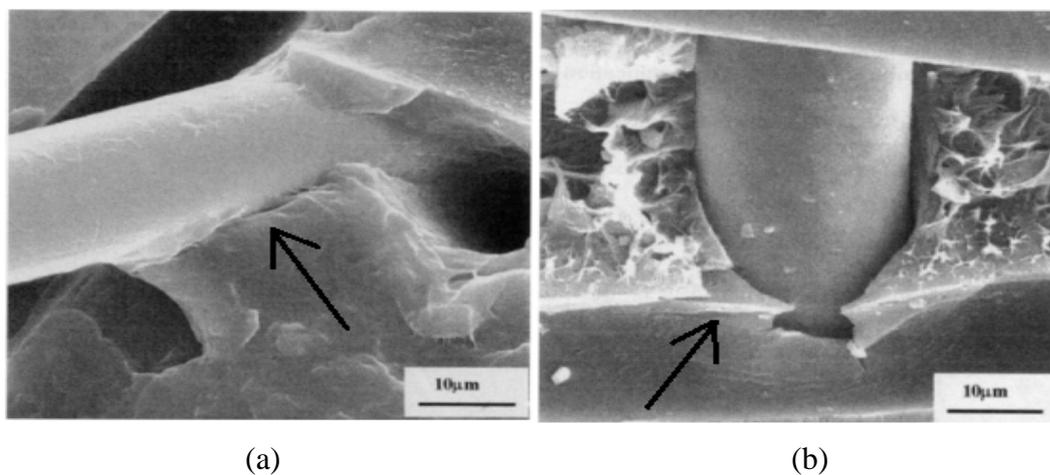


Figura 2.27 – Microscopia eletrônica de varredura de superfícies de fratura de PP reforçado com 20 wt % de fibra de vidro silanizada: a) amostra não exposta e b) amostra exposta a envelhecimento natural por 24 semanas.

As fibras de vidro também são muito abrasivas aos equipamentos de processamento. Durante o processamento do compósito esse processo de abrasão provocará a remoção de pequenas quantidades de metal da parede interna do canhão da extrusora e da superfície dos filetes da(s) rosca(s). Esse metal se misturará ao fundido e permanecerá na massa polimérica depois da injeção da peça. Com o tempo, o metal se oxidará formando o respectivo óxido e, mesmo em concentrações muito baixas, iniciará o processo de degradação químico já descrito anteriormente.

Micro-esferas ocas de vidro também são usadas para produzir compósitos com poliolefinas, particularmente polipropileno. As micro-esferas ocas têm a vantagem de ter uma baixíssima densidade e melhorar as características de isolamento térmico do polipropileno. No entanto, para se obter uma boa adesão entre a superfície das micro-esferas e a poliolefina também é necessário usar o anidrido maleico como agente de acoplamento. Também aqui, o uso de hidroperóxido para promover a enxertia do anidrido maleico ao polipropileno provoca uma redução da estabilidade oxidativa da matriz polimérica.

2.6.5. Efeitos da degradação nas propriedades mecânicas em materiais compósitos

A variação das propriedades mecânicas fornece evidências indiretas do processo de degradação, pois muitas vezes não há interesse nas mudanças químicas que estão ocorrendo, ou não há como detectá-las diretamente. Na Figura 2.28 observa-se, por exemplo, a variação de uma propriedade mecânica de amostras de poliestireno submetidas a um ensaio de envelhecimento por *stress-cracking* (um processo de degradação resultante da associação de diversos fatores, como por exemplo, tensões mecânicas e térmicas atuando simultaneamente sobre um polímero). As amostras foram embebidas, ou não, em butanol ao mesmo tempo em que eram submetidas a uma tensão constante de 300 ou 500 N. Os corpos de prova tiveram as suas propriedades mecânicas monitoradas no ensaio de tração. [44]

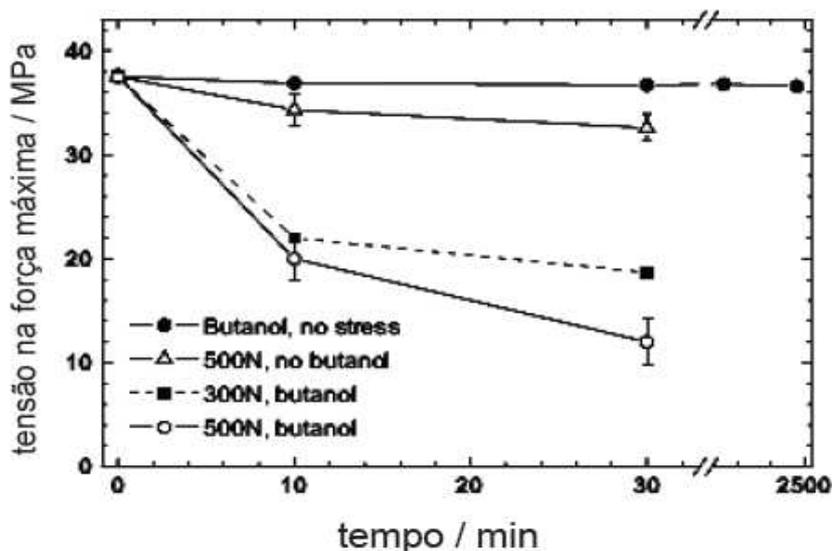


Figura 2.28 - Variação da tensão na força máxima em função do tempo de exposição de amostras de poliestireno a ensaios de *stress-cracking*, comparando amostras sob tensão em contato ou não com butanol.

O estudo da resistência ao impacto é importante em aplicações onde o material polimérico está sujeito a solicitações deste tipo, como por exemplo, em pára-choques. Nos ensaios de impacto se usa o princípio de absorção de energia a partir de uma energia potencial de um pêndulo ou da queda de um peso sobre a amostra. Vários modos de impacto podem ser utilizados: teste de impacto Izod ou Charpy. Nestes, a amostra é entalhada e submetida ao impacto de um pêndulo. O peso que quebrar 50 % dos corpos de prova pode ser considerado como a resistência ao impacto. A queda da resistência ao impacto durante um ensaio de envelhecimento demonstrará claramente o tempo que a peça leva para ser considerada em condições de uso ou fora de uso. [44]

De um modo geral, são as modificações químicas e físicas que o material polimérico sofre durante a degradação que irão afetar a sua resposta aos ensaios mecânicos. No entanto, os ensaios mecânicos não dão informações diretas quanto a essas modificações, eles dão informações diretas quanto ao efeito do intemperismo na propriedade mecânica de interesse. No caso de compósitos, por exemplo, os resultados do ensaio mecânico darão uma indicação indireta da perda de adesão entre o agente de reforço e a matriz polimérica, pois as propriedades mecânicas de compósitos dependem fundamentalmente dessa variável.

As propriedades mecânicas de polímeros reforçados com fibras são fortemente afetadas por ambientes aquosos, durante a manufatura, armazenagem e aplicação em longo prazo desses materiais [62].

Danos em fibras de vidro causados por fluidos são iniciados por reações químicas e físicas entre ambos. A extensão do dano depende do tipo de fluido, concentração do fluido, como também da composição das fibras. Diversos estudos mostraram que as regiões de interface fibra-matriz são cruciais na durabilidade de compósitos em ambientes aquosos [63].

As fibras podem sofrer descolamento da matriz como consequência do ataque do fluido na região da interface. Melhoria na ligação entre fibra e matriz, particularmente ligação química, tende a atrasar o processo de corrosão química e minimizar perdas nas propriedades mecânicas. Os compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras oferecem boa resistência a ambientes aquosos e a fluidos corrosivos. No entanto, um dos obstáculos na utilização dos compósitos tem sido a durabilidade a longo prazo desses materiais. O peso dos compósitos de matriz polimérica reforçado com fibras pode ser afetado como consequência da absorção de água e dissolução da resina da matriz com o uso por longos períodos de tempo em ambientes aquosos. A mudança no peso está fortemente relacionada com a degradação das propriedades mecânicas desses materiais. Além disso, sabe-se que as propriedades da interface fibra-matriz afetam as propriedades mecânicas e as características de degradação dos compósitos reforçados com fibras. A absorção de umidade enfraquece a adesão na interface, empobrecendo as propriedades mecânicas do material. [64]

Os polímeros podem se degradar se expostos a temperatura moderadamente elevada e através de absorção de umidade. Muitos trabalhos abordam o efeito da umidade e da temperatura nos materiais poliméricos, porém as diferenças existentes entre os sistemas estudados dificultam a generalização imediata dos resultados. Isto se deve à grande diversidade intrínseca dos vários sistemas poliméricos existentes, além da forte influência que as variáveis de processamento exercem sobre os mesmos. A absorção de umidade leva a mudanças nas características termofísicas, mecânicas e químicas de matrizes poliméricas de epóxi [65].

Uma quantidade pequena de água pode penetrar no polímero causando perda nas propriedades mecânicas assim como plastificação, redução da Tg (temperatura de transição vítrea) da resina e aparecimento de tensões internas devido a um fenômeno interno de inchamento ou degradação química [66].

A absorção de umidade afeta a tenacidade à fratura, as propriedades mecânicas e o comportamento viscoelástico de alguns polímeros [67]. A absorção de umidade e as altas temperaturas afetam de forma mais marcante as propriedades, com maior dependência da matriz, devido ao fato de ser esta a mais higroscópica. Contudo, a principal causa de perda na resistência mecânica à tração ou ao cisalhamento se deve ao deslocamento ou

enfraquecimento da interface fibra/matriz. O exato entendimento da interface no processo de absorção de água não é totalmente compreendido e existem resultados conflitantes na literatura. [68]

A existência de regiões preferenciais de absorção de umidade pode provocar regiões heterogêneas com propriedades diferentes. Esta heterogeneidade pode provocar a redução de resistência interfacial entre fibra e matriz em determinadas regiões, levando à falha prematura do material. O aumento de volume pela absorção de umidade também pode reduzir a resistência da interface em um compósito, devido à redução da eficiência do mecanismo de ancoragem mecânica entre a fibra e a matriz, além de alterar o estado de tensões na região de interface devido a restrição ao aumento de volume.

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos podem ser menos sensíveis ao envelhecimento em relação às resinas devido a forte influência das fibras na resistência desses materiais. Delaminação e descolamento da fibra, entretanto, também contribuem para a fragilização e perda na resistência dos laminados. [69]

Roy R. (2001) *et al.* estudaram o efeito nas propriedades mecânicas de compósitos de matriz vinil éster reforçado com fibra de vidro do tipo E na forma de *roving* submetidos a um ambiente de água fervente, variando a fração volumétrica das fibras. As amostras foram curadas por 24h à temperatura ambiente seguidas de pós-cura a uma temperatura de 80°C por 4 horas. O tratamento em água fervente foi realizado em tempos de 2, 4, 6, 8 e 24 horas. A partir dos resultados obtidos, verificou-se um decréscimo nas propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, tenacidade e resistência a flexão com o tempo de imersão. Para longos tempos de exposição, as fibras foram seriamente afetadas. O efeito proveniente do tratamento em água foi mais pronunciado para os compósitos com alta fração volumétrica de fibras. A entrada de umidade se deu através da interface devido a hidrólise do agente de recobrimento das fibras, silano, gerando vazios nas interfaces. [70]

2.7. Envelhecimento acelerado

Vários são os métodos utilizados para provocar o “envelhecimento acelerado” de materiais poliméricos. Este, também chamado de “envelhecimento artificial”, corresponde à exposição de corpos-de-prova a uma fonte de radiação ultravioleta, dentro de uma câmara

especial onde parâmetros tais como temperatura, umidade e quantidade de água condensada ou aspergida sobre a superfície são controladas.

Este ensaio possui condições normalmente encontradas no processo de envelhecimento natural, ou seja, ciclos que representam o dia e a noite, alterando períodos de secagem e molhagem da superfície. A vantagem do seu emprego é a facilidade de acelerar o ensaio com todos os parâmetros controlados, obtendo-se resultados comparativos em tempos significativamente menores de exposição.

Um dos parâmetros a ser controlado nos ensaios acelerados é a fonte de radiação UV, que deve simular da maneira mais fiel possível a radiação solar. As principais fontes de radiação UV, utilizadas nos ensaios acelerados, são lâmpadas fluorescentes especiais e lâmpadas de xenônio. Estas últimas, em conjunto com filtros específicos, fornecem resultados muito melhores em termos de simulação da radiação solar, em relação a outras fontes, porém os equipamentos possuem custos de aquisição e de manutenção maiores do que aqueles que utilizam lâmpadas fluorescentes.

A radiação UVB, obtida por meio de lâmpadas fluorescentes, tem sido utilizada nos ensaios de envelhecimento acelerado. Nos últimos anos, o uso da radiação UVA nos ensaios cíclicos tem sido cada vez mais frequente, uma vez que esta possui um espectro mais próximo ao da radiação solar e, portanto, mais próximo das condições reais de exposição ao intemperismo a que os materiais poliméricos estão expostos. [71]

2.8. Ensaio não-destrutivo

O objetivo usual dos ensaios não-destrutivos é detectar e caracterizar discontinuidades que podem interferir na integridade e/ou reduzir a vida em serviço de uma estrutura. Tais discontinuidades incluem, por exemplo, trincas nos metais, delaminações em compósitos, inclusões em cerâmicos, etc.

Contudo, mesmo que uma estrutura possa estar livre de tais discontinuidades, ela ainda pode estar susceptível à falha devido a propriedades mecânicas degradadas ou inadequadas, pois devido à microestrutura e morfologia inadequadas, um sólido pode perder a resistência, tenacidade ou pode exibir resistência degradada ao impacto, fadiga ou à fratura. Por estas razões, é importante haverem métodos não-destrutivos para caracterização local ou global das anomalias microestruturais e seus respectivos efeitos sobre as propriedades mecânicas a elas relacionadas.

No campo da pesquisa de materiais, o termo caracterização de materiais é convencionalmente entendido como sendo aquele que envolve alguma forma de teste destrutivo. Entretanto, tem crescido o uso de técnicas não-destrutivas na pesquisa de materiais como meio de caracterizá-los. [72]

O teste não-destrutivo é frequentemente baseado na necessidade de se detectar descontinuidades críticas com dimensões às vezes especificadas pela mecânica da fratura. A mecânica da fratura e a predição do tempo de vida em serviço, por sua vez, dependem de se assumir um conjunto realístico de propriedades mecânicas, pois a mecânica da fratura pressupõe que a descontinuidade cresce num material, onde é conhecido seu módulo de elasticidade e rigidez, limite de resistência, tenacidade à fratura e propriedades de fadiga e fluência. Assim sendo, métodos não-destrutivos que possam verificar e caracterizar estas propriedades podem ser usados para validar as predições da mecânica da fratura e tempo de vida.

Os métodos mais usuais de ensaios não-destrutivos são: ensaio visual, líquido penetrante, partículas magnéticas, ultrassom, radiografia (Raios X e Gama), correntes parasitas, análise de vibrações, termografia, emissão acústica, estanqueidade e análise de deformações. [73]

Segue uma apresentação das técnicas de ultrassom e emissão acústica, utilizadas no presente estudo.

2.8.1. Caracterização de materiais por meio de ensaios de ultrassom e emissão acústica

Do ponto de vista acústico, os materiais utilizados em engenharia são em sua maioria heterogêneos. As heterogeneidades mais comuns a nível micro-estrutural são os contornos de grãos, inclusões, micro-trincas, precipitados, porosidades e fibras (no caso de materiais compósitos), portanto são os mesmos fatores micro-estruturais que controlam as propriedades mecânicas dos materiais. Uma heterogeneidade acústica se caracteriza por uma variação da impedância acústica no meio de propagação, ou seja, uma variação nas constantes elásticas e/ou densidade locais.

A propagação da onda de ultrassom pode ser explicada utilizando uma analogia com a propagação das ondas de emissão acústica. Portanto, os conceitos a seguir aplicam-se tanto à técnica de ultrassom quanto a de emissão acústica. [74]

Os sinais acústicos e ultrassônicos são fortemente afetados pelas propriedades físicas do meio através do qual eles se propagam. A interação das ondas acústicas com heterogeneidades pode ser avaliada em termos de mudança na velocidade de propagação e da perda de energia por absorção ou espalhamento (atenuação) da onda acústica [72]. A Tabela 2.7 apresenta a velocidade do som em alguns materiais e suas respectivas impedâncias. A atenuação é a perda da energia do sinal e consequente diminuição da amplitude da onda.

Tabela 2.7 - Velocidades de onda (c) e impedâncias acústicas (Z) de materiais para ondas longitudinais. Fontes: [74], [75] e [76].

Material	Densidade (kg/m³)	c (m/s)	Z (Mkg/m²s)
Alumínio	2700	6300	17,3
Ferro fundido	7700	4500	34,6
Aço fundido	7800	5900	46
Aço 302	8030	5660	45,5
Aço 410	7670	7390	56,7
Chumbo	1140	2160	24,6
Titânio	4540	6100	27,7
Tungstênio	19250	5180	99,8
Quartzo	2200	5930	13
Ar	1,3	330	0,00043
Óleo (SAE 30)	880	1700	1,5
Água	1000	1480	1,48
Neoprene	1300	1600	2,1
Acrílico	1180	2670	3,2
Polietileno	900	1900	1,7
Teflon	2100	1400	3
Epóxi	1100 a 1400	2650	2,9 a 3,7
Fibra de vidro	2540	2740	6,96
Poliuretano	1040	1780	1,85

Variações relativamente pequenas na velocidade e na atenuação estão geralmente associadas a variações significativas nas características micro-estruturais e propriedades mecânicas. A absorção e o espalhamento (associado à reflexão e dispersão) são mecanismos de perda de energia que governam a atenuação de ondas acústicas. As perdas por absorção envolvem conversões diretas de energia acústica em calor. No que tange ao espalhamento, esta perda de energia depende do comprimento de onda dos sinais acústicos incidentes, da densidade, dimensão das heterogeneidades, das propriedades acústicas do meio e pelo fato da

amplitude da onda que se propagar de forma reduzida pelo fato da energia ter sido redistribuída em mais de uma direção.

A atenuação dos sinais acústicos e ultrassônicos tem um comportamento exponencial, como se segue (equação 2.2):

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (2.2)$$

onde I é a amplitude do sinal atenuado, I_0 a amplitude do sinal incidente, α o coeficiente de atenuação do material (depende do material) e x a distância dos sensores de emissão acústica, no caso de ensaio de emissão acústica, ou a espessura do corpo-de-prova no caso de ensaio de ultrassom.

Um tipo simples de dispersão é o retro-espalhamento, que ocorre quando uma porção de uma onda sonora transmitida é refletida de volta em direção a fonte, sendo que isto acontece quando uma onda sonora se propaga de um meio para outro.

Quando uma onda acústica ou ultrassônica sofre o processo de absorção, uma porção da energia de propagação da onda é convertida diretamente para calor. Esta conversão é um processo extremamente complexo e depende da composição molecular do material e da frequência da onda acústica ou ultrassônica. Então, pode-se dizer que o coeficiente de atenuação (α) pode ser dado pela equação 2.3:

$$\alpha = \alpha_s + \alpha_a \quad (2.3)$$

sendo que α_s e α_a são os coeficientes de dispersão e absorção do meio, respectivamente.

O ensaio de ultrassom é uma técnica já estabelecida em áreas como medicina e detecção de falhas em materiais sólidos. Transdutores e outros equipamentos necessários estão disponíveis comercialmente e à relativo baixo custo; esses sistemas também são compactos e muito resistentes. O uso do ultrassom em aplicações envolvendo sistemas multifásicos tem sido alvo de diversas pesquisas, o que confirma seu potencial. O sinal ultrassônico consegue penetrar em tubos, tanques, paredes de câmaras e se propagar através de fluidos opacos e com particulados. Outra vantagem, o sinal não se degrada ao longo de uma longa faixa de condições de processos e pode ser monitorado em tempo real e *in loco*. A desvantagem do ultrassom é a necessidade de aferição para correlação entre os níveis de atenuação do sinal e concentração das fases dispersas.

O ensaio de emissão acústica é definido como um fenômeno onde ondas elásticas transientes são geradas por rápida liberação de energia mecânica a partir de fontes localizadas em um material ensaiado. O método de inspeção com a técnica de emissão acústica é capaz de detectar prematuramente falhas em estruturas permitindo a monitoração constante e em tempo real de estruturas industriais. [74]

Em contraste com a maioria dos métodos complementares de ensaios não-destrutivos os sinais detectados de emissão acústica são gerados pelo objeto em teste, mediante a aplicação de um estímulo, conforme a Figura 2.29, detectando-se as discontinuidades durante o processo de degradação da integridade da estrutura.

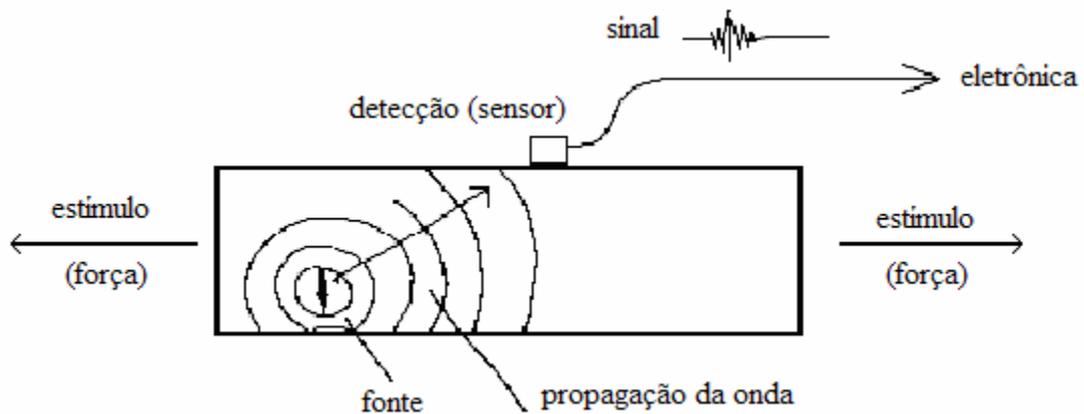


Figura 2.29 – Características de ensaio de emissão acústica. [74]

Em projetos de Engenharia, algumas instabilidades locais são desenvolvidas nas estruturas antes do colapso. Estas instabilidades podem se manifestar na forma de deformação plástica, iniciação e/ou propagação de trincas, bandas de deslizamento, etc. As tensões desenvolvidas nas regiões que contém discontinuidades podem assumir valores superiores às tensões limites de escoamento em função dos concentradores de tensão. Nesta situação, a propagação das discontinuidades atua como uma fonte de sinais de emissão acústica.

Conforme apresentado no desenho esquemático da Figura 2.29, a fonte de emissão acústica emite a onda mecânica em todas as direções, caracterizando o sinal de emissão acústica como uma frente de onda de forma esférica. Considerando que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, calculam-se ângulos das ondas geradas a partir da reflexão, podendo, dessa forma, estimar os grupos de ondas sônicas que estarão presentes após a geração de um sinal de emissão acústica. [74]

A determinação da posição correta da fonte de emissão acústica é totalmente dependente da sua velocidade de propagação. A velocidade de propagação é dependente do

material inspecionado e de sua geometria, principalmente espessura. Estes fatores (velocidade de propagação e espessura) variam de teste para teste, conferindo mais uma característica única ao ensaio de emissão acústica.

Uma extensa faixa de materiais pode ser inspecionada pela técnica de ultrassom e emissão acústica, incluindo: metais, materiais não metálicos e compósitos, etc.

A velocidade de propagação da onda acústica é um parâmetro importante no ensaio de emissão acústica, pois a utilização de seu valor correto permitirá a determinação precisa da localização da fonte do sinal de emissão acústica. Os valores de velocidade de propagação são característicos de cada material. A amplitude de uma onda acústica senoidal ou vibração pode ser especificada em termos de deslocamento. As ondas senoidais são descritas pela equação 2.4.

$$y = A \cdot \text{sen} 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - f \cdot t \right) \quad (2.4)$$

onde:

y , deslocamento (amplitude);

x , posição;

t , tempo;

λ , comprimento de onda; e,

f , frequência.

Por uma senóide pode-se estimar o movimento de uma partícula no material em função do tempo, ou pode-se obter a informação instantânea do meio onde a onda acústica está propagando. É obtido um quadro congelado do material e observar-se-ia o movimento instantâneo (deslocamento) em diferentes posições. Na Figura 2.30 é apresentada a característica de uma onda senoidal. [74]

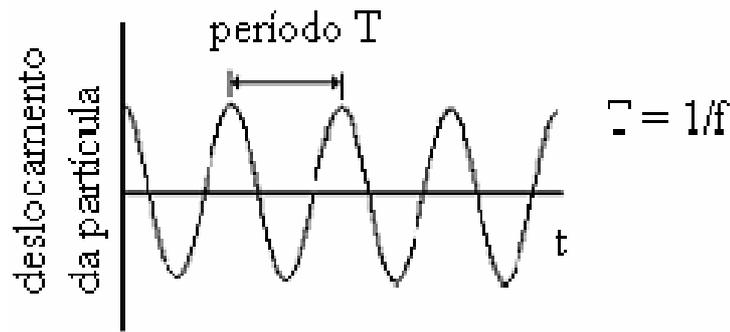


Figura 2.30 - Movimento de uma partícula no material em função do tempo.

O movimento da onda resulta da ação de forças elásticas internas ao meio para posicionar as partículas na posição inicial e na condição de repouso. Em função disto pode-se afirmar que no movimento da partícula teremos diferentes forças atuando que gerarão diferentes velocidades de propagação. A Figura 2.31 apresenta o modo de vibração de uma onda longitudinal.

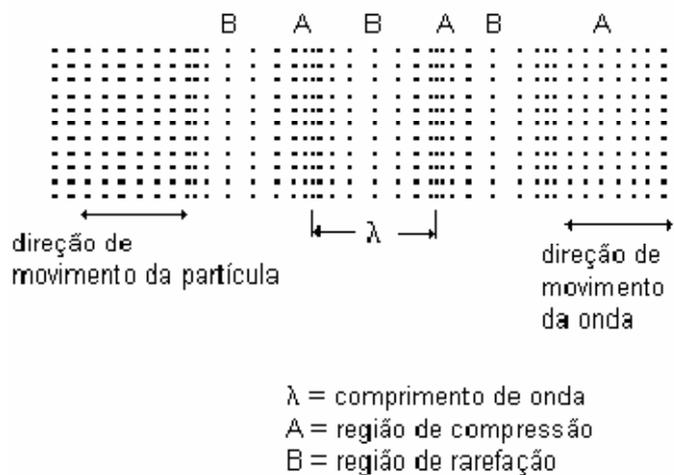


Figura 2.31 - Onda longitudinal.

Os sensores utilizados industrialmente para a detecção de ondas acústicas são do tipo piezoelétricos, e são os mais utilizados em função do custo de fabricação e facilidade de fabricação. O fenômeno da piezoelectricidade que confere o nome ao tipo de sensor permite a geração cargas elétricas como resultado de deformação mecânica e o efeito reverso.

A resposta do sensor é determinada, inicialmente, pela forma e dimensão do cristal piezoelétrico e pelas constantes elásticas e piezoelétricas; em seguida pela forma com que o

crystal is damped and mounted inside the sensor box and, finally, by the coupling and mounting of the sensor on the structure under test and by the acoustic properties of the structure under test.

The amplitudes of the acoustic emission signals are measured primarily in volts. An ideal acoustic emission signal can be described according to equation 2.5. A signal generated according to this equation is presented in Figure 2.32. [74]

$$V = V_0 \cdot \exp(-B \cdot t) \sin(\omega \cdot t) \tag{2.5}$$

onde,

V , sinal na saída do sensor, em Volts;

V_0 , voltagem inicial do sinal, em Volts;

B , constante de decaimento (maior que zero);

t , tempo; e,

w , frequência angular.

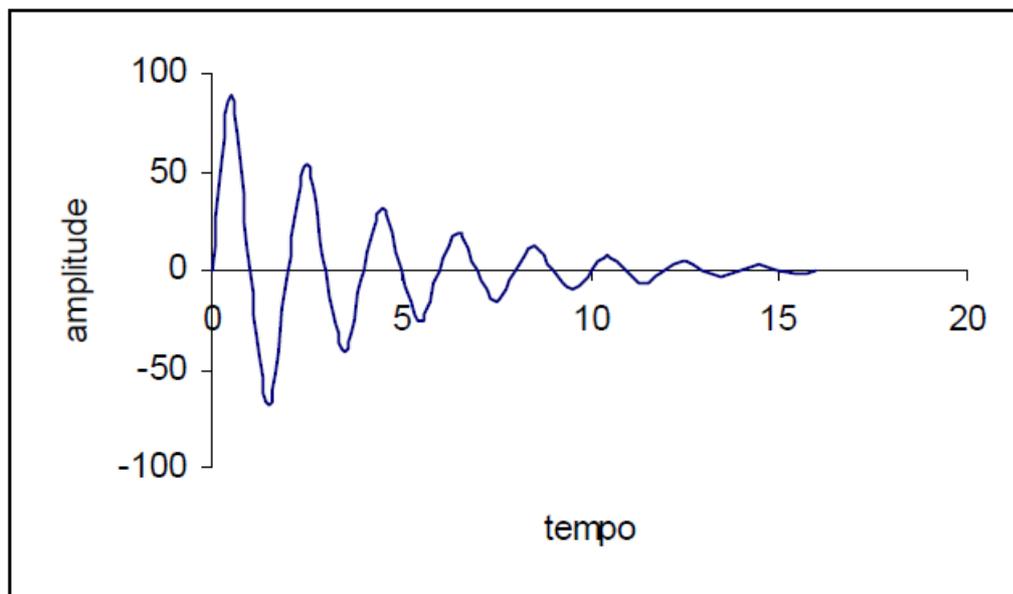


Figura 2.32 – Sinal ideal de emissão acústica conforme a equação 2.5.

3. Materiais e Metodologia

3.1. Materiais

3.1.1. Placas compósitas da empresa Tectis

Desde 1995, a empresa Tectis tem fornecido materiais para o setor de energia eólica, além de trabalhar com aparelhos de ventilação. Essa empresa possui origem nos setores aeronáuticos e aplicações espaciais. O objetivo fundamental da empresa é produzir energia de forma sustentável.

Os produtos da Tectis são projetados para operar por décadas em ambientes agressivos. As pás, feitas de materiais compósitos e/ou alumínio, são protegidas contra a erosão, a corrosão e a raios ultravioleta. Alguns materiais como fibras de carbono ou de aramida são usadas em casos especiais.

Para esse estudo, 8 placas de 6 mm de espessura, 10 placas de 3 mm de espessura e 6 placas de 1 mm de espessura foram disponibilizadas pela empresa Tectis. O processamento desses materiais compósitos foi por laminação manual (*“hand-lay up”*). Todas elas possuem largura e comprimento de 300 mm. As placas compósitas possuem camadas de tecido fibra de vidro Biax 989 Saertex e resina epóxi Hexion R1M135+1366 e revestimento de tinta de poliuretano DM Coating. A Figura 3.1 apresenta uma das placas compósitas disponibilizadas.

O número de camadas de tecido de fibra de vidro variou de acordo com a espessura das placas. As que possuem 6 mm de espessura contém 9 camadas, as de 3 mm de espessura contém 4 camadas e as de 1 mm contém 2 camadas.



Figura 3.1 – Placa compósita disponibilizada pela Tecsis.

O tecido de fibra de vidro utilizado foi o biaxial $45^{\circ}/-45^{\circ}$, conforme apresentado na Figura 3.2.

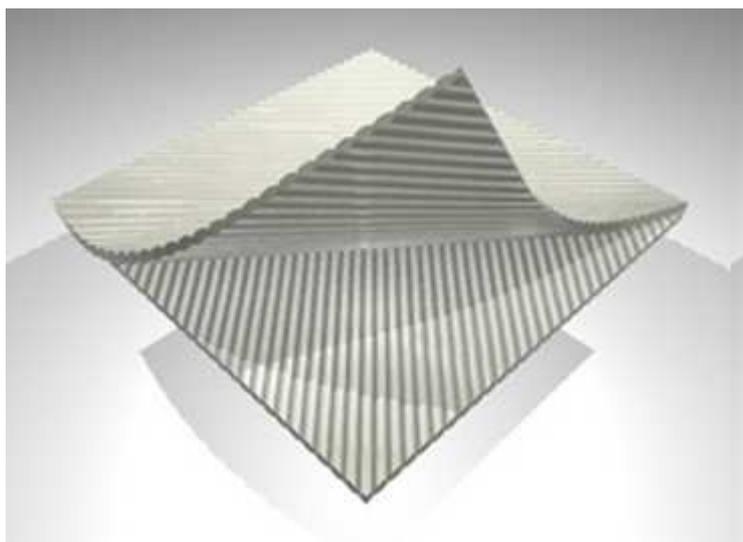


Figura 3.2 – Tecido biaxial $45^{\circ}/-45^{\circ}$. Fonte: [77]

3.2. Metodologia empregada na degradação acelerada

Para degradar aceleradamente os materiais compósitos foi utilizada a câmara de envelhecimento acelerado para materiais não-metálicos, da marca Adexim-Conexim[®], modelo C-UV (Figura 3.3), localizado no Laboratório de Polímeros (LABPOL) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Esse sistema simula as intempéries naturais, predizendo a durabilidade relativa de materiais poliméricos.

A chuva e a neblina são simuladas por um processo de condensação com água destilada saturada de oxigênio, gerado automaticamente pelo sistema. [78]

Os efeitos da luz do sol são simulados por uma rede de 8 fontes de radiação UVB concentradas na faixa de 280 a 320 nm, com pico em 313 nm, da mesma forma como ocorre na radiação natural. A temperatura de exposição dos corpos de prova é controlada, de acordo com os programas estabelecidos para os ciclos independentes para UV e para a condensação.

Mesmo com todo o controle dos parâmetros dessa câmara, é possível ocorrer a não degradação uniforme no interior da câmara de envelhecimento acelerado, em virtude da incidência de radiação ser maior em corpos-de-prova mais próximos às lâmpadas ou até mesmo devido à variação da incidência das mesmas.



Figura 3.3 – Câmara de envelhecimento acelerado.

Todos os corpos-de-prova foram expostos a um ciclo de radiação UVB a 60°C durante 6 horas, seguido por exposição de 6 horas ao vapor de água de condensação a 50°C (100 % de umidade segundo o fabricante da câmara), durante um período de tempo abordado a seguir, conforme ASTM G154 – 06. [78, 79, 80]

Os corpos-de-prova foram colocados na câmara de envelhecimento acelerado (Figura 3.4) e a cada 1080 horas (45 dias) houve a remoção de uma parte deles (seção 3.3), com o intuito de avaliar as possíveis modificações das propriedades mecânicas, térmicas, acústicas e visuais do compósito em estudo. Foram avaliadas quatro condições de degradação: 45, 90, 135 e 180 dias. A condição *como recebida*, ou seja, sem degradação térmica, higroscópica ou fotoquímica também foi avaliada nesse estudo.



Figura 3.4 – Corpos-de-prova submetidos à degradação acelerada.

Em virtude da variação brusca dos inúmeros parâmetros atmosféricos que influenciam sobre a durabilidade de materiais poliméricos, tais como: umidade relativa do ar, radiação solar, dias de chuva, entre outros, não existe uma correlação exata sobre o tempo de envelhecimento acelerado com o envelhecimento natural. Contudo, se as condições de cada experimento forem bem definidas e se o mecanismo e cinética de degradação são bem compreendidos, então há uma alta probabilidade dos resultados de várias experiências se correlacionarem com certa proximidade.

Portanto, para a validação de estudos em degradação acelerada, os seus mecanismos de degradação (seção 2.7) devem ser os mesmos que se o mesmo material fosse degradado naturalmente. [45, 79]

Apenas como orientação para essa Dissertação de Mestrado, foi adotado um estudo estatístico feito nos Estados Unidos, no qual foi possível extrair uma correlação entre envelhecimento acelerado e natural [79]. A Figura 3.5 apresenta essa correlação. Nesse estudo foi utilizada apenas a radiação UVB na degradação acelerada.

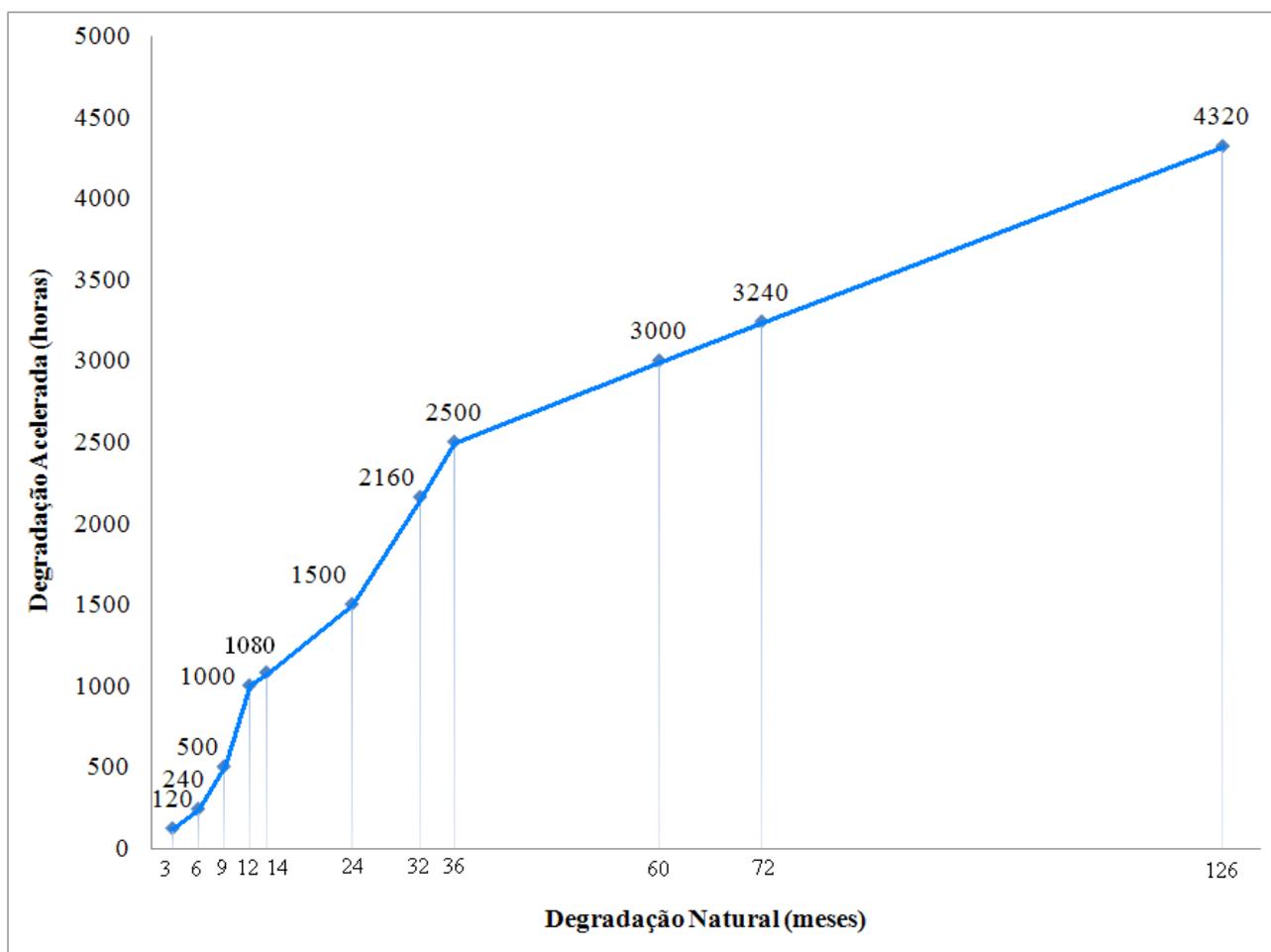


Figura 3.5 – Correlação entre degradação acelerada e degradação natural. [79]

Portanto, segundo a correlação adotada no estudo realizado nos Estados Unidos, as degradações aceleradas de 45, 90, 135 e 180 dias (1080, 2160, 3240 e 4320 horas) correspondem a 14, 32, 72 e 126 meses de degradação natural, respectivamente (Figura 3.5). Se o estudo fosse feito no Brasil, provavelmente esses números de degradação acelerada corresponderiam a outros.

3.3. Metodologia de avaliação da degradação acelerada nos compósitos e confecção dos corpos-de-prova

Os ensaios para avaliação das propriedades acústicas foram os ensaios não-destrutivos de ultrassom e o ensaio de emissão acústica. Os ensaios para avaliação das propriedades mecânicas foram: ensaios mecânicos de tração e o de impacto Izod. Os ensaios para avaliação das propriedades térmicas do compósito em estudo foi o de Análise Termogravimétrica (TGA) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os ensaios para a avaliação das propriedades visuais foram o de microscopia óptica e grau de empoamento (seção 2.6.2). A Figura 3.6 apresenta o fluxograma das técnicas empregadas nesse estudo.

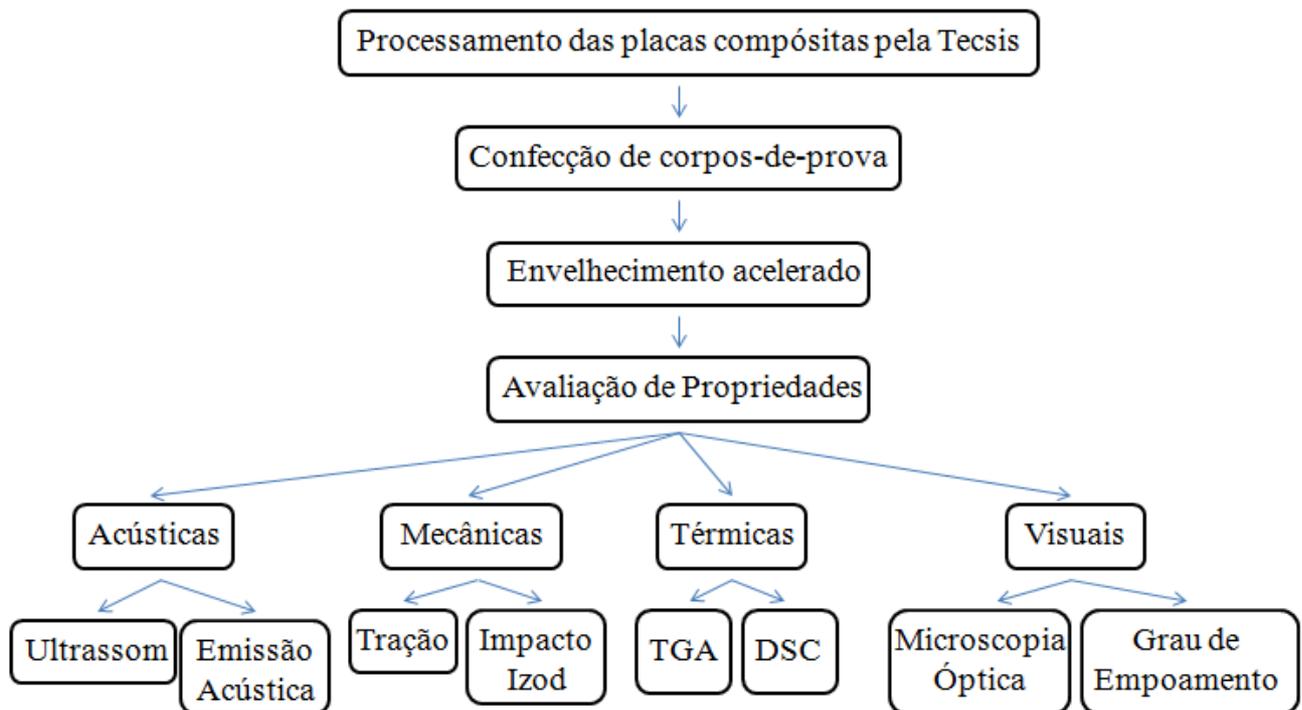


Figura 3.6 – Fluxograma das técnicas empregadas.

Para a realização das técnicas apresentadas, os corpos-de-prova foram confeccionados na Oficina Mecânica da Física, da Universidade Federal do Ceará (UFC). A Tabela 3.1 apresenta as quantidades dos corpos-de-prova confeccionados associados aos ensaios.

Tabela 3.1 – Corpos-de-prova confeccionados.

Espessura	Condição	Tração	Izod	TGA e DSC	Microscopia Óptica
1 mm	<i>como recebida</i>	6	-	1	-
	45 dias	6	-	1	-
	90 dias	6	-	1	-
	135 dias	6	-	1	-
	180 dias	6	-	1	-
3 mm	<i>como recebida</i>	6	7	-	-
	45 dias	6	7	-	-
	90 dias	6	7	-	-
	135 dias	6	7	-	-
	180 dias	6	7	-	-
6 mm	<i>como recebida</i>	6	7	-	1
	45 dias	6	7	-	1
	90 dias	6	7	-	1
	135 dias	6	7	-	1
	180 dias	6	7	-	1

Antes dos ensaios mecânicos de tração, foram realizados ensaios não-destrutivos de ultrassom e emissão acústica nos corpos-de-prova com o formato do tipo “gravata”, usualmente utilizado em ensaio de tração. Cada espessura (1, 3 e 6 mm) e cada condição avaliada (*como recebida*, 45 dias, 90 dias, 135 dias e 180 dias degradados aceleradamente) tiveram 6 corpos-de-prova confeccionados, totalizando 90 corpos-de-prova avaliados para os ensaios não-destrutivos e de tração.

As placas compósitas de 1 mm de espessura não foram avaliadas no ensaio de impacto Izod, visto que a norma para esse ensaio exige espessura mínima de 3 mm. Cada espessura e condição de degradação tiveram 7 corpos-de-prova confeccionados, totalizando 70 corpos-de-prova avaliados para o ensaio de impacto Izod.

O formato retangular utilizado nos corpos-de-prova de ensaio de impacto Izod serviu para avaliar amostras degradadas nos ensaios de TGA, DSC e microscopia óptica. Com sua devida preparação, uma única amostra retangular foi suficiente pra avaliar a degradação por TGA e DSC. Para esses ensaios térmicos, somente os compósitos de 1 mm de espessura foram utilizados, pois as normas desses ensaios exigem pequenas massas para suas avaliações (10 mg). Para a microscopia óptica, somente os compósitos de 6 mm de espessura foram utilizados, visto a melhor prática manual em seccionar pedaços e realizar o devido acabamento superficial na região transversal dos corpos-de-prova.

Por fim, antes do ensaio de impacto Izod, foi feita a medição do grau de empoamento nos seus corpos-de-prova retangulares de ambas as espessuras (3 mm e 6 mm).

3.3.1. Ensaaios não-destrutivos

Foram realizados dois ensaios não-destrutivos nos compósitos em estudo: ultrassom e emissão acústica. Os sinais obtidos por esses dois ensaios oferecem conhecimento para as propriedades acústicas (velocidade de propagação e atenuação da onda) do material em estudo.

3.3.1.1 Ensaio de ultrassom

A inspeção dos materiais compósitos por ultrassom foi efetuada através de três métodos ou técnicas: técnica de impulso-eco ou pulso-eco, técnica de transparência ou transmissão e técnica de imersão.

Esse ensaio não-destrutivo foi realizado nas placas compósitas de 1 mm, 3 mm e 6 mm de espessura. A localização dos transdutores foi na região transversal das placas, ou seja, os sinais gerados pelo ensaio foram analisados através espessura de cada placa compósita e perpendicular às fibras de vidro. Foram usados nesse ensaio diversos diâmetros de transdutores e faixas de frequência, apresentados a seguir. Todos os procedimentos aplicados nessa técnica atenderam a norma ASTM E2580 – 07. [81]

Para as três técnicas, o equipamento de ultrassom utilizado foi o Krauträmer Branson[®], modelo USD 15 (Figura 3.7), sendo realizado no Centro de Ensaios Não-destrutivos (CENDE) da Universidade Federal do Ceará (UFC), com o auxílio de transdutores desse mesmo fabricante.



Figura 3.7 – Equipamento de ultrassom utilizado.

Na técnica de pulso-eco (Figura 3.8), somente um transdutor foi responsável por emitir e receber as ondas ultra-sônicas que se propagam no material. Sendo assim, o transdutor foi acoplado em somente um lado do material. O transdutor utilizado nessa técnica foi o MB 4S-E, com 4 MHz de frequência e 14,50 mm de diâmetro da empresa Krautramer Branson[®].

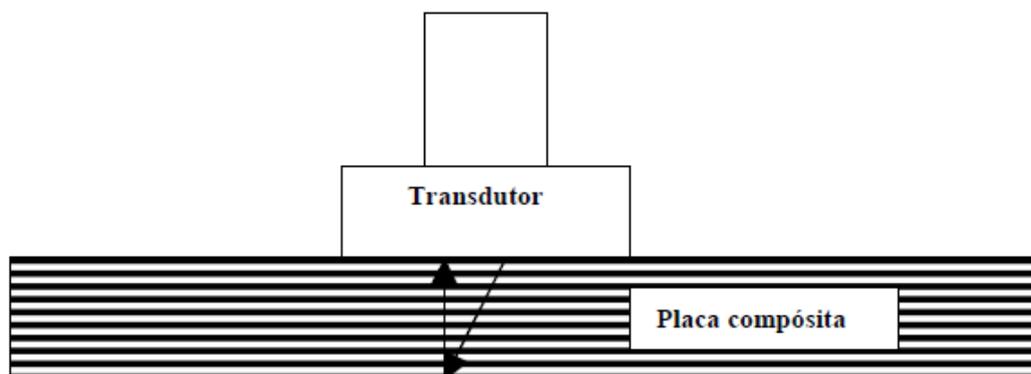


Figura 3.8 – Ultrassom em compósitos pela técnica de pulso-eco.

Na técnica de transparência ou transmissão, foram utilizados dois transdutores separados (nos dois lados da peça), um transmitindo e outro recebendo as ondas ultra-sônicas. Os transdutores utilizados nessa técnica foram: MSW-QCG, com 4 MHz de frequência e o MSW-QCG, com 2,25 MHz de frequência, ambos com 8,55 mm de diâmetro.

Como acoplante das duas técnicas citadas acima, foi utilizado o Lubrax[®] óleo sintético SAE 15w-40.

Por fim, na técnica de imersão foi empregado um transdutor de imersão. O transdutor pôde se movimentar em relação à superfície da peça. A peça foi colocada dentro de um tanque com água, propiciando um acoplamento sempre homogêneo (Figura 3.9). Os transdutores utilizados nessa técnica foram: H5M 53258-1222 com 5 MHz de frequência e o H10M 53041-1561 com 10 MHz de frequência, ambos com 9,50 mm de diâmetro.

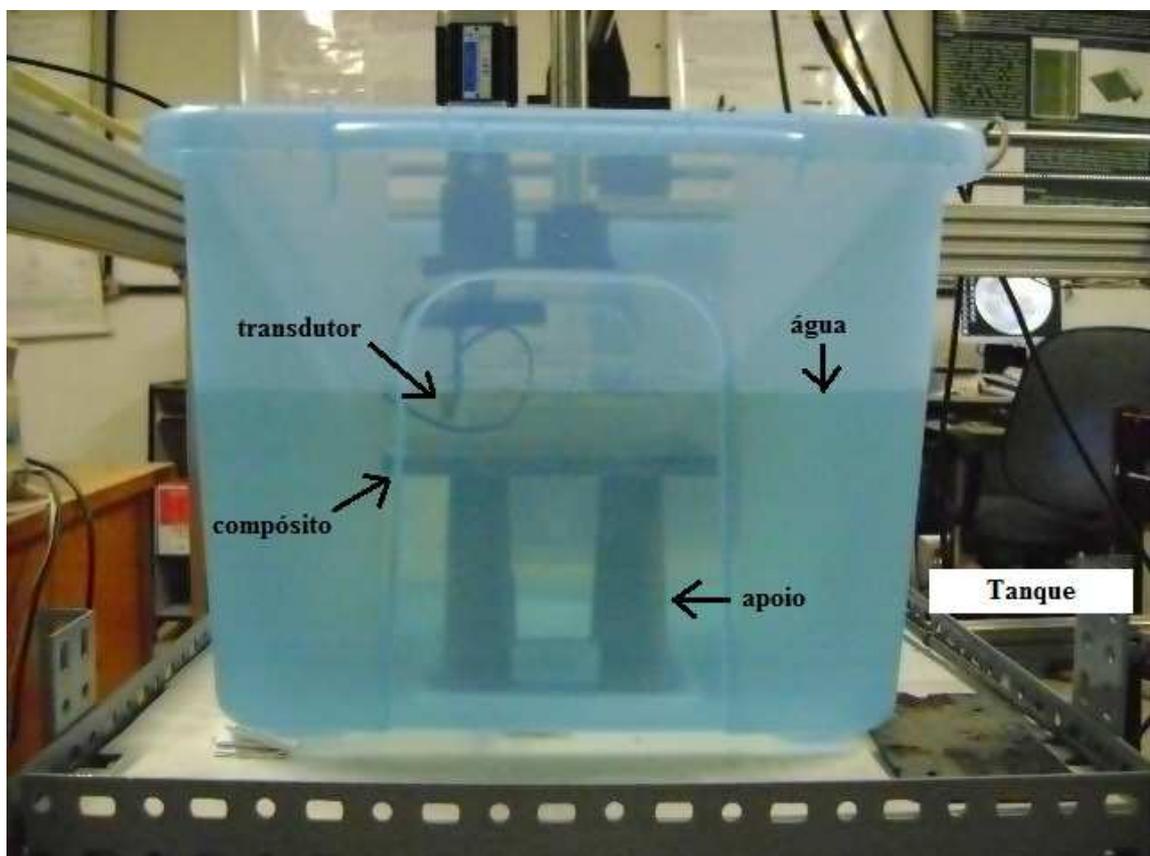


Figura 3.9 – Ultrassom nos compósitos em estudo pela técnica de imersão.

3.3.1.2 Ensaio de emissão acústica

O equipamento utilizado para esse ensaio não-destrutivo foi da marca PHYSICAL ACOUSTICS CORPORATION®, modelo ASP05F0021, do Centro de Ensaio Não-destrutivos (CENDE) na Universidade Federal do Ceará (UFC).

No caso desse estudo, o estímulo mecânico (seção 2.8.1) utilizado para todos os ensaios de emissão acústica foi através da quebra de um grafite 2B da empresa BIGTREE®, com diâmetro de 0,7 mm e 15 mm de extensão (Figura 3.10). A lapiseira utilizada foi a Pentel®, modelo P207. Como referências da aplicação do estímulo mecânico, algumas especificações da norma ASTM E976 - 10 foram seguidas. [82]

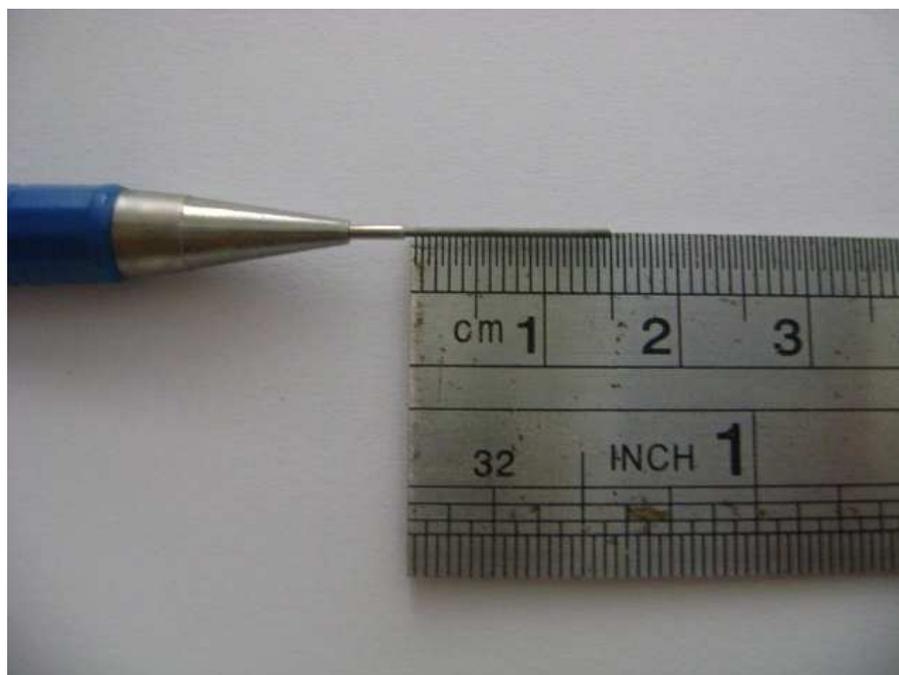


Figura 3.10 – Grafite a ser quebrado como estímulo mecânico para geração de sinais acústicos.

No caso do presente estudo, os corpos-de-prova com o formato do ensaio de tração foram colocados sobre dois sensores, distanciados de 130 mm, de centro a centro (Figura 3.11).

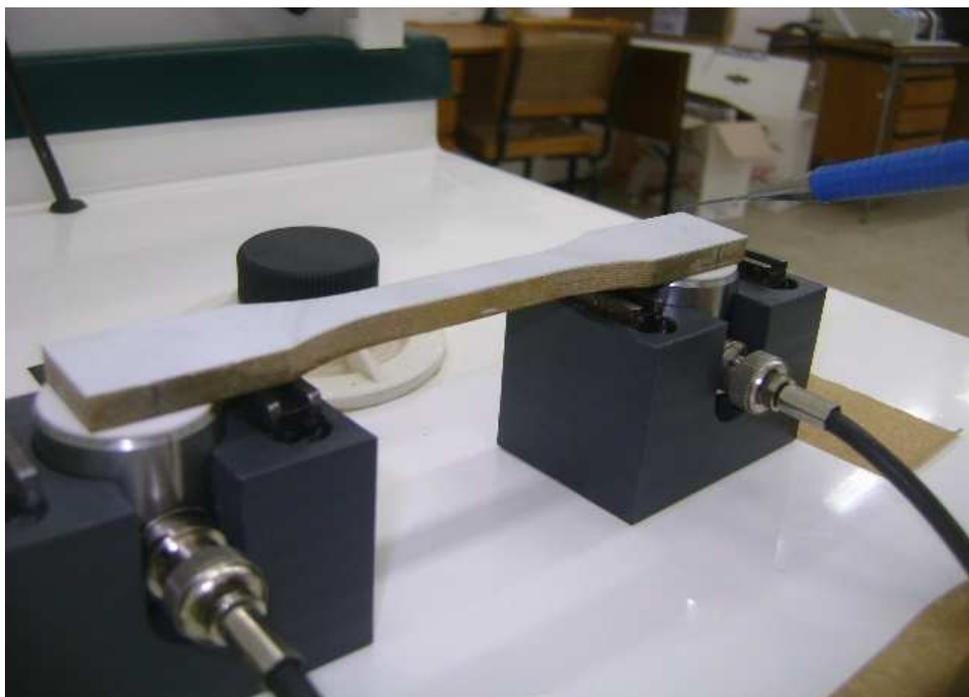


Figura 3.11 – Realização do ensaio de emissão acústica em um corpo-de-prova de 6 mm de espessura e no formato de ensaio de tração.

Foram utilizados os sensores da PHYSICAL ACOUSTICS CORPORATION®, modelos DN 49 e o DN 46, ambos com 25,4 mm de diâmetro. Os sensores também pertencem ao CENDE - UFC. O estímulo mecânico (quebra do grafite) foi realizado sob o corpo-de-prova que por sua vez estava posicionado imediatamente acima do sensor DN 49 (Figura 3.12). Esse estímulo origina uma onda mecânica que será detectada pelo sensor DN 46. O filtro utilizado nesses ensaios foi de 40 dB, de forma a assegurar que ruídos ou vibrações externas não interferissem nos sinais acústicos. Como acoplante, foi utilizada a graxa de silicone (para vedação) da empresa Dinâmica®. A norma ASTM E1067 – 07 foi utilizada como parâmetro pra esse ensaio de emissão acústica. [83]

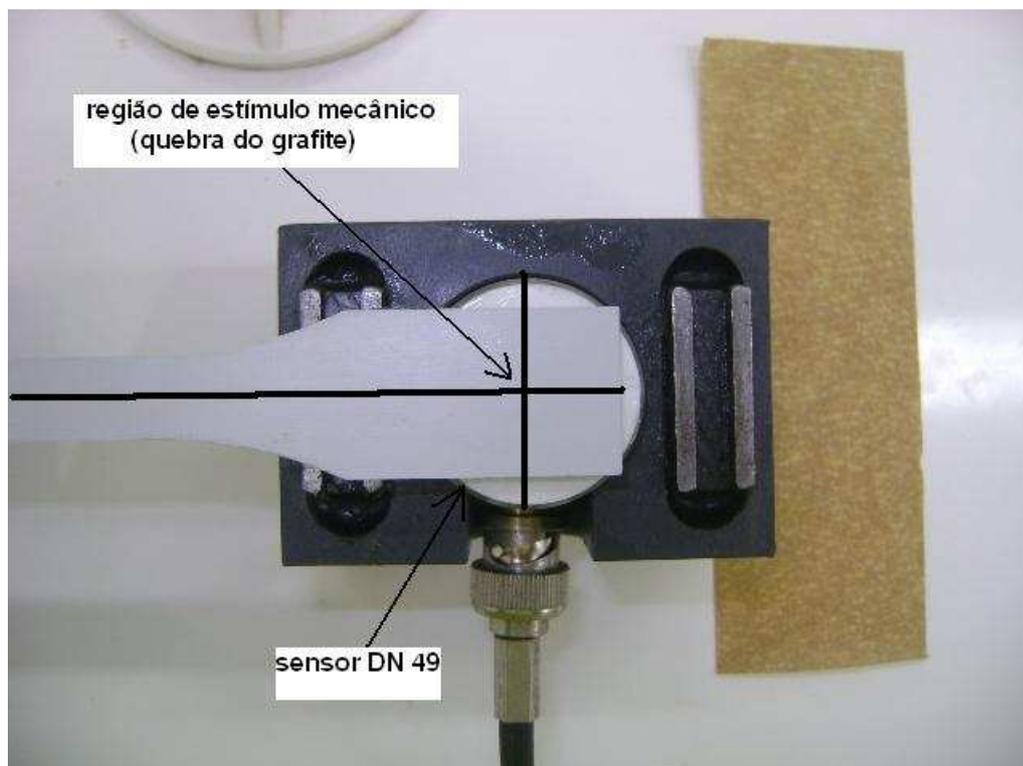


Figura 3.12 – Região de estímulo mecânico.

Os materiais compósitos que foram submetidos a esse ensaio não-destrutivo foram os corpos-de-prova usinados para ensaio de tração de 3 mm e 6 mm de espessura (Figura 3.11), em cada condição de avaliação proposta: *como recebida*, 45, 90, 135 e 180 dias de degradação acelerada.

Em virtude da grande deformação sofrida pelos corpos-de-prova de 1 mm de espessura após a degradação acelerada, não foi possível acoplá-los aos sensor, fazendo-os serem desconsiderados desse ensaio.

Evidentemente, o ensaio de emissão acústica foi realizado antes do ensaio de tração, pois esse ensaio não-destrutivo tinha como objetivo avaliar, apenas, as possíveis alterações nas propriedades acústicas com a degradação acelerada imposta pela câmara.

Dessa forma, os seis corpos-de-prova usinados para ensaio de tração de cada espessura e de cada condição de avaliação proposta receberam no mínimo 5 estímulos mecânicos (quebras de grafite). Cada estímulo mecânico forneceu dois sinais acústicos, um de cada sensor.

Nesse estudo, os sinais acústicos foram fornecidos em amplitude, em volts (V), em função do tempo, em microsegundos (μ s).

Cada sensor forneceu um arquivo em formato *.dta* que foi convertido para o formato *.xlsx*, pelo próprio equipamento de emissão acústica, com o objetivo de avaliá-lo no programa Microsoft Excel® 2007. Com os sinais obtidos foi possível determinar a velocidade pelos métodos dos máximos absolutos e da superposição. Além disso, com o primeiro método foi possível determinar o coeficiente de atenuação.

3.3.1.2.1 Método dos máximos absolutos

No método dos máximos absolutos, o tempo correspondente ao valor do pico máximo em volts no primeiro sensor (DN 49) é registrado e comparado com o tempo correspondente ao valor do pico máximo em volts no segundo sensor (DN 46), independente se os valores forem positivos ou negativos. A diferença entre esses dois tempos corresponde ao tempo que a onda mecânica levou para percorrer a distância entre os sensores. Sabendo que a distância de centro a centro entre um sensor e outro é de 130 mm e que a velocidade é igual à distância dividida pelo tempo, foi possível determinar a velocidade da onda percorrida durante o ensaio. Foi possível avaliar quaisquer variações nessa velocidade em função das degradações aceleradas propostas.

Com os valores máximos de amplitude de cada sensor, também foi possível avaliar a atenuação do sinal acústico devido à diminuição da amplitude da onda.

Para o cálculo do coeficiente de atenuação dos compósitos em estudo foi utilizada a equação 2.2 (seção 2.8.1) da seguinte forma (equação 3.1):

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \rightarrow \alpha = \frac{1}{x} \cdot \ln \frac{I_0}{I} \quad (3.1)$$

onde I é a intensidade acústica atenuada oferecida pelo sensor DN 46, em dB. I_0 a intensidade acústica não-atenuada oferecida pelo sensor DN 49, em dB. O valor de x nessa equação foi de 130 mm, a distância entre os dois sensores.

Com a equação 3.1 foi possível determinar essa propriedade acústica conforme instruções de obtenção das intensidades acústicas explicadas acima.

Segundo o manual do fabricante do equipamento de emissão acústica a escala de decibel para volts nessa técnica não-destrutiva é descrita da seguinte forma (equação 3.2):

$$dB_V = 20 \cdot \log\left(\frac{V}{V^{ref}}\right) \quad (3.2)$$

onde:

V , voltagem medida no sinal de emissão acústica;

V^{ref} , 1 microVolt (μV) na saída do sensor.

Com o auxílio da equação 3.2, foi possível fornecer a unidade para o coeficiente de atenuação em dB/m.

3.3.1.2.2 Método da superposição

Assumindo que a distância entre sensores é conhecida (130 mm) o tempo de percurso da onda acústica, τ_0 , entre dois sinais adjacentes, $B_1(t)$ e $B_2(t + \tau_0)$, pode ser utilizada para determinar a velocidade da onda através do corpo-de-prova.

O tempo de percurso, τ_0 , pode ser estimada pelo método da superposição. Conseqüentemente, com o τ_0 e a distância entre sensores determinados é possível calcular a velocidade de propagação da onda acústica. Esse método garante medições mais precisas da velocidade. [84]

Os valores de τ_0 e τ , no intervalo $-\infty \leq \tau \leq \infty$, são determinados com o valor máximo da equação 3.3 a seguir:

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} B_1(t) \cdot B_2(t - \tau) dt \right| \quad (3.3)$$

Em suma, a superposição ou correlação cruzada de duas funções B_1 e B_2 consiste no deslocamento da função B_2 em τ em direção à função B_1 multiplicando-os, a fim de determinar para qual valor de τ (τ_0) este produto é maximizado. O valor máximo da integral (Equação 3.3), em função do intervalo de tempo, corresponde à uma situação de melhor superposição dos ecos, isto é, eles estão na situação de máxima correlação.

3.3.2. Ensaios mecânicos

Para avaliação das alterações das propriedades mecânicas devido à degradação acelerada de 45, 90, 135 e 180 dias na câmara C-UV foram avaliadas as seguintes propriedades: módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento máximo até a ruptura através do ensaio de tração uniaxial. E com o ensaio de impacto Izod, foram avaliadas as alterações de resistência ao impacto devido a essa degradação. Os resultados de ambos os ensaios foram comparados com a condição *como recebida*.

3.3.2.1 Ensaios de tração

Foram confeccionados 30 corpos-de-prova extraídos das placas compósitas de cada espessura (1 mm, 3 mm e 6 mm) para ensaios mecânicos de tração, conforme a norma ASTM D638M - 81, dos quais seis corpos-de-prova de cada espessura foram tracionados para cada condição: *como recebida*, 45, 90, 135 e 180 dias degradados aceleradamente. [85]

Os ensaios mecânicos de tração uniaxial foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), da Universidade Federal do Ceará. O equipamento para a realização desse ensaio foi a EMIC[®], Modelo DL 10000/700, com capacidade máxima de 100 kN. A velocidade de deformação do ensaio foi de 50 mm/min. A Figura 3.13 apresenta um corpo-de-prova durante o ensaio de tração.



Figura 3.13 – Corpo-de-prova durante o ensaio de tração uniaxial.

3.3.2.2. Ensaio de impacto Izod

Foram confeccionados 35 corpos-de-prova extraídos das placas compósitas de 3 mm e 6 mm de espessura para ensaios de impacto Izod, conforme a norma ASTM D256 - 10, dos quais sete corpos-de-prova foram ensaiados por impacto para cada condição: *como recebida*, 45, 90, 135 e 180 dias degradados aceleradamente. A espessura mínima para a realização desse ensaio é de 3 mm, segundo a norma vigente. [86]

Os ensaios mecânicos de impacto Izod foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande. O equipamento para a realização desse ensaio foi a CEAST[®], modelo Resil 5,5 (Figura 3.14). A temperatura média durante a realização dos ensaios foi de 22 °C, com umidade relativa do ar de aproximadamente 38%. No ensaio, foi utilizado o martelo de 5,5 J com velocidade de impacto de 3,46 m/s. O entalhe foi do tipo B em forma de ‘V’, com ângulo de 45°. A resistência ao impacto foi medida na unidade de J/m.



Figura 3.14 – Equipamento utilizado para a realização do ensaio de impacto Izod.

3.3.3. Análises térmicas

3.3.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a realização do TGA, foram extraídos (com tesoura manual) dos compósitos de 1 mm de espessura com formato retangular, até atingir a quantidade necessária para a realização do ensaio, de modo a adquirir os três constituintes (poliuretano, epóxi e fibra de vidro) do compósito em estudo.

A perda de massa do polímero em função do aumento da temperatura à taxa de aquecimento de 10°C/min de aproximadamente 25°C até 700°C, de cerca de 10 mg de amostra em atmosfera de ar a 100 mL/min possibilitou avaliar a estabilidade térmica das amostras submetidas às condições propostas: *como recebida*, 45, 90, 135 e 180 dias degradados aceleradamente.

O equipamento utilizado para essa técnica foi o TGA Q 50[®] (Figura 3.15) do Laboratório de Termoanálise, da Universidade Federal do Ceará (UFC).



Figura 3.15 – Equipamento utilizado no TGA.

3.3.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para a realização do DSC, foram extraídos, por raspagem (com auxílio de lâminas), dos compósitos de 1 mm de espessura com formato retangular, até atingir a quantidade necessária para a realização do ensaio, de modo a adquirir os três constituintes (poliuretano, epóxi e fibra de vidro) do compósito em estudo.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi avaliada mediante as degradações aceleradas impostas pela câmara pela técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Para essa análise, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, de -50 °C a 500 °C, de cerca de 10 mg de amostra em atmosfera de N_2 .

O equipamento utilizado para essa técnica foi o DSC Q 20[®] (Figura 3.16) do Laboratório de Termoanálise, da Universidade Federal do Ceará (UFC).



Figura 3.16 - Equipamento utilizado no DSC.

3.3.4. Microscopia Óptica

Através de ampliações de imagens é possível visualizar melhor algumas alterações de cor, delaminações, presença de bolhas, trincas e alterações da interface fibra-matriz nos compósitos degradados em estudo. Esses defeitos podem ser mais evidenciados conforme o tempo de degradação acelerada é mais longo. As amostras submetidas às condições propostas: *como recebida*, 45, 90, 135 e 180 dias degradados aceleradamente foram avaliadas por essa técnica.

Algumas regiões dessas amostras puderam ser ampliadas, através do microscópio óptico da marca Olympus[®], modelo BX 51 M, do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), da Universidade Federal do Ceará (UFC). As ampliações utilizadas foram de: 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x. Com esse microscópio, os três constituintes do compósito puderam ser avaliados: epóxi, poliuretano e fibra de vidro, juntamente com suas interfaces.

Para a preparação dessas amostras, houve o corte transversal das mesmas, lixamento com as lixas de granulometrias 300, 600 e 1200, em seguida foi necessário o polimento com pano mecânico embebido com pasta de diamante. Esse procedimento foi realizado com o auxílio da politriz Teclago[®], modelo PL 02.

3.3.5. Grau de empoeamento

Como visto na seção 2.6.2, quando um polímero está submetido à radiação ultravioleta é possível que ele libere um ou mais constituintes, sob a forma de poeiras finas e pouco aderentes. Esse defeito no revestimento ou pintura é denominado de empoeamento, pulverulência ou gizamento (“chalking”).

No caso do compósito em estudo, o revestimento de poliuretano está diretamente exposto à radiação UVB. Sendo assim, esse revestimento foi avaliado segundo a norma DIN EN ISO 4628-6 : 2002 - 02, que mede o grau de empoeamento desse polímero em estudo. [87]

A avaliação desse defeito no revestimento de poliuretano consiste na fixação de uma fita adesiva transparente à superfície do revestimento. Após sua remoção, determina-se o grau de empoeamento por meio de comparação com padrões visuais. Estes, por sua vez, podem variar desde 0 (zero), que indica sua ausência, até 5 (cinco), que corresponde a uma intensa quantidade de empoeamento na superfície (Figura 3.17).

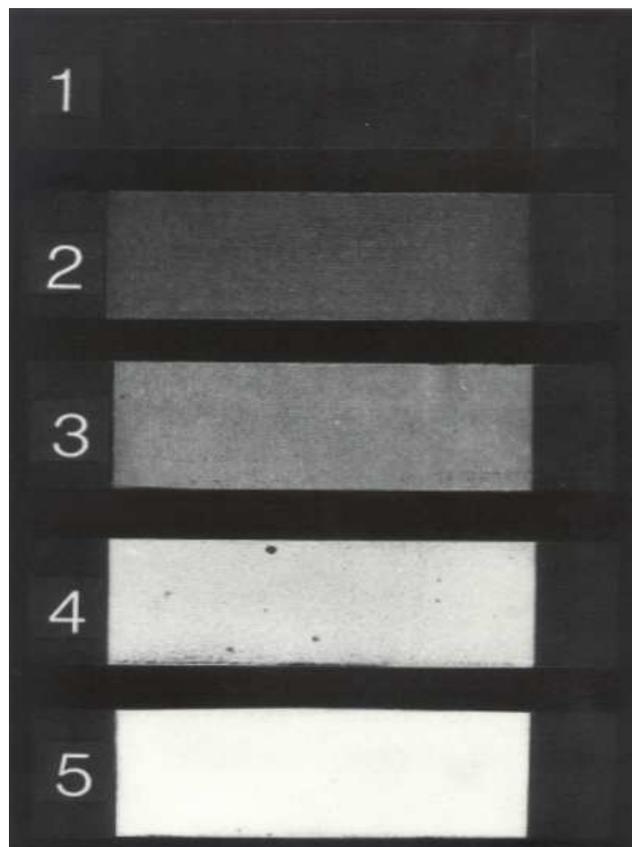


Figura 3.17 – Grau de empoeamento. Fonte: [87]

4. Resultados e Discussões

4.1. Ensaios não-destrutivos

4.1.1. Ensaio de ultrassom

Foram usadas nesse ensaio três técnicas diferentes: pulso-eco, transparência ou transmissão e imersão. Inclusive, diversos diâmetros de transdutores e faixas de frequência foram testados.

Porém, nenhum resultado foi obtido com o ensaio não-destrutivo de ultrassom. Todos os transdutores emitiam o sinal ultrasônico, mas não os recebiam de volta, nem mesmo pela técnica de transmissão (ensaio de ultrassom com dois transdutores em que a onda ultrasônica percorre apenas a distância equivalente a espessura do compósito, e considerando que não exista descontinuidade), foi possível detectá-los.

Consequentemente, pela técnica de pulso-eco (ensaio por ultrassom que utiliza apenas um transdutor, e no qual, a onda precisa percorrer duas vezes a espessura), não foi possível a detecção do sinal de retorno.

Similarmente ao problema das duas técnicas colocadas, o ensaio de ultrassom por imersão também não logrou êxito.

Todos esses testes foram realizados nas placas compósitas na condição *como recebida*. Como os ensaios de ultrassom não resultaram em nenhuma informação de interesse, essa técnica não-destrutiva não foi utilizada para os compósitos de outras condições: 45, 90, 135 e 180 dias de degradação acelerada.

A falta de resultados nas placas analisadas está associada ao elevado coeficiente de atenuação. A estrutura laminar com múltiplas interfaces dos laminados poliméricos analisados pode ter sido responsável pelo o insucesso do teste. [88]

Esses fatores corroboram para o alto coeficiente de atenuação dos sinais ultrasônicos apresentado por esses compósitos. A atenuação sônica está associada a perdas por transmissão, devido à impedância acústica, absorção e espalhamento (anisotropia), efeitos de interferência (difração) e dispersão do feixe (divergência) [89]. Essa propriedade será melhor apresentada no ensaio de emissão acústica.

4.1.2. Ensaio de emissão acústica

As Figuras 4.1 e 4.2 exemplificam dois sinais acústicos de um ensaio de emissão acústica nos compósitos em estudo.

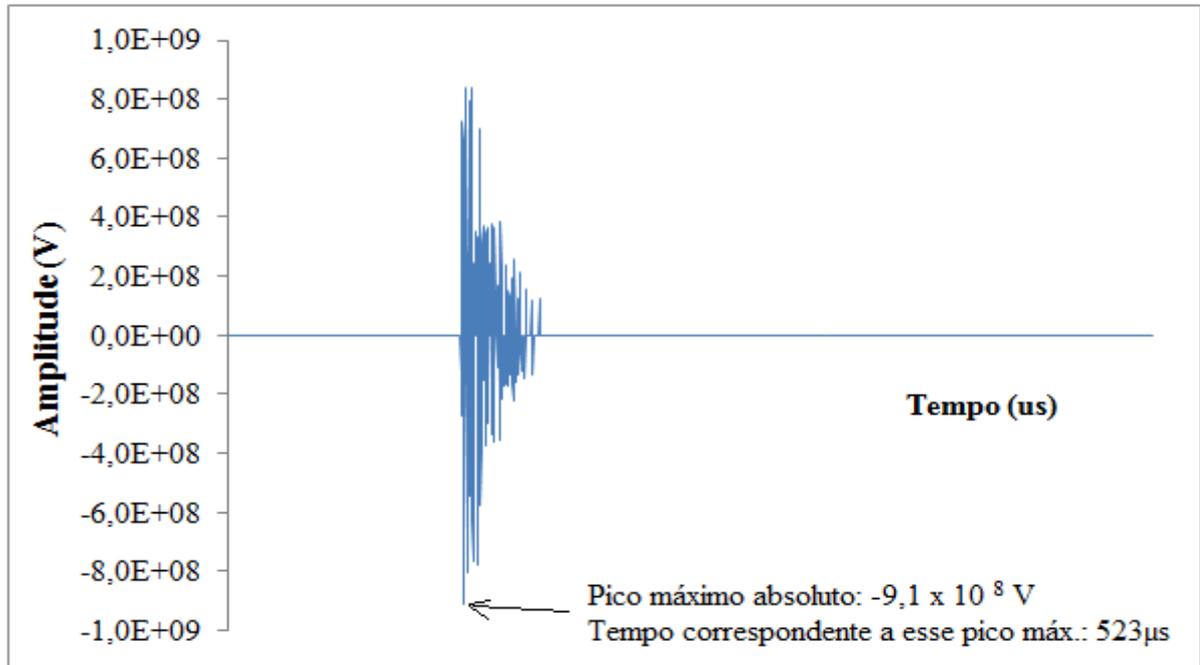


Figura 4.1 – Sinal obtido pelo sensor DN 49 após o estímulo mecânico (quebra do grafite).

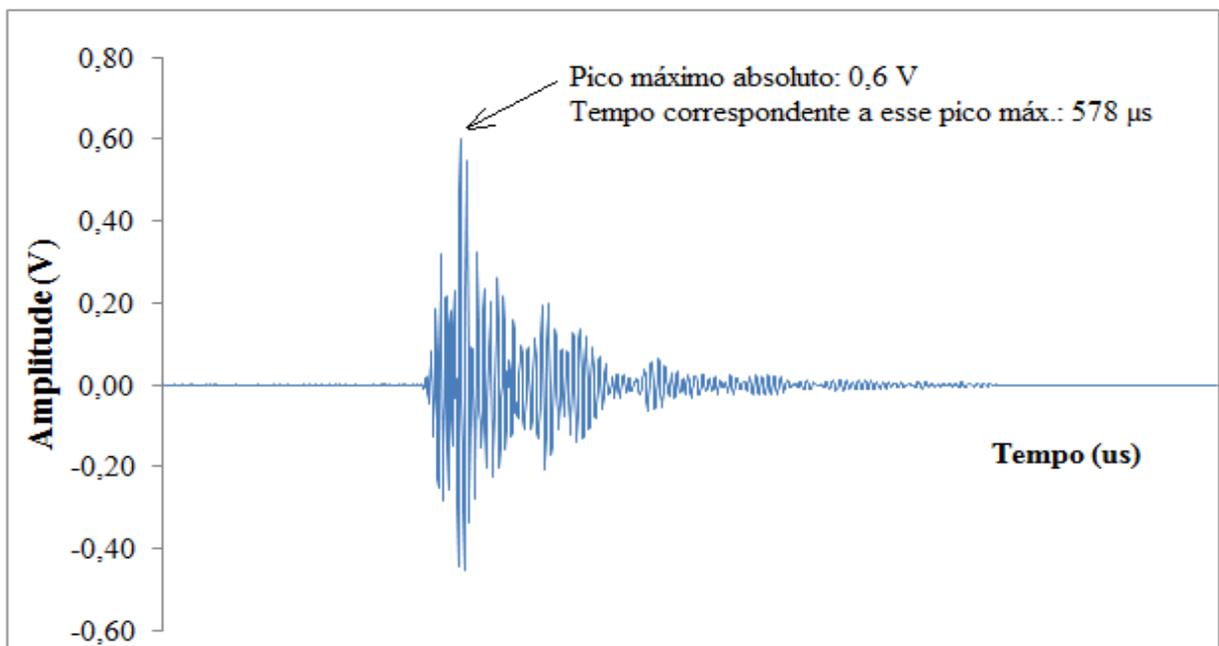


Figura 4.2 - Sinal obtido pelo sensor DN 46 após o estímulo mecânico (quebra do grafite).

Das Figuras 4.1 e 4.2 pode-se afirmar que o tempo que o sinal acústico percorreu do sensor DN 49 para o sensor DN 46 é de aproximadamente 55 μs ($578 \mu\text{s} - 523 \mu\text{s} = 55 \mu\text{s}$). Sabendo que a distância entre os sensores é de 130 mm, tem-se que a velocidade percorrida pelos picos máximos absolutos é de aproximadamente 2363 m/s.

Nesse exemplo, o pico máximo absoluto caiu consideravelmente durante o ensaio de emissão acústica ($-9,1 \times 10^8 \text{ V}$ do sensor DN 49 para 0,6 V do sensor DN 46).

Vale ressaltar que os valores apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2 estão multiplicados por 10^6 , visto que existe 1 μV na saída do sensor (seção 3.3.1.2.1).

As Figuras 4.1 e 4.2 apenas ilustram a forma de aquisição dos dados por emissão acústica, desconsiderando-se a divergência de escala entre os gráficos.

4.1.2.1. Velocidade de propagação da onda acústica

Em virtude da grande deformação sofrida pelos corpos-de-prova de 1 mm de espessura após a degradação acelerada, não foi possível acoplá-los aos sensor, fazendo-os serem desconsiderados desse ensaio (seção 3.3.1.2).

A Tabela 4.1 e a Figura 4.3 apresentam as velocidades médias da onda acústica pelos métodos dos máximos absolutos e superposição dos corpos-de-prova nas condições avaliadas com espessuras de 3 mm. A Tabela 4.2 e a Figura 4.4 apresentam as velocidades médias da onda acústica pelos métodos dos máximos absolutos e superposição dos corpos-de-prova nas condições avaliadas com espessuras de 6 mm.

Tabela 4.1 - Velocidades médias e desvios padrões dos sinais acústicos utilizando os métodos dos máximos absolutos e superposição nos compósitos em estudo de 3 mm de espessura sob condições de degradação acelerada.

Condições de degradação avaliadas	Máximos Absolutos (m/s)	Desvio Padrão (\pm)	Superposição (m/s)	Desvio Padrão (\pm)
<i>como recebida</i>	2686	1004	2813	662
45 dias	3293	1550	3256	1372
90 dias	2504	684	2475	650
135 dias	2446	692	2540	518
180 dias	3376	1253	3450	1080

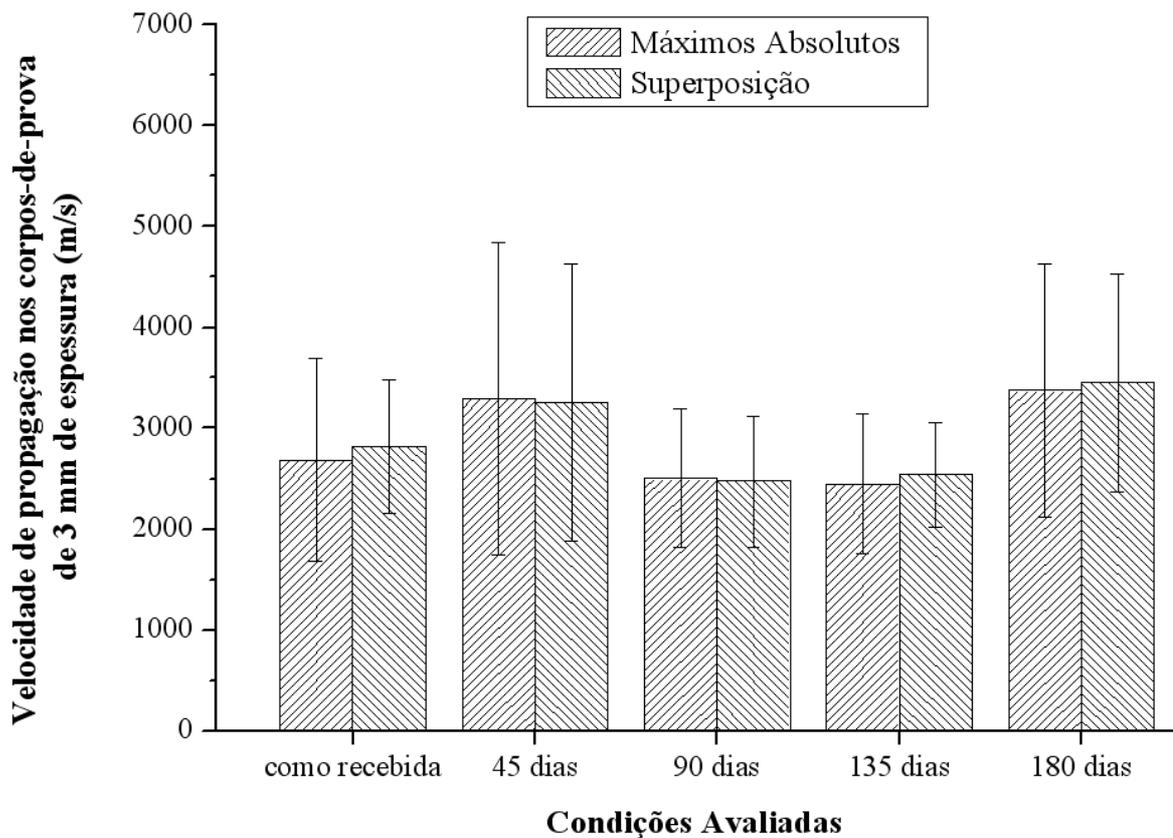


Figura 4.3 - Velocidades médias das ondas acústicas pelos métodos dos máximos absolutos e superposição nos compósitos em estudo de 3 mm de espessura sob condições de degradação acelerada.

Tabela 4.2 - Velocidades médias e seus desvios padrões dos sinais acústicos utilizando os métodos dos máximos absolutos e superposição nos compósitos em estudo de 6 mm de espessura sob condições de degradação acelerada.

Condições de degradação avaliadas	Máximos Absolutos (m/s)	Desvio Padrão (\pm)	Superposição (m/s)	Desvio Padrão (\pm)
<i>como recebida</i>	4363	1525	4897	1575
45 dias	3567	1383	3545	1352
90 dias	3705	1728	4165	1872
135 dias	3697	1479	4075	2140
180 dias	3686	1291	3873	1291

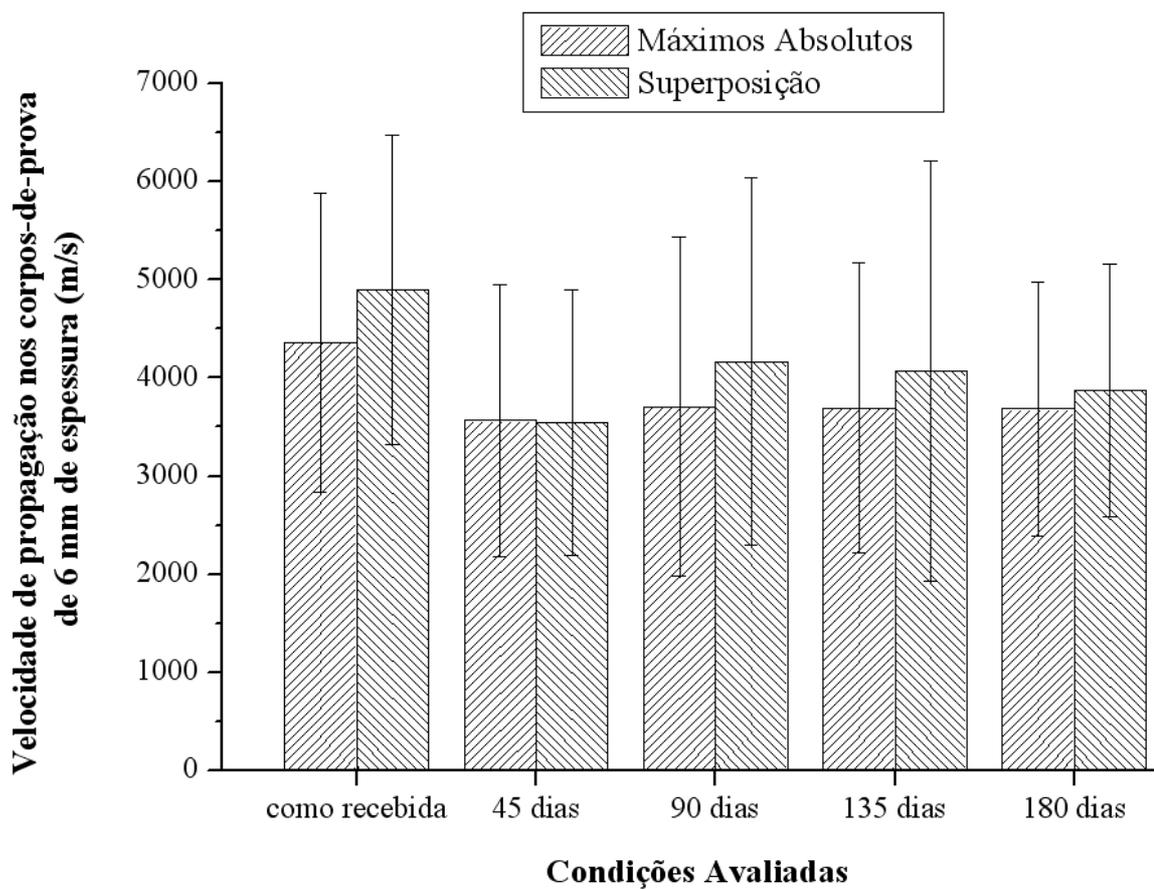


Figura 4.4 - Velocidades médias das ondas acústicas pelos métodos dos máximos absolutos e superposição nos compósitos em estudo de 6 mm de espessura sob condições de degradação acelerada.

Segundo as Tabelas 4.1 e 4.2 e as Figuras 4.3 e 4.4, os resultados obtidos pelo método dos máximos absolutos estão em concordância com os resultados obtidos pelo método da superposição. Esta aproximação nos resultados indica que qualquer um dos métodos pode ser empregado para medir a velocidade da onda acústica dentro do compósito. Com essa proximidade de resultados, é possível a avaliação desse material em estudo por emissão acústica por qualquer um dos métodos empregados, máximos absolutos ou superposição.

Conforme as Tabelas 4.1 e 4.2 e as Figuras 4.3 e 4.4, a velocidade de propagação da onda acústica não apresentou tendências evidentes de alteração conforme o progresso da degradação acelerada nos corpos-de-prova de 3 mm de espessura. Essa informação também é válida para os corpos-de-prova de 6 mm de espessura.

As alterações na velocidade de propagação da onda acústica podem ser consequência da presença de descontinuidade. Como visto na seção 2.8.1, a velocidade da onda no ar é bastante inferior a velocidade da onda nos materiais em estudo (epóxi, poliuretano e fibra de

vidro). Outro fator determinante são as alterações nas propriedades elásticas do material, tais como: densidade e módulo de elasticidade [81]. Esses dois fatores podem ter sido influenciados pela degradação acelerada.

Outra informação comum às duas espessuras é que os resultados apresentaram significativos desvios padrões. Essa condição dificulta as análises, pois indica que a velocidade de propagação do sinal acústico pode variar consideravelmente, independente de qualquer estágio de degradação acelerada ou condição *como recebida*.

Os resultados obtidos podem apresentar baixa confiabilidade, já que a velocidade depende do posicionamento dos sensores, distanciados manualmente por 130 mm. A forma manual de acoplar o corpo-de-prova aos sensores pode apresentar variações no posicionamento, interferindo na validade dos resultados de velocidade de propagação da onda.

4.1.2.2. Atenuação da onda acústica

Conforme abordado no exemplo das Figuras 4.1 e 4.2, os sinais acústicos nos materiais compósitos apresentaram consideráveis atenuações quando percorridos de um sensor para outro.

A Tabela 4.3 e a Figura 4.5 apresentam os valores médios e seus respectivos desvios padrões dos coeficientes de atenuação dos corpos-de-prova nas condições avaliadas com espessuras de 3 mm. A Tabela 4.4 e a Figura 4.6 apresentam os valores médios e seus respectivos desvios padrões dos coeficientes de atenuação dos corpos-de-prova nas condições avaliadas com espessuras de 6 mm.

Tabela 4.3 - Coeficiente de atenuação dos corpos-de-prova de 3 mm de espessura.

Condições de degradação acelerada avaliadas	Coeficiente de Atenuação médio (dB/m)	Desvio Padrão (\pm)
<i>como recebida</i>	7,75	0,26
45 dias	7,61	0,56
90 dias	7,90	0,44
135 dias	7,89	0,52
180 dias	8,05	0,65

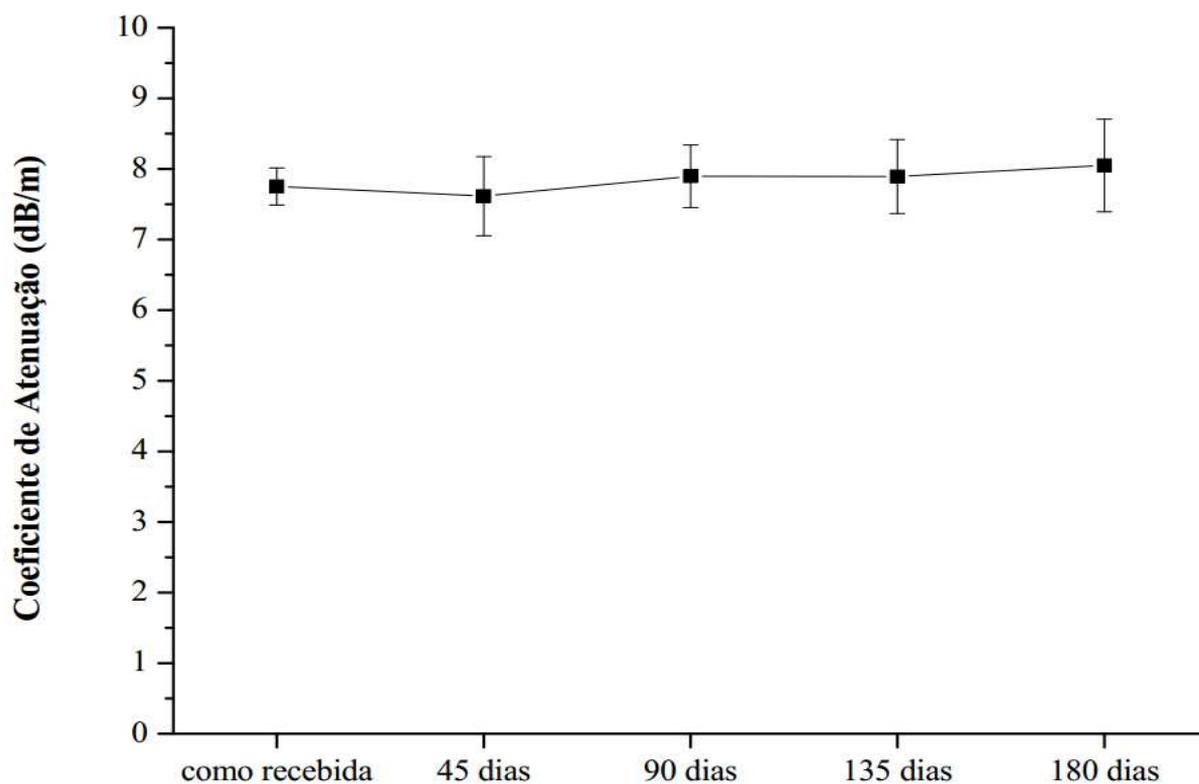


Figura 4.5 – Coeficiente de atenuação dos corpos-de-prova de 3 mm de espessura.

Tabela 4.4 - Coeficiente de atenuação dos corpos-de-prova de 6 mm de espessura.

Condições de degradação aceleradas avaliadas	Coeficiente de Atenuação médio (dB/m)	Desvio Padrão (\pm)
<i>como recebida</i>	7,72	0,24
45 dias	7,07	0,30
90 dias	8,01	0,49
135 dias	7,98	0,64
180 dias	8,08	0,52

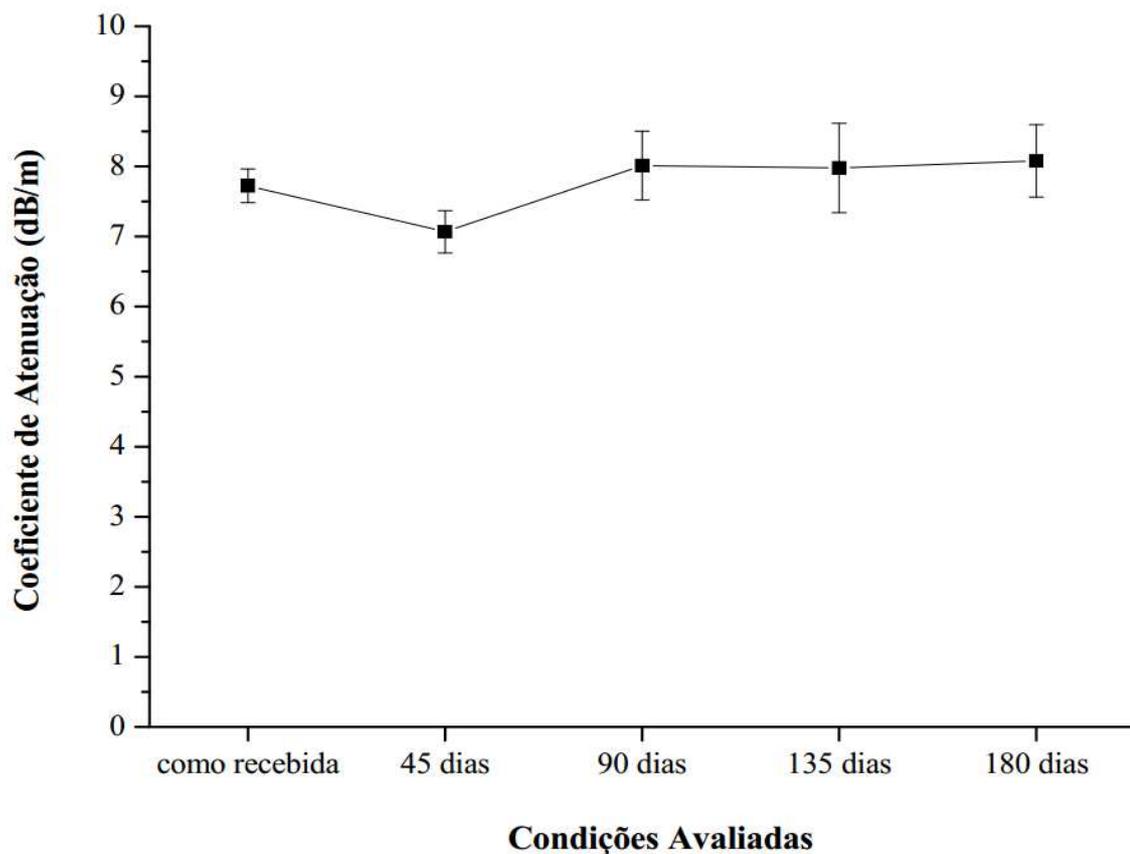


Figura 4.6 – Coeficiente de atenuação dos corpos-de-prova de 6 mm de espessura.

Segundo a Tabela 4.3 e a Figura 4.5, não houve mudanças significativas nos coeficientes de atenuação dos corpos-de-prova de 3 mm nas condições avaliadas. O valor médio encontrado para essa propriedade foi de 7,84 dB/m. Conforme a Tabela 4.4 e a Figura 4.6, um valor aproximado foi encontrado (7,77 dB/m), com o coeficiente de atenuação também se mantendo aproximadamente constante ao longo da degradação acelerada nos corpos-de-prova de 6 mm de espessura.

Esses resultados indicam que os compósitos apresentaram estabilidade quanto à velocidade de propagação e atenuação do sinal acústico diante das degradações aceleradas impostas ao compósito em estudo.

4.2. Ensaios mecânicos

4.2.1. Ensaio de tração

A Figura 4.7 apresenta a curva tensão versus deformação obtida nos ensaios de tração realizados nos corpos-de-prova de 1 mm de espessura, na condição *como recebida*. O Anexo 1 apresenta detalhadamente todas as curvas do ensaio de tração, juntamente com os seus respectivos valores.

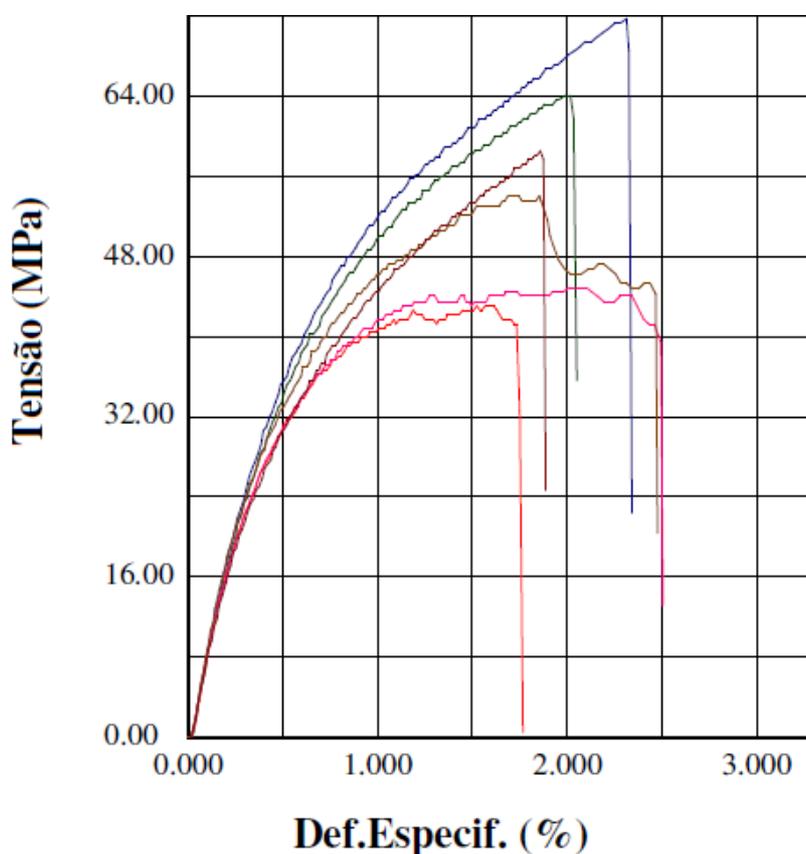


Figura 4.7 – Curva tensão versus deformação obtida nos ensaios de tração realizados nos corpos-de-prova de 1 mm de espessura, na condição *como recebida*.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados do ensaio de tração dos compósitos de 1 mm, 3 mm e 6 mm de espessura nas condições: *como recebida*, 45, 90, 135 e 180 dias degradados aceleradamente. As propriedades mecânicas obtidas nesse ensaio foram: módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento máximo. Os valores apresentados na Tabela 4.5 representam os valores médios e seus respectivos desvios padrões.

Tabela 4.5 – Resultados do ensaio de tração nos compósitos em estudo nas condições de degradação avaliadas.

Propriedade Mecânica	Condições Avaliadas	1 mm	3 mm	6 mm
Módulo de Elasticidade (GPa)	<i>como recebida</i>	8,39 ± 0,90	9,05 ± 0,51	6,71 ± 0,24
	45 dias	6,84 ± 0,50	7,52 ± 0,58	6,24 ± 0,25
	90 dias	7,58 ± 0,74	7,99 ± 0,95	5,99 ± 0,11
	135 dias	7,97 ± 0,69	8,63 ± 0,22	6,95 ± 0,51
	180 dias	7,55 ± 0,91	8,62 ± 0,98	6,90 ± 0,34
Tensão de Ruptura (MPa)	<i>como recebida</i>	53,71 ± 12,82	52,97 ± 6,79	60,78 ± 7,53
	45 dias	44,22 ± 1,17	49,76 ± 10,12	48,13 ± 14,70
	90 dias	41,28 ± 3,04	37,07 ± 4,93	37,63 ± 3,41
	135 dias	50,08 ± 7,20	41,29 ± 10,76	47,95 ± 9,51
	180 dias	44,41 ± 3,87	47,44 ± 8,26	51,78 ± 7,44
Alongamento Máximo (%)	<i>como recebida</i>	2,13 ± 0,31	4,52 ± 1,15	8,01 ± 0,92
	45 dias	2,05 ± 0,40	4,43 ± 0,38	6,47 ± 1,34
	90 dias	1,79 ± 0,22	3,68 ± 0,58	5,48 ± 0,52
	135 dias	1,67 ± 0,19	3,06 ± 1,26	4,98 ± 0,60
	180 dias	1,87 ± 0,30	4,11 ± 0,97	5,44 ± 0,70

Segundo a Tabela 4.5, houve uma redução aleatória do módulo de elasticidade em função do progresso da degradação acelerada nos compósitos de 1 mm de espessura. Houve uma redução de 10,0 % dessa propriedade entre a condição *como recebida* até a condição de 180 dias degradados aceleradamente (8,39 GPa para 7,55 GPa). Para essa propriedade, os resultados apresentados na Tabela 4.5 indicam que os compósitos com 3 mm de espessura também apresentaram uma redução aleatória conforme se progrediu a degradação acelerada. Houve uma redução de 4,8 % dessa propriedade entre a condição *como recebida* até a condição de 180 dias degradados aceleradamente (9,05 MPa para 8,62 MPa). Em contrapartida, os corpos-de-prova com 6 mm de espessura apresentaram um decréscimo no módulo de elasticidade até os 90 dias degradados, seguido de um acréscimo até o último estágio de degradação acelerada. Esses resultados indicam que a rigidez dos corpos-de-prova de menor espessura são mais susceptíveis às degradações aceleradas impostas pela câmara utilizada nesse estudo, indicando que a diminuição do módulo de elasticidade foi mais pronunciada na superfície (amostras mais espessas sofrem menor contribuição da superfície).

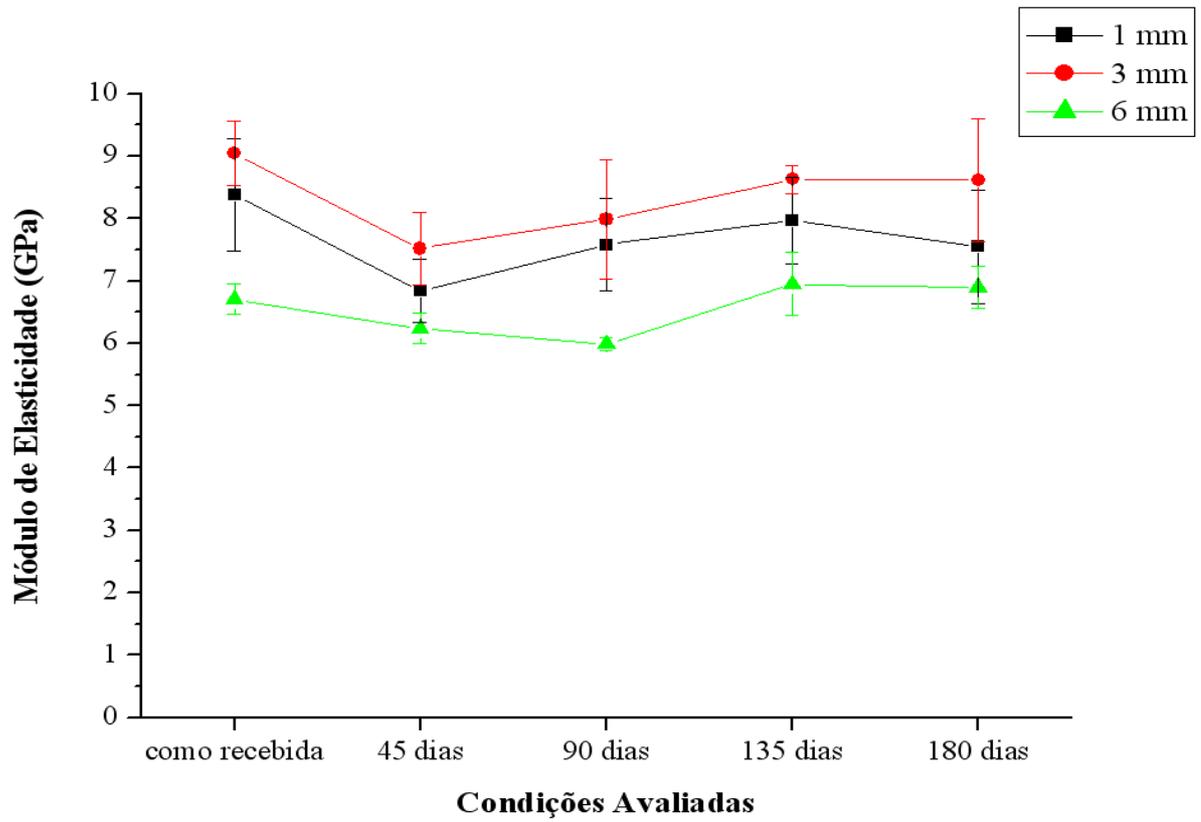
Conforme a Tabela 4.5, houve uma redução aleatória da tensão de ruptura até 180 dias degradados aceleradamente nos compósitos das três espessuras avaliadas. Houve uma redução de 17,3 % dessa propriedade entre a condição *como recebida* até a condição de 180 dias degradados aceleradamente (53,71 MPa para 44,41 MPa) nos compósitos de 1 mm de espessura. Nesse intervalo de degradação acelerada, os compósitos de 3 mm de espessura apresentou uma redução de 10,4 % na tensão de ruptura (52,97 MPa para 47,44 MPa) e 14,8 % para os compósitos de 6 mm de espessura (60,78 MPa para 51,78 MPa). Os compósitos de 1 mm de espessura foram mais influenciados pela degradação acelerada imposta pela câmara utilizada nesse estudo, indicando que a diminuição da tensão de ruptura foi mais pronunciada na superfície.

O efeito reverso ocorre no alongamento máximo. Nessa propriedade, os compósitos de maior espessura tiveram uma maior redução de alongamento máximo (Tabela 4.5), visto que seus módulos de elasticidade (rigidez) não sofreram maiores perdas.

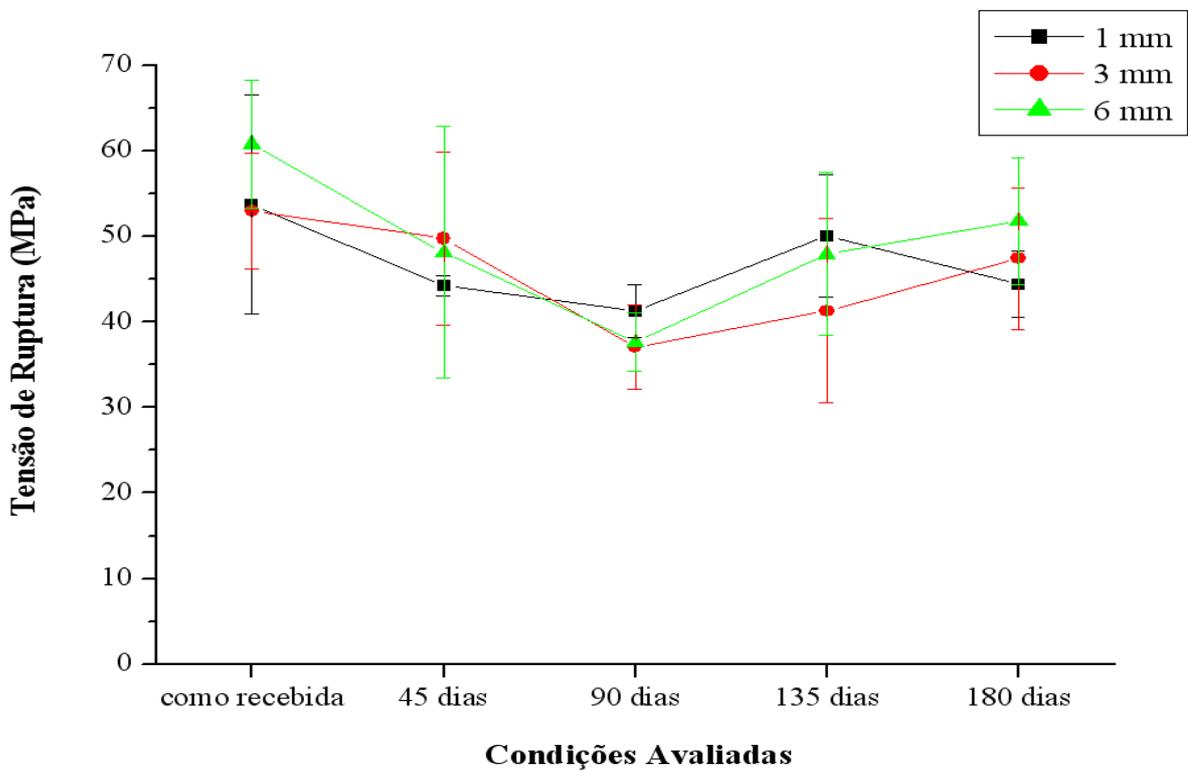
Rodrigues (2007), em seu estudo sobre envelhecimento acelerado (com ciclo de degradação acelerada de 18 dias em radiação UVA e UVB a 60°C e 6 horas de condensação com 95% de umidade à 60°C por 1512 horas), relatou esse efeito reverso em compósitos de 6 mm de espessura constituído de resina poliéster e fibra de vidro. Nesse estudo houve redução da tensão de ruptura (6,98 %), aumento do módulo de elasticidade (20,36 %) e redução do alongamento máximo (22 %). [90]

De forma geral, os resultados dos ensaios de tração encontrados nessa pesquisa indicaram que a degradação foi predominantemente de caráter superficial, modificando em maior percentual as propriedades mecânicas dos compósitos com menor espessura. Além do mais, as amostras mais espessas sofrem menor contribuição da superfície.

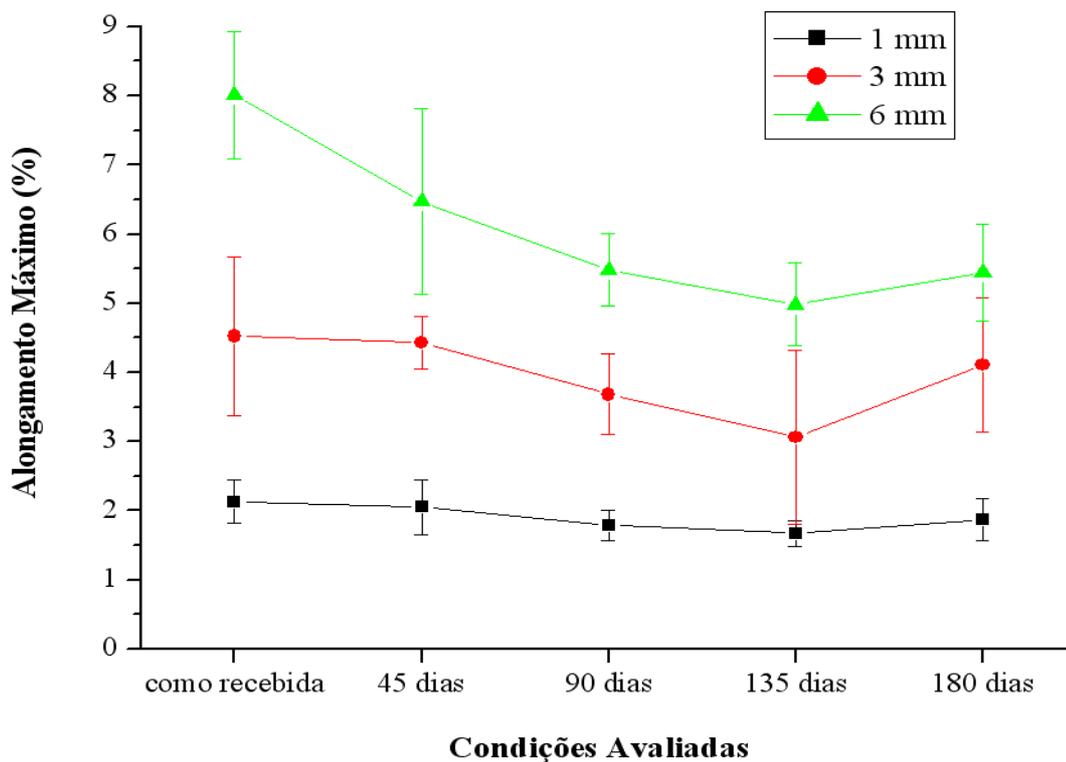
Para melhor visualização, a Figura 4.8 apresenta graficamente os resultados obtidos do ensaio de tração.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.8 - Resultados do ensaio de tração nos compósitos em estudo nas condições de degradação avaliadas: (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de ruptura e (c) alongamento máximo.

Segundo a Tabela 4.5 e a Figura 4.8, alguns resultados obtidos por essa técnica possuem altos valores de desvios padrão, dispersões e ausência de tendências de variações nas propriedades mecânicas conforme a degradação acelerada. Esses acontecimentos podem ter ocorrido devido ao processamento por laminação manual, onde é possível ter um comportamento mecânico aleatório em diferentes regiões da pá eólica, principalmente em razão de bolhas geradas pela catálise da resina epóxi. Outro possível motivo é a não degradação uniforme no interior da câmara de envelhecimento acelerado (seção 3.2).

Benini *et al.* (2011), em suas pesquisas sobre envelhecimento acelerado (com ciclo de radiação UVB a 60°C durante 8 h, seguido por exposição de 4 h ao vapor de água de condensação a 50°C, durante um tempo total de 900 h), também observaram variações de propriedades mecânicas em poliestireno de alto impacto puro (HIPS) e em poliestireno de alto impacto reforçado com 10% (HIPS/10MBF) e 20% (HIPS/20MBF) de fração volumétrica de bagaço de cana-de-açúcar. Com relação ao módulo de elasticidade, houve um aumento de 11,8 % em HIPS, aumento de 7,9 % em HIPS/10MBF e estabilidade dessa propriedade em

HIPS/20MBF após o envelhecimento acelerado proposto. Com relação à tensão de ruptura, houve estabilidade dessa propriedade em HIPS, diminuição de 5,2% em HIPS/10MBF e diminuição de 17,7 % em HIPS/20MBF. [91]

4.2.2. Ensaio de impacto Izod

A Figura 4.9 apresenta um corpo-de-prova de 3 mm e de 6 mm de cada condição avaliada após a realização do ensaio de impacto Izod.

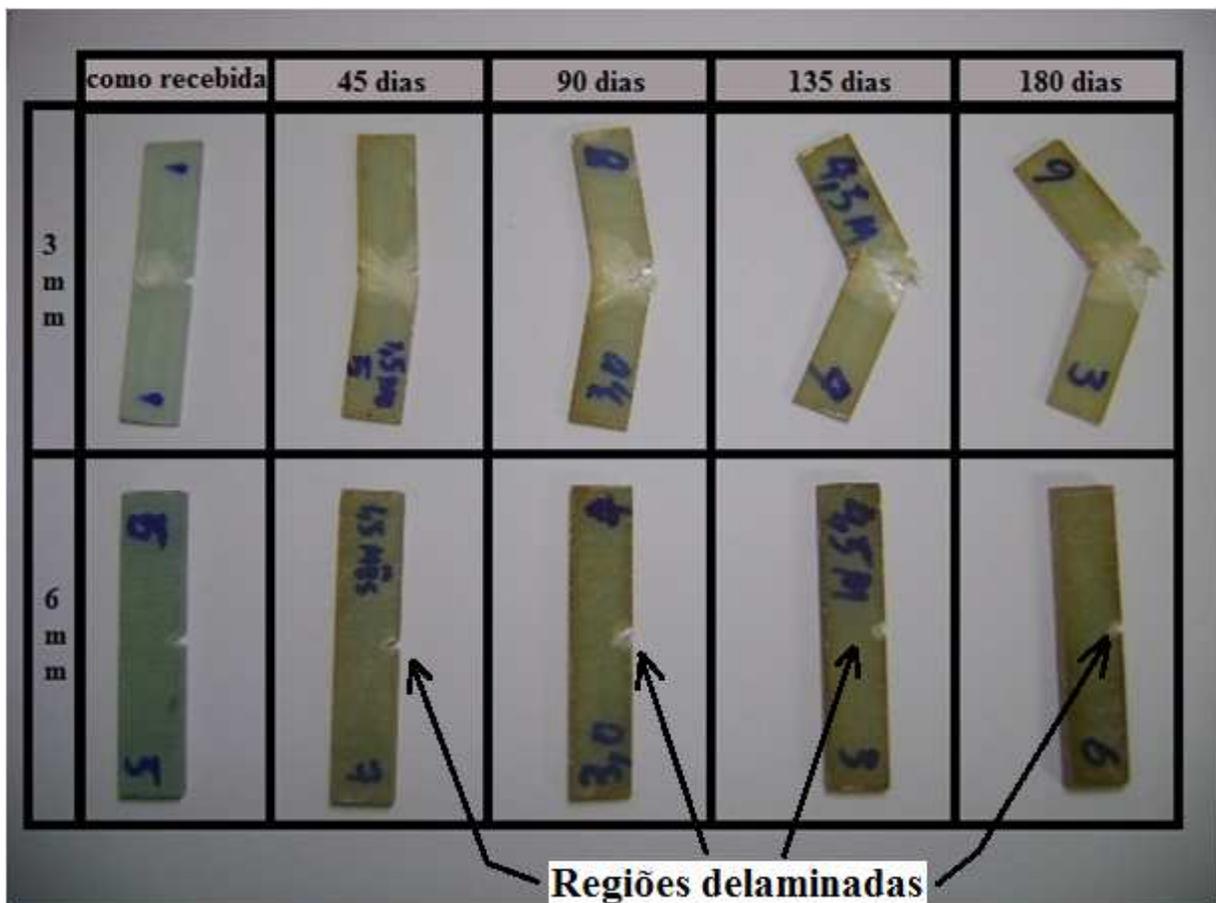


Figura 4.9 – Aspecto visual dos corpos-de-prova após o ensaio de impacto Izod.

De acordo com a Figura 4.9, a energia oferecida pelo pêndulo de 5,5 J não foi suficiente para fraturar os corpos-de-prova de 6 mm de espessura. Porém, é possível detectar uma pequena delaminação na região do entalhe dos corpos-de-prova degradados aceleradamente, o que não ocorre com a condição *como recebida*. Esse defeito pode ser melhor visualizado nas Figura 4.10 e 4.11. Mesmo não fraturando, pode-se afirmar que a

degradação acelerada diminuiu a adesão fibra-matriz para os corpos-de-prova de 6 mm de espessura.

Diante da Figura 4.9, é possível visualizar um aumento da deformação com o tempo de exposição na câmara de envelhecimento acelerado com os corpos-de-prova de 3 mm de espessura após os ensaios de impacto Izod. Nas condições *como recebida* e 45 dias degradados aceleradamente não houve ruptura total dos corpos-de-prova, embora fossem detectadas delaminações e deformações permanentes, ou plásticas, nessas duas condições envolvidas, principalmente na condição 45 dias degradados aceleradamente. Nas demais condições degradadas houve ruptura total devido à energia oferecida pelo pêndulo, sendo mais pronunciado nos corpos-de-prova mais expostos na câmara de envelhecimento acelerado. Similarmente aos corpos-de-prova de 6 mm, pode-se afirmar que a degradação acelerada diminuiu a adesão fibra-matriz para os corpos-de-prova de 3 mm de espessura.

A Figuras 4.10 e 4.11 apresentam uma ampliação de 50x na região do entalhe em “V” em um corpo-de-prova de 6 mm não rompido degradado aceleradamente por 90 dias após o ensaio de impacto Izod.

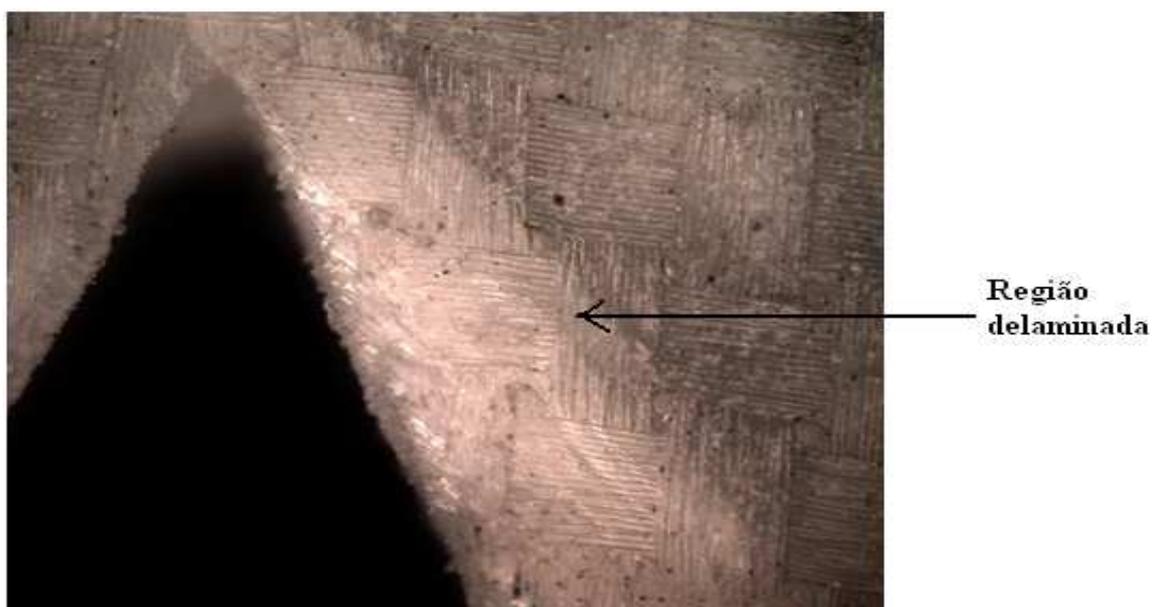


Figura 4.10 – Região delaminada de um corpo-de-prova de 6 mm não rompido degradado aceleradamente por 90 dias após o ensaio de impacto Izod. Ampliação de 50x.

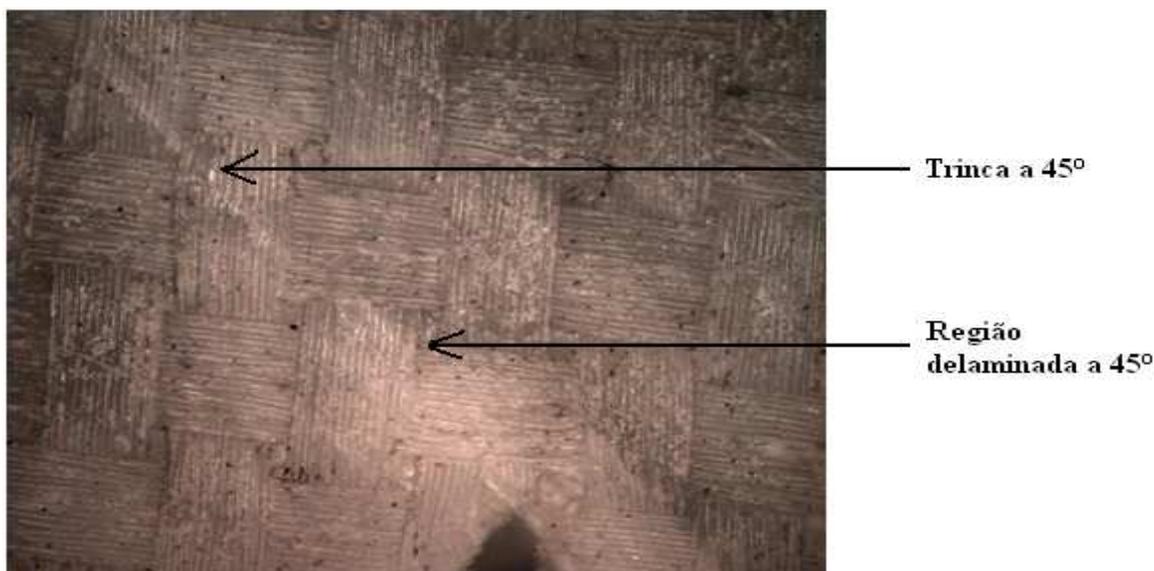


Figura 4.11 – Trinca a 45° e região delaminada a 45° de um corpo-de-prova de 6 mm não rompido degradado aceleradamente por 90 dias após o ensaio de impacto Izod. Ampliação de 50x.

Como esperado, houve maior dano na região do entalhe em “V”, local de maior concentração de tensão (Figura 4.10). Nessa região, houve delaminação, desprendimento fibra-matriz. A Figura 4.11 apresenta o percurso preferencial dessa delaminação. Essa descontinuidade segue os interstícios entre fibras, que por sua vez, estão dispostas com ângulo de 45° (seção 3.1.1).

A Tabela 4.6 e a Figura 4.12 apresentam os valores médios e seus respectivos desvios padrões dos resultados dos ensaios de impacto Izod dos corpos-de-prova de 3 mm de espessura.

Tabela 4.6 – Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod dos corpos-de-prova de 3 mm de espessura.

Condições de degradação acelerada avaliadas	Resistência média ao Impacto Izod (J/m)	Desvio Padrão (±)
<i>como recebida</i>	1802,0*	28,3
45 dias	1791,1*	29,1
90 dias	1439,8	180,6
135 dias	1632,7	177,8
180 dias	1731,6	115,7

(*) não romperam

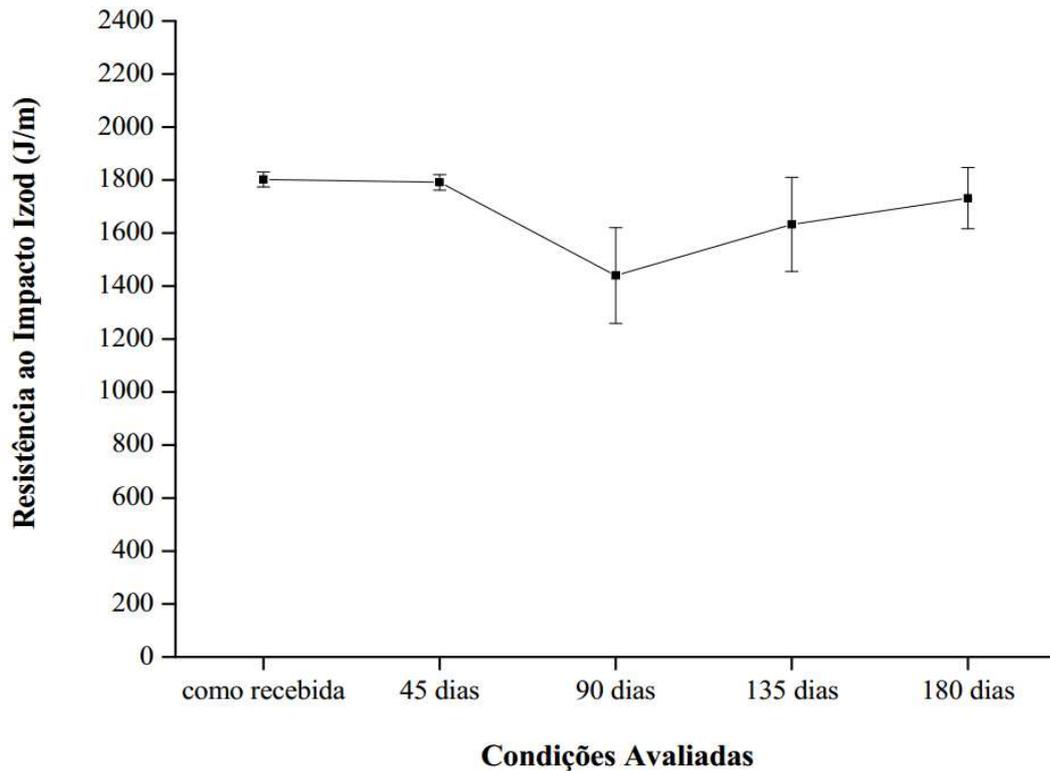


Figura 4.12 – Resistência ao impacto dos compósitos de 3 mm de espessura nas condições avaliadas.

Segundo a Tabela 4.6 e a Figura 4.12, a resistência ao impacto dos compósitos variou com o tempo de degradação acelerada. Como já discutido, os corpos-de-prova na condição “*como recebida*” e 45 dias degradados aceleradamente não apresentaram total ruptura, enquanto que nas condições mais degradadas, houve ruptura ou fratura. A Tabela 4.6 e a Figura 4.12 apresentam essa informação estatística e graficamente, respectivamente.

Mesmo sem ruptura, houve diminuição de resistência ao impacto da condição “*como recebida*” para a condição 45 dias degradados aceleradamente, 1802,0 J/m para 1791,1 J/m.

As condições que houve ruptura ou fratura, 90, 135 e 180 dias degradados aceleradamente, apresentaram uma diminuição aleatória de resistência ao impacto, de tal forma que a condição menos resistente ao impacto foi a 90 dias degradados aceleradamente. Tal evento pode ser explicado devido ao processamento por laminação manual, onde é possível ter um comportamento mecânico dispersivo em diferentes regiões da pá eólica, principalmente em razão de bolhas geradas pela catálise da resina epóxi. Outro possível motivo é a não degradação uniforme no interior da câmara de envelhecimento acelerado.

Contudo, pode-se afirmar que o efeito de envelhecimento que a câmara de envelhecimento proporcionou foi suficiente para diminuir a resistência ao impacto Izod dos materiais compósitos em estudo.

4.3. Análises térmicas

4.3.1. Termogravimétrica (TGA)

A temperatura de operação de um polímero ou compósito de base polimérica deve ser sempre inferior a sua faixa de degradação.

Com a degradação acelerada imposta nos compósitos poliméricos em estudo, foi estudada a presença da instabilidade térmica que pudesse justificar a capacidade desse material ser inutilizável, visto que as pás eólicas ficam expostas às altas temperaturas solares.

A Figura 4.13 apresenta um termograma de TGA de uma amostra na condição *como recebida*.

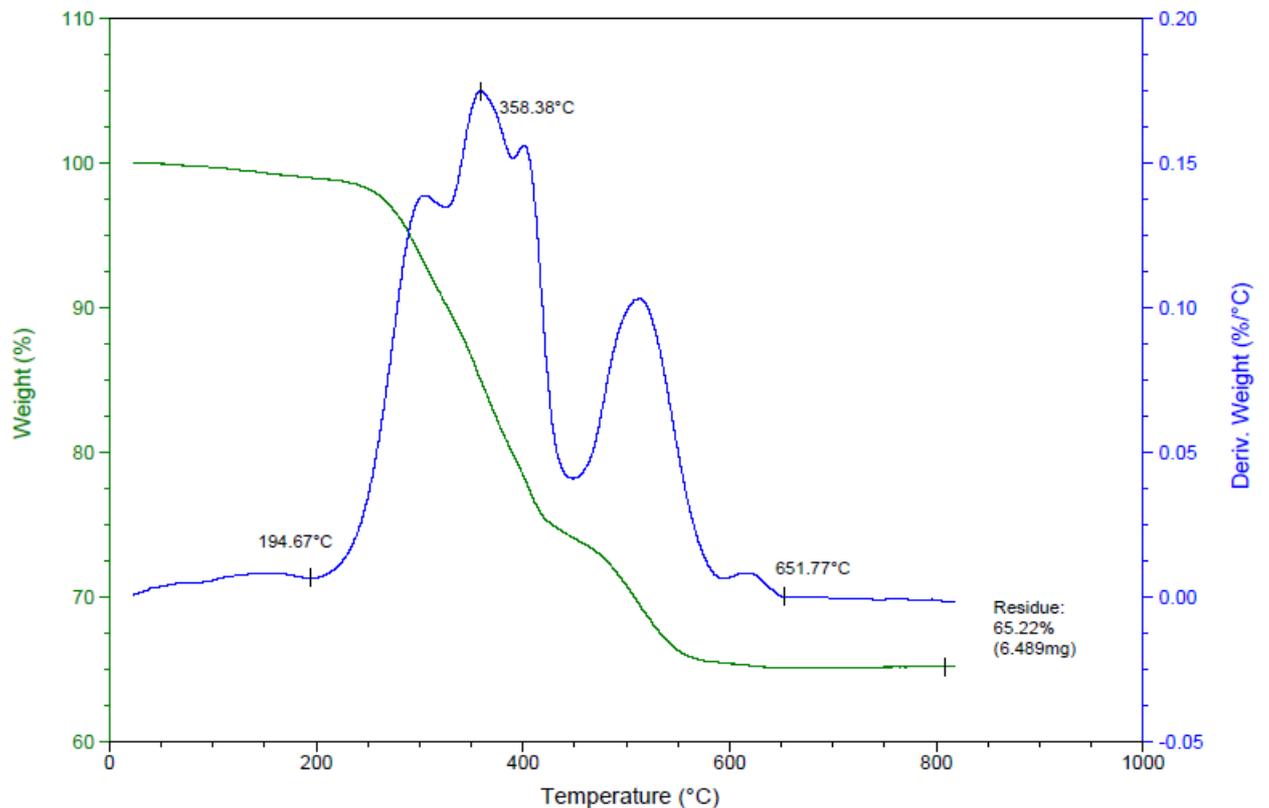


Figura 4.13 - Termograma de TGA de uma amostra na condição *como recebida*.

Segundo a Figura 4.13, a massa residual é de 65,22 % e a temperatura máxima de degradação é de 358,4 °C. Todos os termogramas de TGA estão disponíveis no Anexo 2.

A Tabela 4.7 apresenta a massa residual e a temperatura máxima de degradação de duas amostras para cada condição avaliada nos compósitos em estudo. Os resultados de temperatura máxima de degradação foram obtidos com a termogravimetria derivada (DTG), onde as curvas são registradas a partir das curvas TGA e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm / dt), que é registrada em função da temperatura ou do tempo.

Tabela 4.7 – Massa residual e temperatura máxima de degradação dos compósitos em estudo.

Condições de degradação aceleradas avaliadas	Massa residual (%)			Temperatura máxima de degradação (°C)		
	Amostra 1	Amostra 2	Média	Amostra 1	Amostra 2	Média
<i>como recebida</i>	65,22	67,07	66,15	358,4	348,9	353,7
45 dias	66,54	65,23	65,89	356	343,3	349,7
90 dias	67,87	66,12	67,00	337,6	338,3	338,0
135 dias	66,84	66,20	66,52	335,4	337,6	336,5
180 dias	62,59	67,46	65,03	337,6	334,7	336,2

Segundo a Tabela 4.7, as massas residuais apresentaram valores elevados devido à falta de decomposição da matéria inorgânica, no caso a fibra de vidro, que por sua vez possui temperatura de decomposição superior à temperatura máxima utilizada nesse ensaio (700 °C). A Figura 4.14 ilustra a massa residual pós-ensaio de TGA.



Figura 4.14 – Massa residual pós-ensaio de TGA.

Conforme a Tabela 4.7, é possível afirmar que não houve mudanças significativas na massa residual com o progresso da degradação acelerada, demonstrando que o mesmo percentual de massa entra em decomposição independente de qualquer estágio de degradação acelerada.

Em contrapartida, houve um decréscimo na temperatura máxima de degradação conforme se prosseguia com as degradações aceleradas. A redução foi de aproximadamente 4,9 % na temperatura máxima de degradação quando comparadas as condições *como recebida* e 180 dias degradados aceleradamente (353,66 °C para 336,14 °C).

4.3.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 4.15 apresenta um termograma de DSC de uma amostra na condição *como recebida*.

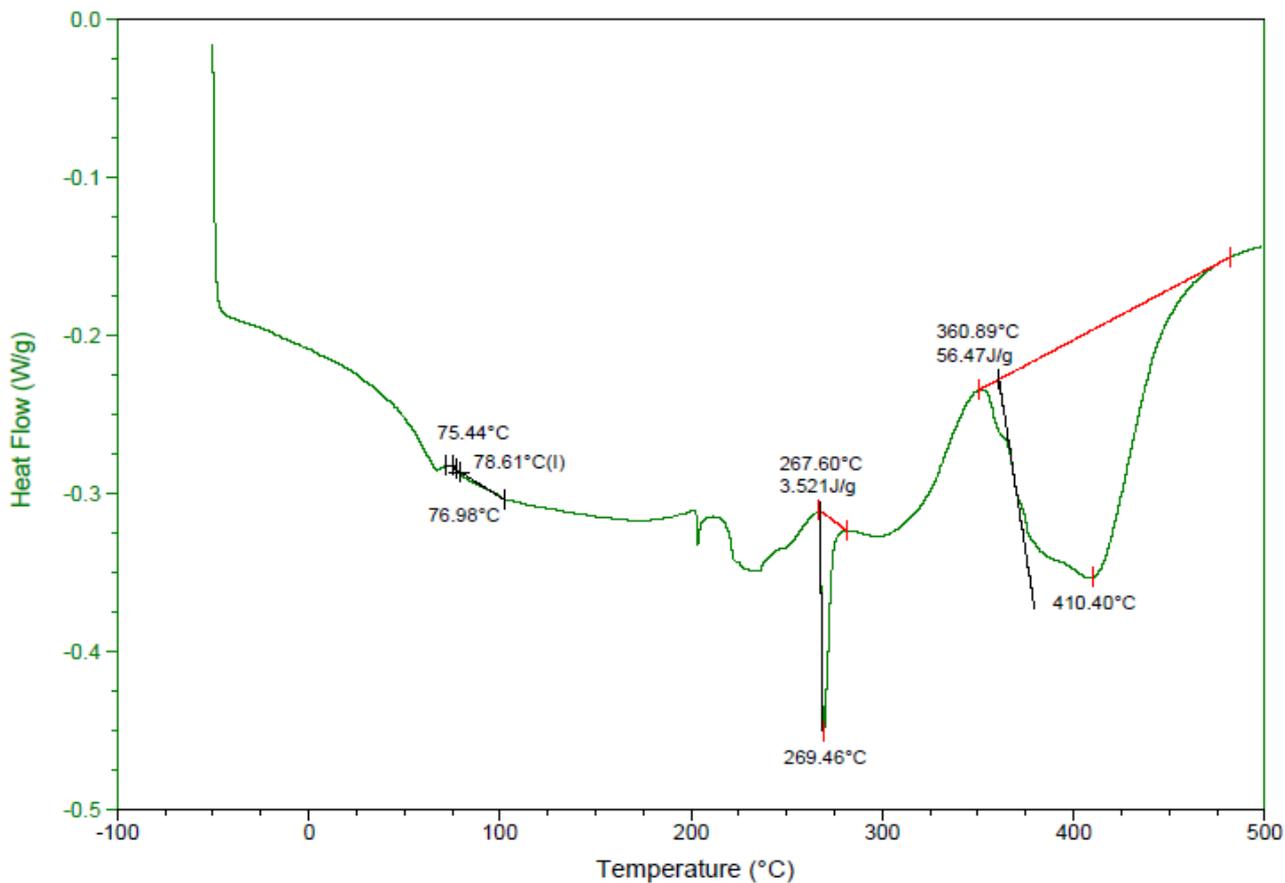


Figura 4.15 - Termograma de DSC de uma amostra na condição *como recebida*

Segundo a Figura 4.15, a temperatura de transição vítrea (T_g) dessa amostra na condição *como recebida* é de 78,61 °C. Todos os termogramas de DSC estão disponíveis no Anexo 3.

A Figura 4.16 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos em estudo nas condições de degradação avaliadas.

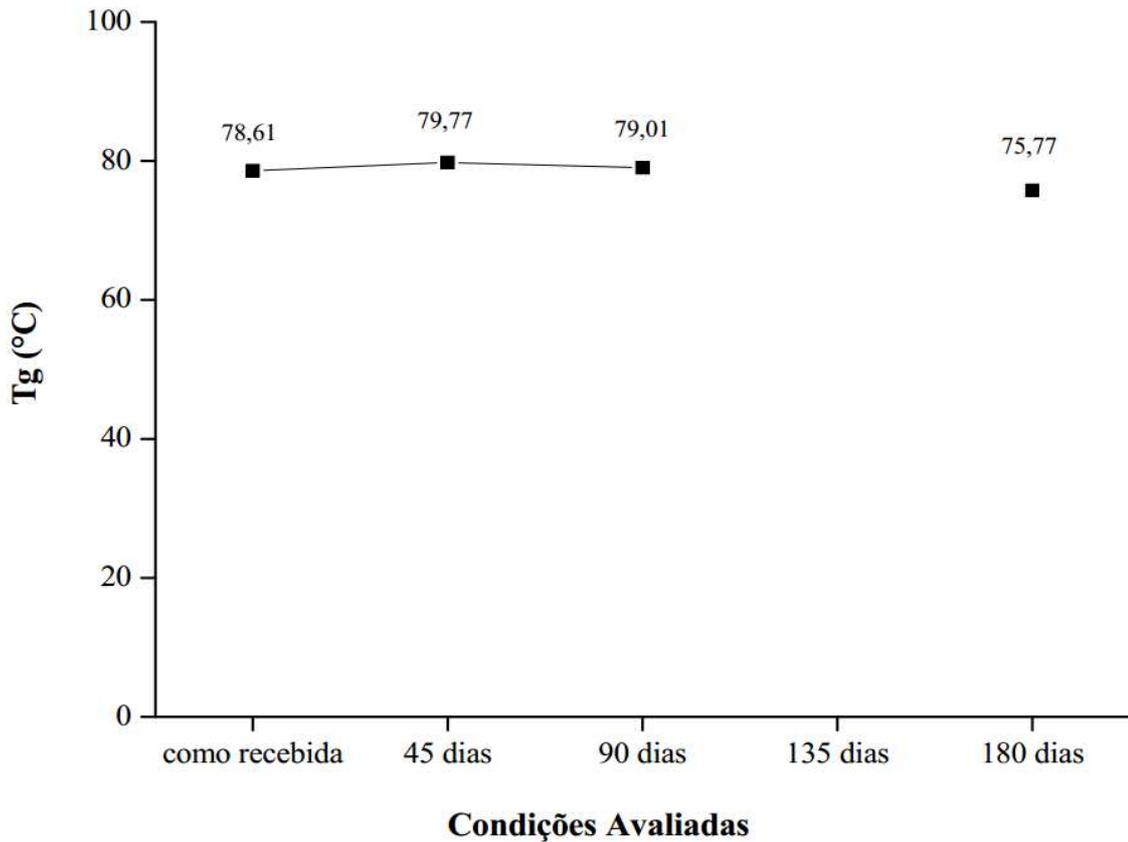


Figura 4.16 – Temperatura de transição vítrea dos compósitos nas condições avaliadas.

A temperatura de transição vítrea da condição 135 dias degradados não estava visível e não possível determiná-la (Anexo 3.4). Segundo a Figura 4.16, a Tg da condição 180 dias degradados foi levemente inferior às demais condições. Essa diminuição da Tg se dá devido ao efeito plastificante da umidade absorvida. Esses efeitos podem ser reversíveis quando a exposição ocorre por um período de curta duração. Porém, quando a exposição por umidade, associados a mudanças de temperatura, ocorre por períodos prolongados, os efeitos podem ser irreversíveis. Essa redução da Tg está em concordância com a literatura (seção 2.6.3). [58]

Kajorncheappunngam (1999), em sua pesquisa sobre degradação, observou uma redução na Tg da resina epóxi. Nesse estudo, a técnica de DSC foi utilizada para avaliar a Tg em resina epóxi nas seguintes condições: imersa em solução salina por 3 e 5 meses, e as temperaturas de transição vítrea foram de 80,44 °C e 76,66 °C, respectivamente. Kajorncheappunngam (1999) também avaliou a resina epóxi imersa em solução de 5 molar NaOH por 3 e 5 meses, obtendo-se temperatura de transição vítrea de 79,20 °C e 77,19 °C, respectivamente. E por fim, imersa em água destilada por 3 e 5 meses, resultando em 80,09 °C e 78,76 °C de temperatura de transição vítrea, respectivamente. A Tg apresentou redução em todas as três condições avaliadas. [92]

4.4. Microscopia óptica

O revestimento de poliuretano foi a região mais exposta à radiação UVB e à umidade, visto que os corpos-de-prova foram colocados com a superfície do revestimento diretamente exposta às lâmpadas de UVB. A Figura 4.17 apresenta a vista superior do efeito da degradação acelerada nas condições avaliadas desse revestimento. A ampliação para a obtenção dessas imagens foi de 100x. Para apresentar as características do revestimento mediante as degradações com maior clareza, esse revestimento não foi lixado e nem polido.



(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 4.17 – Revestimento de poliuretano nas condições avaliadas: (a) *como recebida*, (b) 45, (c) 90, (d) 135 e (e) 180 dias degradados aceleradamente. Ampliação de 100x.

Segundo a Figura 4.17, não houve alterações significativas no aspecto visual do revestimento de poliuretano conforme o progresso das degradações aceleradas, mediante ampliações de 100x. As irregularidades observadas no revestimento da condição *como recebida* (Figura 4.17 a) dá-se em virtude do mesmo ser inserido por pistola. A inserção por pistola não garante uniformidade de rugosidade superficial em todas as regiões do revestimento. As demais condições ficaram suscetíveis ao empoamento, oriundo da radiação ultravioleta imposta pela câmara de envelhecimento acelerado. Esse fenômeno pode ter removido essa camada irregular, deixando a camada externa do revestimento mais uniforme, embora reduzindo sua espessura. Esse assunto será melhor abordado na próxima seção.

Outra região possivelmente degradada seria a interface poliuretano-epóxi. A Figura 4.18 apresenta a seção transversal de uma amostra do compósito na condição *como recebida*, juntamente com seus constituintes. A Figura 4.19 apresenta a seção transversal dos compósitos nas outras condições avaliadas, 45, 90, 135 e 180 dias degradados aceleradamente. As seções transversais apresentadas na Figura 4.19 ficaram diretamente expostas à radiação UVB e à umidade, ou seja, encontram-se na camada externa do compósito. A ampliação para a obtenção dessas imagens foi de 100x. Para obtenção dessas imagens foi necessário lixamento e polimento conforme seção 3.3.4.

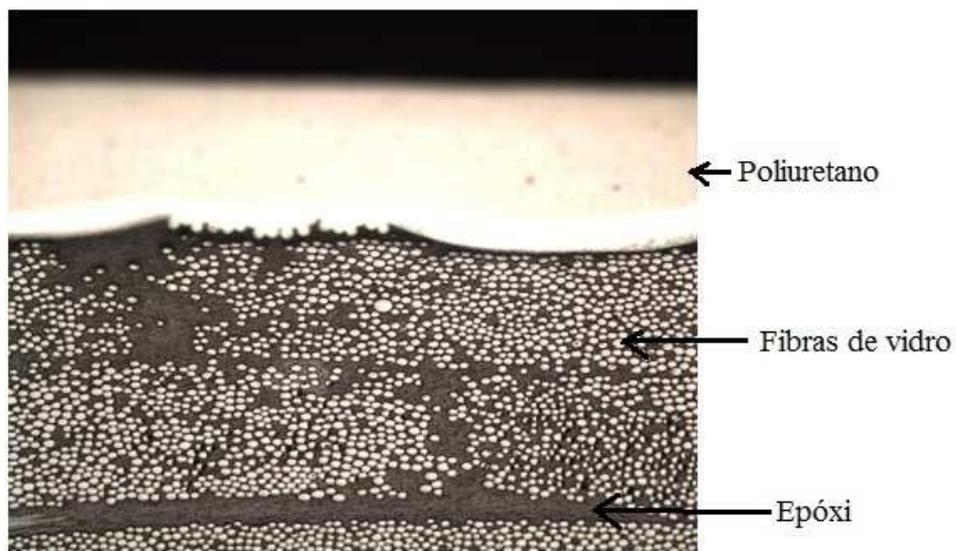


Figura 4.18 – Seção transversal externa do compósito na condição *como recebida*.
Ampliação de 100x.

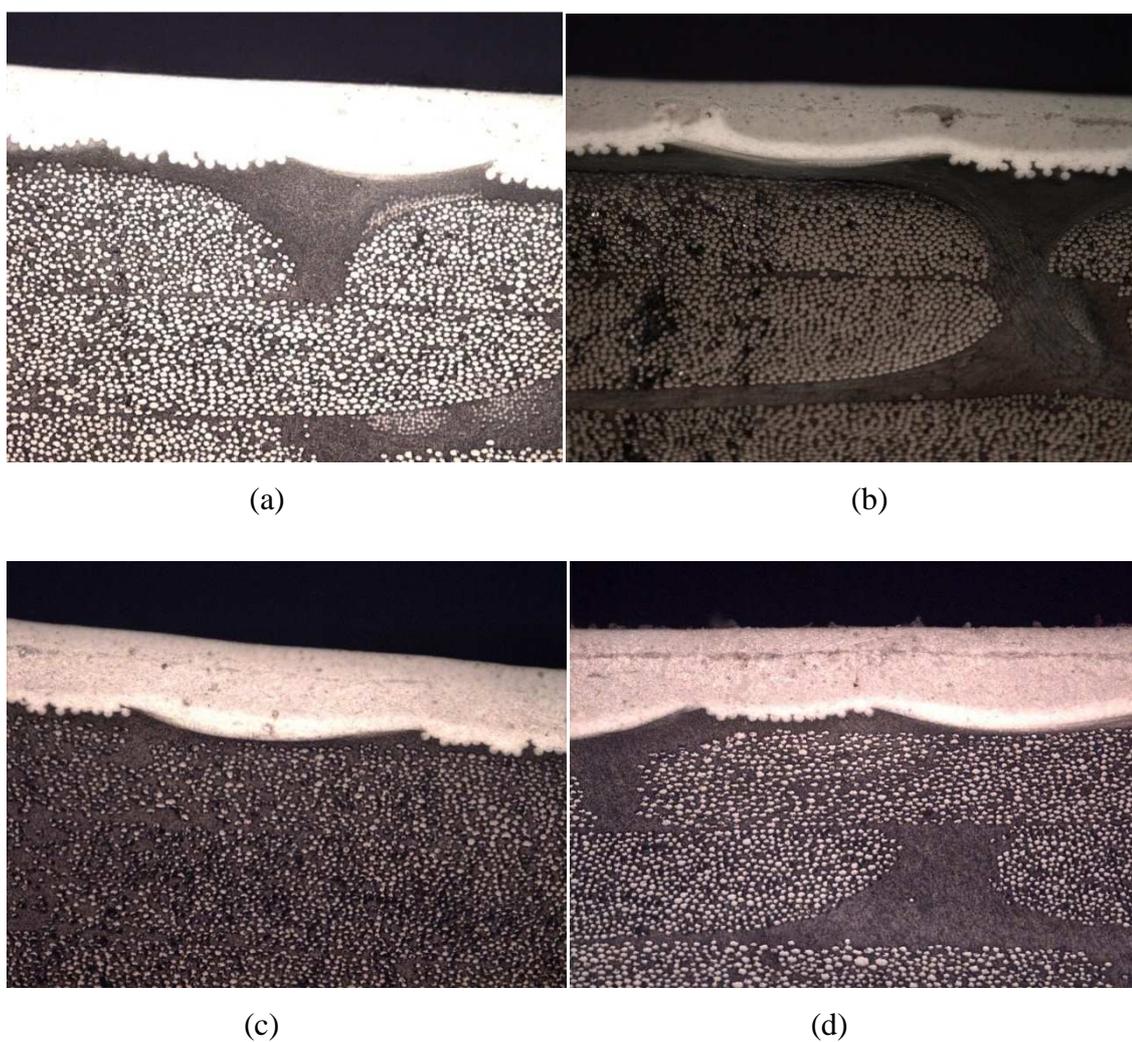
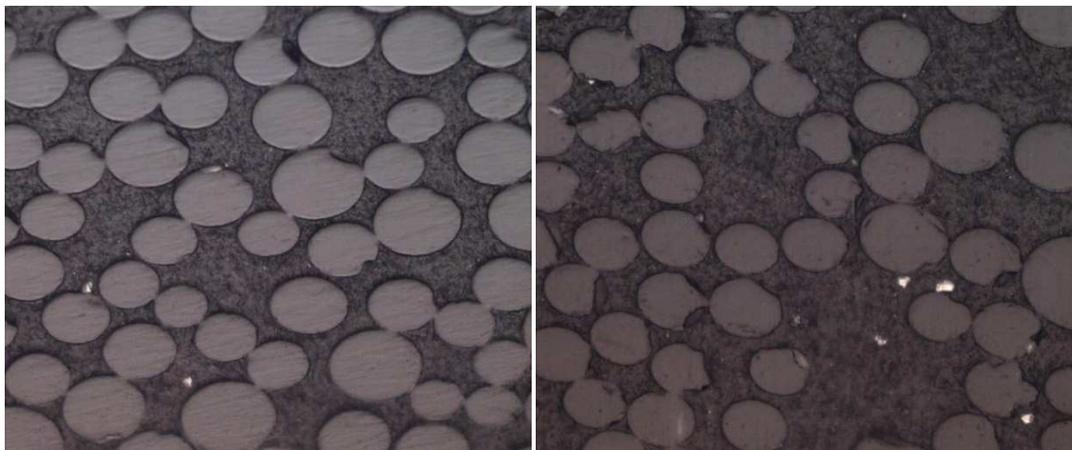


Figura 4.19 - Seção transversal do compósito nas condições: (a) 45, (b) 90, (c) 135 e (d) 180 dias degradados aceleradamente. Ampliação de 100x.

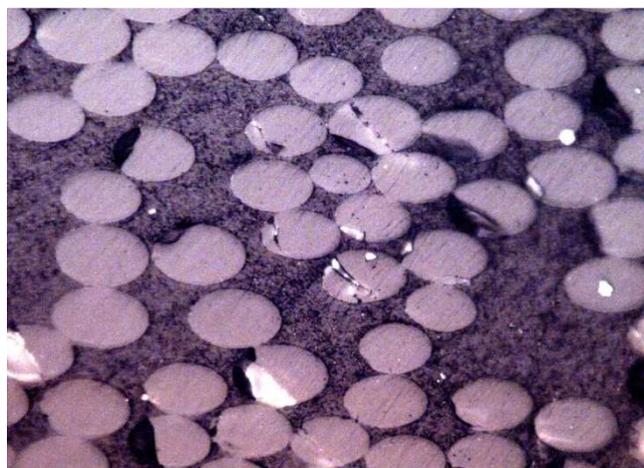
Por análise óptica da seção transversal externa do compósito (Figuras 4.18 e 4.19), as degradações aceleradas não influenciaram na interface poliuretano-epóxi. O revestimento de poliuretano mostrou-se invariável mediante ao envelhecimento acelerado. Essas imagens reforçam que o revestimento de poliuretano possui bom desempenho absorvendo os ataques fotoquímicos, térmicos e higrotérmicos que a câmara de envelhecimento acelerado oferece, conforme ressaltado na seção 4.2.1.

Por fim, a interface fibra-matriz também foi avaliada. A Figura 4.20 apresenta a seção transversal de uma amostra do compósito em estudo nas condições avaliadas. As seções transversais apresentadas na Figuras 4.20 ficaram diretamente expostas à radiação UVB e à umidade, ou seja, encontram-se na camada externa do compósito.

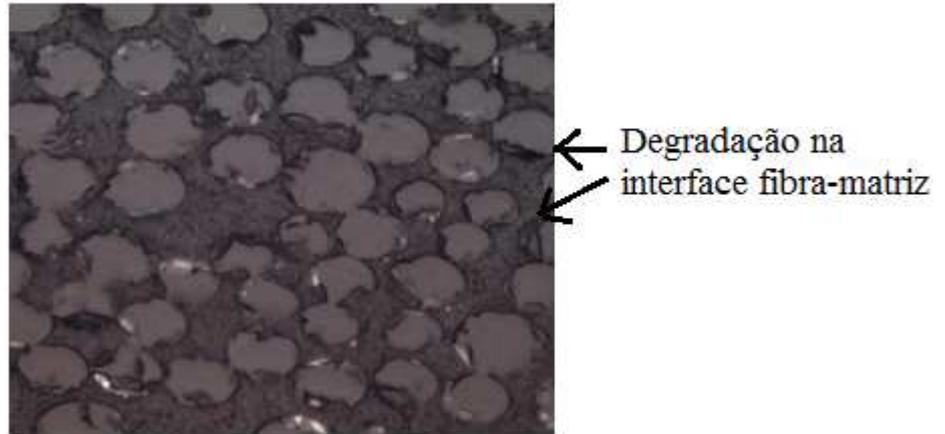


(a)

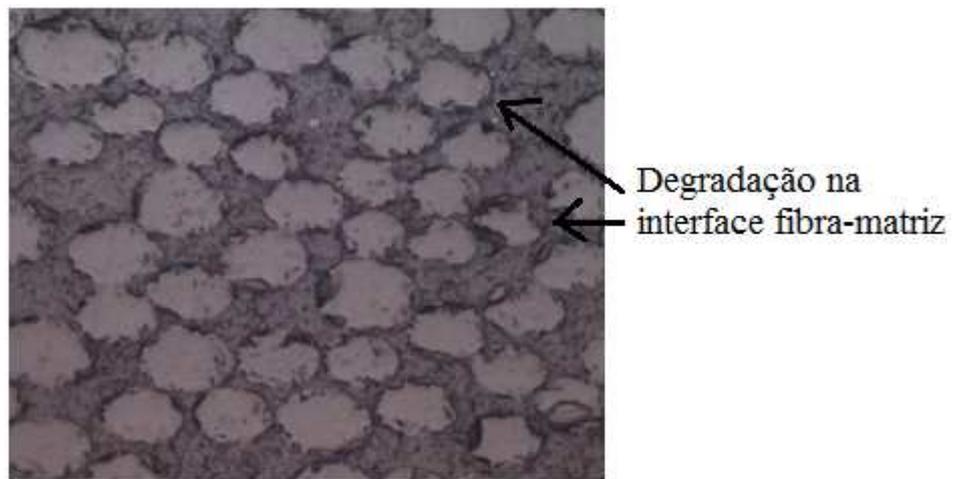
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.20 - Seção transversal externa do compósito nas condições: (a) *como recebida*, (b) 45, (c) 90, (d) 135 e (e) 180 dias degradados aceleradamente. Ampliação de 1000x.

Conforme a Figura 4.20, existiu degradação da interface fibra-matriz na seção transversal externa do compósito conforme o progresso do envelhecimento acelerado. Sabe-se que a água (ou vapor d'água) pode afetar a matriz, as fibras e mesmo a interface, causando perda de aderência entre matriz e fibra, influenciando na própria integridade do compósito. Segundo Mariatti e Chum (2005), isto sugere que, nessa região, a absorção da umidade ocorreu por difusão volumétrica (a cinética de absorção geralmente segue a Lei de Fick). [93]

Foi verificado também que a degradação originada pela câmara de envelhecimento acelerado é diretamente na região de exposição, onde este tipo de degradação só se propaga quando a região anteriormente exposta é totalmente degradada. A Figura 4.21 apresenta a seção transversal interna degradada até o último estágio (180 dias).

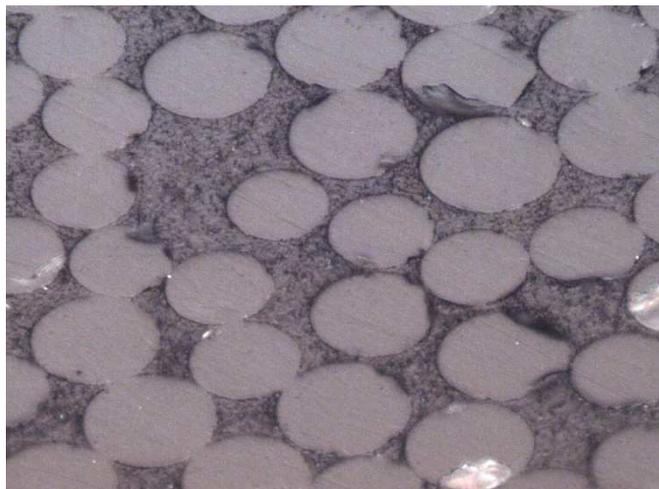


Figura 4.21 – Seção transversal interna de um corpo-de-prova degradado 180 dias aceleradamente. Ampliação de 1000x.

Segundo a Figura 4.21, a seção transversal interna degradada até o último estágio mostrou-se similar à condição como recebida (Figura 4.20 a). As demais condições degradadas avaliadas também se mostraram invariáveis nessa região.

Esses resultados estão em concordância com a pesquisa de Rodrigues (2007). Nesse estudo, mediante a técnica óptica empregada, foi encontrada degradação na interface fibra-matriz apenas na seção transversal exposta à radiação. Para essa pesquisa, compósitos de matriz poliéster e reforçados de fibra de vidro foram avaliados mediante degradação acelerada, com ciclos de degradação acelerada de 18 horas em radiação UVA e UVB a 60°C e 6 horas de condensação com 95% de umidade a 60°C por 1512 horas. [90]

4.5. Grau de empoamento

A Figura 4.22 apresenta a distribuição do grau de empoamento do revestimento de poliuretano mediante as degradações aceleradas impostas. A numeração de 1 a 5 foi determinada de acordo com o grau de empoamento por meio de comparação com padrões visuais, conforme Figura 3.17 (seção 3.3.5).

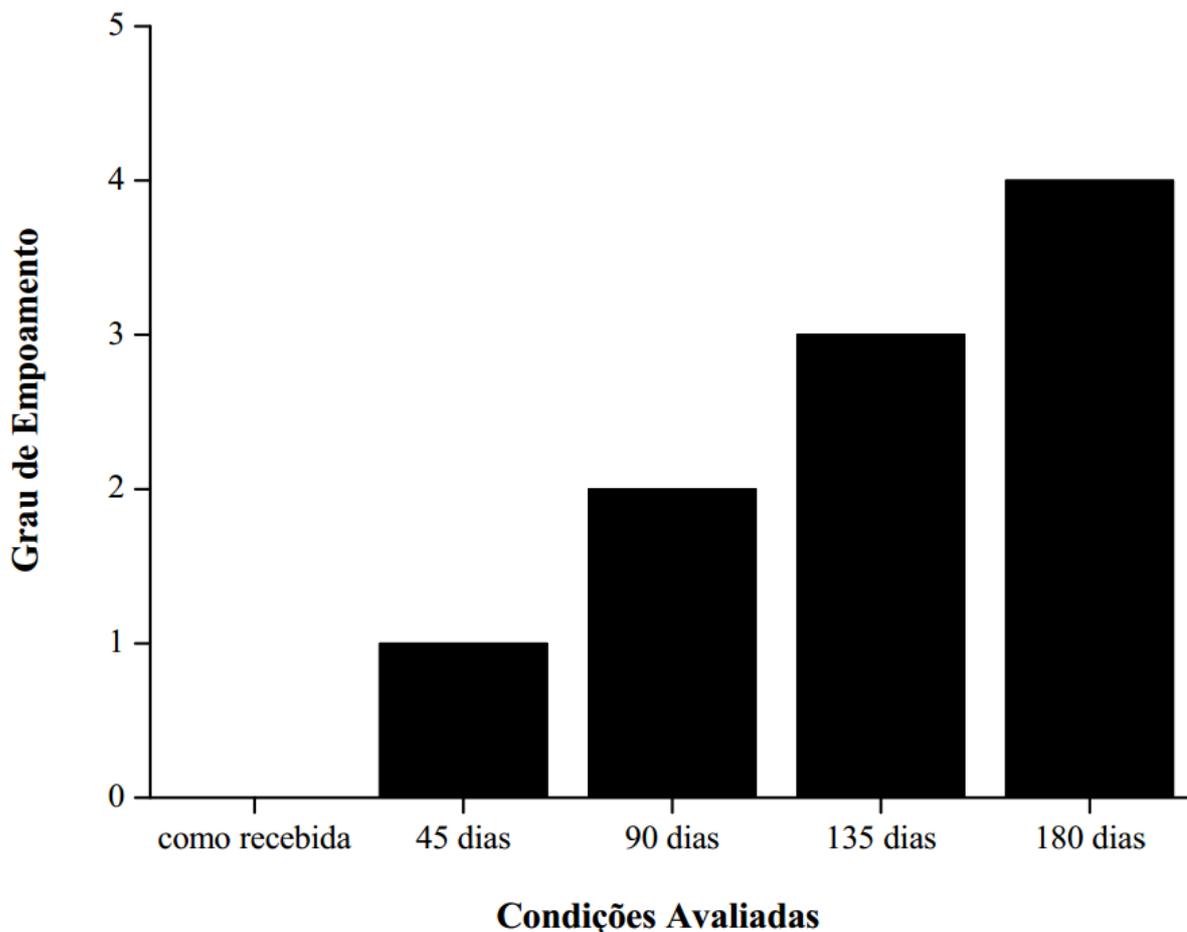


Figura 4.22 - Distribuição do grau de empoamento do revestimento de poliuretano mediante as degradações aceleradas impostas.

Conforme a Figura 4.22, o revestimento de poliuretano liberou um ou mais constituintes, sob a forma de poeiras finas e pouco aderentes, conforme o progresso da degradação acelerada imposta pela câmara. O desgaste desse revestimento apresentou-se de forma ascendente.

Essa técnica de medição do grau de empoamento mostrou-se bastante válida, visto que na microscopia óptica não foi possível detectar quaisquer falhas no revestimento de poliuretano no decorrer da degradação acelerada.

Esse desgaste do revestimento de poliuretano está em concordância com os estudos de Fragata (2010). Nessa pesquisa, conforme técnica de medição do grau de empoamento empregada, o revestimento de poliuretano acrílico alifático apresentou após 1390 horas de radiação UVB, 1385 horas de radiação UVA e 4000 horas de radiação UVA, um grau 0 de empoamento em cada situação de degradação. Entretanto, no mesmo estudo, um revestimento

de poliuretano alifático apresentou graus 2,5, 0 e 3 nos respectivos períodos de degradação acelerada do outro revestimento. Os ciclos de degradação acelerada utilizados nesse estudo foram de 8 horas em radiação UVA ou UVB a 60°C e 4 horas de condensação com 95% de umidade a 50°C. [94]

5. Conclusão

Quanto à medição das propriedades acústicas como avaliação do envelhecimento acelerado utilizando ensaios não-destrutivos, pôde-se concluir que:

- Pela técnica de ultrassom não foi possível avaliar os efeitos do envelhecimento acelerado impostos pela câmara;
- As duas técnicas empregadas por emissão acústica (máximos absolutos e superposição) convergiram para valores próximos, mostrando flexibilidade de utilização;
- A velocidade de propagação do sinal acústico não apresentou tendências evidentes de alteração conforme o progresso da degradação acelerada nos corpos-de-prova de 3 e 6 mm de espessura. Entretanto, os altos desvios padrões encontrados nessas medições, em virtude do caráter anisotrópico desse material, dificultaram suas análises;
- Os valores pouco variáveis do coeficiente de atenuação dos materiais compósitos, também medidos por emissão acústica, corroboraram para demonstrar sua estabilidade acústica.

Quanto à medição das propriedades mecânicas como avaliação do envelhecimento acelerado utilizando ensaios de tração e impacto Izod, pôde-se concluir que:

- Os compósitos em estudo tiveram redução do módulo de elasticidade e da tensão de ruptura com o progresso da degradação acelerada. Esse efeito foi mais pronunciado nos compósitos de menor espessura, exceto no alongamento máximo, que teve essa propriedade mais prejudicada para os compósitos de maior espessura. Esses dados indicaram que a degradação foi predominantemente de caráter superficial, modificando em maior percentual as propriedades mecânicas dos compósitos com menor espessura;
- O envelhecimento acelerado reduziu a resistência ao impacto Izod dos compósitos de 3 e 6 mm de espessura.

Quanto à medição das propriedades térmicas como avaliação do envelhecimento acelerado utilizando TGA e DSC, pôde-se concluir que:

- Pela técnica de TGA, houve uma redução de 4,9 % na temperatura máxima de degradação quando comparadas as condições *como recebida* e 180 dias envelhecidos aceleradamente;
- Não houve mudanças significativas na massa residual com o progresso da degradação acelerada;
- Pela técnica de DSC, a temperatura de transição vítrea (Tg) da condição 180 dias foi levemente inferior às demais condições.

Quanto à medição das propriedades visuais como avaliação do envelhecimento acelerado utilizando microscopia óptica e grau de empoamento, pôde-se concluir que:

- Diante da técnica de microscopia óptica, não houve alterações significativas no aspecto visual do revestimento de poliuretano e na interface poliuretano-epóxi (face diretamente exposta às intempéries da câmara) conforme o progresso do envelhecimento acelerado;
- Houve degradação da interface fibra-matriz na seção transversal exposta do compósito conforme o progresso dessa degradação. A seção transversal interna (não exposta) se mostrou invariável;
- A medição do grau de empoamento mostrou-se como uma técnica mais eficiente para caracterizar os efeitos impostos pela câmara de envelhecimento acelerado no revestimento de poliuretano;
- O revestimento de poliuretano apresentou um aumento no grau de empoamento conforme o progresso do envelhecimento acelerado, atingindo o grau 4 para a condição 180 dias degradados aceleradamente.

6. Sugestões para trabalhos futuros

- Correlação entre o envelhecimento acelerado imposto nesse estudo e envelhecimento natural em diversas regiões do Brasil (preferencialmente em regiões de maior potencial eólico).
- Desenvolvimento de uma técnica eficaz pra caracterização de compósitos por ultrassom.
- Estudo de mecânica de fratura dos corpos-de-prova em decorrência da degradação acelerada.
- Aplicar ou simular as tensões mecânicas que uma pá eólica é submetida, juntamente com degradações aceleradas e avaliar seus efeitos.
- Determinação da profundidade das modificações químicas ocorridas no compósito por espectro de infravermelho pela técnica de ATR (reflectância total atenuada) (seção 2.6.2).
- Determinação do Índice de Carbonila (IC) no compósito com o tempo de envelhecimento acelerado por meio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

7. Referências Bibliográficas

- [1] Disponível na Internet, na URL: [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/06-Energia_Eolica\(3\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/06-Energia_Eolica(3).pdf), capturado em 23.03.2011 às 19 horas.
- [2] Disponível na Internet, na URL: www.tecsis.com, capturado em 23.03.2011 às 19:30.
- [3] ROMARIZ, L. A. “*Dano em placas laminadas devido ao impacto a baixas velocidades.*” Dissertação de M.Sc. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2008.
- [4] PIERIN, I. “*Estudo de estabilidade de perfis pultrudados de materiais PRFV*”. Dissertação de M.Sc. UFSC, Santa Catarina, 2005.
- [5] ALBUQUERQUE, R. J. “*Desenvolvimento de Material Compósito para Reforço de Dutos de Aço*”. Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [6] *Material Science And Engineering - An introduction*. Callister, William D. Jr.. Seventh Edition
- [7] Disponível na Internet, na URL: www.spsystem.com, capturado em 15.03.2011 às 14 horas.
- [8] LANEY, P., “*Use of Composite Pipe Materials in the Transportation of natural Gas*”, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Fossil Energy Technologies Departament, 2002.
- [9] Disponível na Internet, na URL: www.redrockstore.com/resin.htm, capturado em 16.03.2011 às 10 horas.
- [10] Disponível na Internet, na URL: www.azom.com, capturado em 10.03.2011 às 15 horas.

- [11] SOBRINHO, L. L. “*Desenvolvimento de Matriz Polimérica para Material Compósito visando o Reforço de Dutos de Aço*”. Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [12] LIONETTO, F., RIZZO, R., LUPRANO, V. A. M. et al, “*Phase Transformation during the Cure of Unsaturated Polyester Resins*”. *Materials Science & Engineering A*, v.370, pp. 284-287, 2004.
- [13] CLARKE, J., L., “*Structural Design of Polymer Composites, Eurocomp Design Code and Handbook*”. 1st edition. London, E FN SPON, 1996.
- [14] ALVES, A. L. S. “*Processamento de placas compósitas pela técnica de moldagem por infusão de resina de seemann (SCRIMP)*”. Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- [15] GILLIO, E. F., “*Co-Injection Resin Transfer Molding of Hybrid Composites.*” CCM Report 97-23, Center Composite Materials, University of Delaware, Newark, Delaware, USA, 1997.
- [16] Disponível na Internet, na URL: <http://www.silaex.com.br>, capturado em 03.03.2011.
- [17] Woods, George. “*The ICI Polyurethane Book*”. John Wiley & Sons. 1987.
- [18] bOertel, Gunter. “*Polyurethane Handbook*”. Hanser Publishers. Munique, 1985.
- [19] Informações Técnicas: Defeitos de Pintura, Renner. Disponível na Internet, na URL: <http://www.rennercoatings.com/hotsite/site/defeitos5.html>, capturado em 03.11.2011 às 14:00.
- [20] Saunders. J.H.; Frisch, K.C. “*Polyurethanes Chemistry and Technology*”. Robert E. Krieger Publishing Company. Florida, 1983.
- [21] DONADIO, P. A., Manual Básico sobre Tintas, Águia Química. Janeiro 2011.

- [22] PIERIN, I. “*Estudo de estabilidade de perfis pultrudados de materiais PRFV*”. Dissertação de M.Sc. UFSC, Santa Catarina, 2005.
- [23] KAW; A. A., “*Mechanics of composite materials*”, CRC Press LLC, USA, 1997.
- [24] JONES, R.M., “*Mechanics of composite materials*”. McGraw Hill Books. Washington, D.C., 1975.
- [25] AMERICAN CONCRETE INSTITUTE – *State-of-the-Art Report on Fiber Reinforced Plastic (FRP) – Reinforcement for Concrete Structures*. (ACI 440.R-96), ACI Committee 440, Detroit, USA, 1996, 65p.
- [26] SCHWARTZ; M. M., “*Composite materials handbook*”. McGraw Hill Books, USA, 1984.
- [27] BLASS; A., “*Processamento de polímeros*”. Editora da UFSC, Florianópolis, SC, 1988.
- [28] PIERIN; I., “*Análise linear de estabilidade em perfis pultrudados*”. Monografia de Conclusão de Curso, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2002.
- [29] SILVESTRE; N., CAMOTIM; D., BATISTA; E., NAGAHAMA; K., “*Buckling behaviour of thin-walled composite columns using generalised beam theory*”. *Thin-Walled Structures - Advances and Developments*, J. Zaras, K. Kowal-Michalska, J. Rhodes (Eds.), Elsevier, p. 329-337, 2001.
- [30] HULL; D., “*An introduction to composites materials*”, London, Cambridge University Press, 1981.
- [31] KIM, D.; H., “*Composite structures for civil and architectural engineering*”. Published by E & FN Spon, an imprint of Chapman & Hall. London. 1995.
- [32] AGARWAL; B.D. e BROUTMAN; L.J., “*Analysis and desempenho of fiber composites*”. 2ª Edition, Jonh Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.

- [33] SANTOS NETO; A.B.S., “*Desenvolvimento de um sistema de laje mista de concreto com perfis pultrudados de materiais compostos avançados*”. Qualificação de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- [34] Murphy, John, *The Reinforced Plastic Handbook*. 2nd. Ed. Elsevier Advanced Tecnology. Oxford. England. 1998
- [35] Harper, Charles A. *Handbook of Plastics. Elastomers and Composites*. 2nd. Ed. McGraw-Hill. New York. USA. 1992.
- [36] REZENDE M. C., COSTA M. L, BOTELHO, E. C. *Compósitos Estruturais: Tecnologia e Prática*. Art Liber Editora, 2011.
- [37] Disponível na Internet, na URL: <http://www.basf.com.br/?id=6654>, capturado em 27.03.2012, às 18:30.
- [38] Disponível na Internet, na URL: <http://www.auchencorth.org.uk/documents/safety.pdf>, capturado em 28/03/2012, às 15:30.
- [39] J. C. Pires, B. F. Oliveira. “*Modelagem e Simulação Virtual de Pá para Aerogerador de Pequeno Porte*”. Design e Tecnologia, 2010, UFRGS – Porto Alegre.
- [40] J.C. Marín, A. Barroso, F. París, J. Cañas. “*Study of damage and repair of blades of a 300 kW wind turbine*”. Setembro de 2007. University of Seville. Spain – Seville.
- [41] P. Malhotra, R.W. Hyers, J.F. Manwell, J.G. McGowan. “*A review and design study of blade testing systems for utility-scale wind turbine*”. Setembro de 2011. University of Massachusetts, United States.
- [42] Habali, S. M.; Saleh, I. A., Local design, testing and manufacturing of small mixed airfoil wind turbine blades of glass fiber reinforced plastics Part I: Design of the blade and root. *Energy Conversion & Management*, p. 249-280, 2000.

- [43] OLIVEIRA, B. F.. “*Um Modelo Analítico e Computacional para Consideração de Efeitos de Envelhecimento em Estruturas de Material Compósito*”. Tese de Doutorado, D.Sc. UFRGS, Porto Alegre, RS, 2004.
- [44] PAOLI, M. A.. *Degradação e Estabilização de Polímeros*, 2008.
- [45] WYPYCH, G. “*Handbook of Material Weathering*”, 2nd Edition, 1995.
- [46] Disponível na Internet, na URL: <http://www.silaex.com.br/agentes%20de%20cura.htm>, capturado em 13.10.2011 às 14:35.
- [47] H. Ulrich, *J. Elastom. Plast.*, 18(1986)147.
- [48] C. S. Schollenberger and F. D. Stewart, *J. Elastoplastics*, 3(1971)28.
- [49] C. S. Schollenberger and F. D. Stewart, *J. Elastoplastics*, 4(1972)294.
- [50] L. V. Nevskii, O. G. Tarakanov, and V. Belyakov, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 23(1968)193.
- [51] DONADIO, P. A., Manual Básico sobre Tintas, *Águia Química*. Janeiro 2011.
- [52] AVENA, A., BUNSELL, A. R., 1988, “*Effect of hydrostatic pressure on the water absorption of glass fibre-reinforced epoxy resin*”. *Composites*, v. 19, pp. 355-357.
- [53] ZHOU, J., LUCAS, P. J., 1995, “*The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites*”. *Composites Science and Technology*, v. 53, pp. 57-64.
- [54] LIAO, K., TAN, E. Y. M., 2001, “*In situ tensile strength degradation of glass fiber in polymer composite*”. *Scripta Materialia*, v. 44, pp. 785-789.
- [55] ZHOU, J., LUCAS, J. P., “*Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: The Nature of Water in Epoxy*”, *Polymer*, v.40, pp. 5505-5512, 1999.

- [56] MERDAS, I., THOMINETTE, F., THARKHTCHI, A., VERDU, J., 2002, “*Factors governing water absorption by composite matrices*”. *Composites Science and Technology*, v. 62, pp. 487-492.
- [57] CHU, W., LIXIN, W., KARBHARI, V. M., “*Durability Evaluation of Moderate Temperature Cured E-Glass/Vinylester Systems*”, *Composite Structures*, v. 66, pp. 367-376, 2004.
- [58] DÉ NÈVE, B., SHANAHAN, M. E. R., 1993, “*Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra*”, *Polymer*, v. 34, pp. 5099-5105.
- [59] ZHANG, S. Y., DING, Y.F., LI, S.J., LUO, X. W., ZHOU, W. F., 2002, “*Effect of polymeric structure on the corrosion protection of epoxy coatings*”. *Corrosion Science*, v. 44, pp. 861-869.
- [60] ZHOU, J., LUCAS, P. J., 1999, “*Higrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy*”, *Polymer*, v. 40, pp. 5505-5512. Part II: variations of glass transition temperature”, *Polymer*, v. 40, pp. 5513-5522.
- [61] A. Boubakri, K. Elleuch, N. Guermazi, H.F. Ayedi. “*Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material*”. *Materials and Design. Unité de Recherche de Chimie Industrielle et Matériaux. Sfax, Tunisia, 2009.*
- [62] KAWAGOE, M., TAKESHIMA, M., NOMIYA, M. *et al.*, “*Microspectroscopic Evaluations of the Interfacial Degradation by Absorbed Water in a Model Composite of an Aramid Fibre and Unsaturated Polyester*”, *Polymer*, v.40, pp. 1373-1380, 1999.
- [63] LIAO, K., SCHULTHEISZ, C. R., HUNSTOUN, D. L., “*Effects of Environmental Aging on the Properties of Pultruded GFRP*”, *Composites.PartB:Engineering*, v.30, pp.485-493, 1999.
- [64] NAKAI, A., IKEGAKI, S., HAMADA, H. *et al.*, “*Degradation of Braided Composites in Hot Water*”, *Composites Science and Technology*, v.60, pp.325-331, 2000.

- [65] VADDADI, P., NAKAMURA, T., SINGH, R., P., “*Transient Hygrothermal Stresses in Fiber Reinforced Composites: a Heterogeneous Characterization Approach*”, *Composites. PartA: Applied Science and Manufacturing*, v.34, pp. 719-730, 2003.
- [66] GONZALÉZ-BENITO, J., BRAVO, J., MIKES, F. *et al.*, “*Fluorescence Labels to Monitor Water Absorption in Epoxy Resins*”, *Polymer*, v.44, pp. 653-659, 2003.
- [67] LAWRENCE, S. St., WILLETT, J. L., CARRIERE, C. J., “*Effect of Moisture on the Tensile Properties of Poly (Hydroxy Ester Ether)*”, *Polymer*, v.42, pp. 5643-5650, 2001.
- [68] THOMASON, J. L., “*The Interface Region in Glass Fibre-Reinforced Epoxy Resin Composites : 2. Water Absorption, Voids and the Interface*”. *Composites*, v.26, pp. 477- 485, 1995.
- [69] APICELLA, A., MIGLIARES, C., NICOLAIS, L. *et al.*, “*The Water Ageing of Unsaturated Polyester-Based Composites: Influence of Resin Chemical Structure*”, *Composites*, v.14, pp. 387-392, 1983.
- [70] ROY, R., SARKAR, B. K., BOSE, N. R., “*Effects of Moisture on the Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Vinylester Resin Composites*”, v.24, pp. 87-94, 2001.
- [71] FRAGATA, F., AMORIM C. C., ORDINE A.P. “*Desempenho de tintas de acabamento frente às radiações ultravioleta, UVA e UVB e condensação e umidade*”. *Corros. Prot. Mater.*, Vol. 29, Nº 3, 2010.
- [72] VARY, A., 1991, “*Material Property Characterization*”. In: McIntire, P. (ed.), Birks, A. S., Green, R. E. Jr. (eds.), *Nondestructive Testing Handbook*, 2 ed.; vol.7, section 12, American Society for Nondestructive Testing.
- [73] Disponível na Internet, na URL: http://www.abende.org.br/info_end_oquesao.php?w=1366&h=768, capturado em 07.03.2012, às 15:15.

- [74] DAMASCENO, S. S. “*Correlações entre emissão acústica de defeitos e parâmetros de mecânica da fratura na avaliação da integridade de equipamentos pressurizados*”. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ. Março 2008.
- [75] Disponível na Internet, na URL: <http://www.olympus-ims.com/en/ndt-tutorials/thickness-gage/appendices-velocities/>, capturado em 20.11.2011 às 14:30.
- [76] Disponível na Internet, na URL: <http://www.bamr.co.za/velocity%20of%20materials.shtml>, capturado em 20.11.2011 às 15:20.
- [77] Disponível na Internet, na URL: <http://www.barracudacomposites.com.br/energia.htm>, capturado em 14.02.2012, às 17:30.
- [78] “*Manual de Operação C-UV. Sistema de Envelhecimento Acelerado para Não-Metálicos*”. Adexim-Conexim[®]. Pág. 3.
- [79] “*Correlação entre o Tempo Real de Intemperismo e a Ação do Sistema C-UV com Base na ASTM-G53/154*”. Adexim-Conexim[®]. Março, 2000.
- [80] ASTM G154 – 06, *Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials*.
- [81] ASTM E2580 – 07, *Standard Practice for Ultrasonic Testing of Flat Panel Composites and Sandwich Core Materials in Aerospace Applications*.
- [82] ASTM E976 – 10, *Standard Guide for Determining the Reproducibility of Acoustic Emission Sensor Response*.
- [83] ASTM E1067 – 07, *Standard Practice for Acoustic Emission Examination of Fiberglass Reinforced Plastic Resin (FRP) Tanks/Vessels*.
- [84] *Nondestructive Testing Handbook, Ultrasonic Testing*, vol. 7, 2nd ed., ASTM, New York, 1991.

- [85] ASTM D 638M – 81, *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric)*.
- [86] ASTM D256 – 10, *Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*.
- [87] DIN EN ISO 4628-6 : 2002–02. *Paints and varnishes – Evaluation of degradation of paint coatings – Designation of intensity, quantity and size of common types of defect. Part 6: Rating of degree of chalking by tape method (ISO 4628-6 : 1990)*.
- [88] AMORIM, W. A. J. “*Processamento de placa espessa de compósito através de moldagem por transferência de resina*”. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ. Abril 2007.
- [89] MENEZES, C.W.S. “*Caracterização de Dano por Hidrogênio em Aços API 5CT L80 13Cr por Meio de Ondas Ultra-Sônicas*”. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ. Novembro 2006.
- [90] RODRIGUES, L. P. S. “*Efeitos do Envelhecimento Ambiental Acelerado em Compósitos Poliméricos*”. Dissertação de Mestrado. UFRN, Natal. Dezembro 2007.
- [91] K. C. C. C. Benini, H.J.C. Voorwald, M.O.H.Cioffi. “*Mechanical properties of HIPS/sugarcane bagasse fiber composites after accelerated weathering*”. Engineering Procedia. 2011. Fatigue and Aeronautical Materials Research Group-DMT/FEG/UNESP, Guaratinguetá, São Paulo.
- [92] Kajorncheappunngam, S. “*The Effects of Environmental Aging on the Durability of Glass/Epoxy Composites*”. Tese de Ph. D. Morgantown. 1999.
- [93] MARIATTI M. AND CHUM P. K. “*Effect of laminate configuration on the properties of glass fiber-reinforced plastics (GFRPs) mixed composites*”. Journal of Reinforced Plastics and Composites. v. 24; p. 1713-1721; 2005.

[94] FRAGATA F., AMORIM C. C., ORDINE A. P. “*Desempenho de tintas de acabamento frente às radiações ultravioleta, UVA e UVB, e condensação de umidade*”. Artigo. Maio 2010. Corros. Prot. Mater., Vol. 29, Nº 3 (2010).

ANEXO 1 – Tabelas e Curvas dos ensaios de tração

Anexo 1.1 – Dados do ensaio de tração no compósito de 1 mm de espessura para a condição *como recebida*.

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** - Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **26/09/2011** Hora: **12:23:54** Trabalho n° **0367**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE** Material: **compositos espes 1 mm zero mês s** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	6800.03	37.53	41.35	0.76	1.72	43.19	321.74
CP 2	8746.18	43.61	71.38	0.71	2.28	71.84	537.37
CP 3	9298.17	40.23	64.19	0.65	1.99	64.19	486.03
CP 4	9060.24	33.19	41.34	0.58	2.47	44.97	338.85
CP 5	8379.62	38.51	45.34	0.67	2.44	54.11	379.92
CP 6	8077.77	35.71	58.63	0.66	1.86	58.63	455.22
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	8394	38.13	53.71	0.6716	2.126	56.16	419.9
Desv.Padrão	897.4	3.612	12.82	0.06056	0.3125	11.08	86.28
Mínimo	6800	33.19	41.34	0.5811	1.723	43.19	321.7
Máximo	9298	43.61	71.38	0.7615	2.465	71.84	537.4

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**

Tensão (MPa)



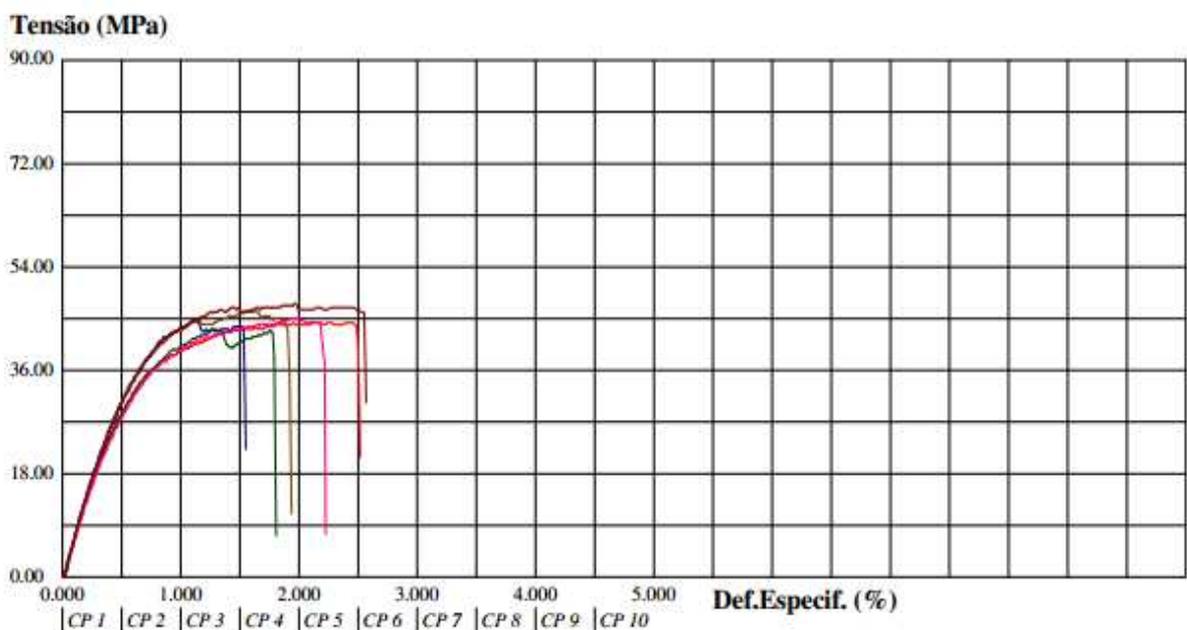
Anexo 1.2 – Dados do ensaio de tração no compósito de 1 mm de espessura para a condição 45 dias degradados aceleradamente.

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** - Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **08/11/2011** Hora: **12:03:14** Trabalho nº **0452**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE RIB** Material: **compositos espes 1mm 1.5 n** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	6802.33	35.73	44.34	0.73	2.46	44.34	441.53
CP 2	7520.36	38.28	43.66	0.72	1.52	44.74	424.42
CP 3	7196.58	34.56	42.86	0.69	1.76	43.18	465.49
CP 4	6062.32	36.85	44.42	0.82	2.15	45.07	472.34
CP 5	6580.50	40.35	43.74	0.82	1.89	46.70	431.26
CP 6	6859.84	39.83	46.32	0.79	2.52	47.73	462.07
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	6837	37.60	44.22	0.7621	2.053	45.30	449.5
Desv.Padrão	502.8	2.293	1.170	0.05569	0.3967	1.652	19.80
Mínimo	6062	34.56	42.86	0.6889	1.523	43.18	424.4
Máximo	7520	40.35	46.32	0.8237	2.524	47.73	472.3

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**



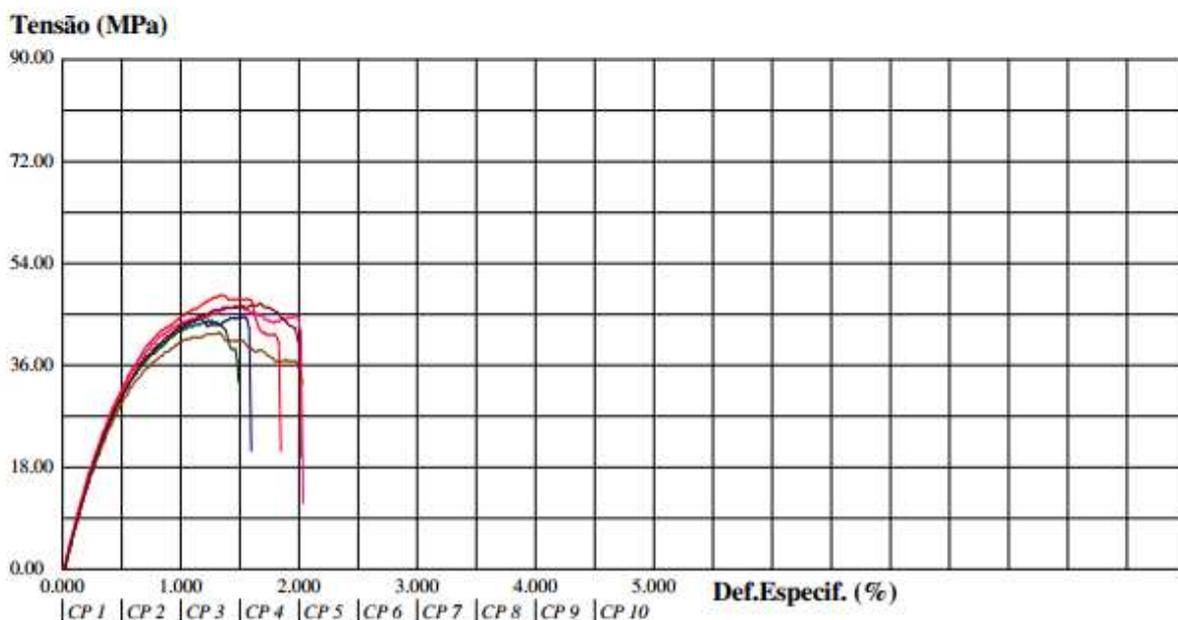
Anexo 1.3 – Dados do ensaio de tração no compósito de 1 mm de espessura para a condição 90 dias degradados aceleradamente.

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** - Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **09/11/2011** Hora: **10:17:35** Trabalho n° **0454**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE RIBEIRO** Material: **compositos espes 1mm 3 me** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	7001.84	41.03	40.74	0.79	1.82	48.40	475.76
CP 2	8374.17	35.50	43.94	0.64	1.57	44.63	444.95
CP 3	6439.33	38.21	38.93	0.77	1.45	43.93	421.00
CP 4	7548.38	38.41	44.62	0.71	1.96	46.45	434.69
CP 5	8110.21	33.54	36.79	0.63	1.97	41.96	444.95
CP 6	7979.07	36.95	42.68	0.68	1.95	46.95	451.80
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	7575	37.27	41.28	0.7050	1.786	45.39	445.5
Desv. Padrão	735.8	2.587	3.040	0.06446	0.2255	2.330	18.29
Mínimo	6439	33.54	36.79	0.6336	1.448	41.96	421.0
Máximo	8374	41.03	44.62	0.7850	1.967	48.40	475.8

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**



Anexo 1.4 – Dados do ensaio de tração no compósito de 1 mm de espessura para a condição 135 dias degradados aceleradamente.

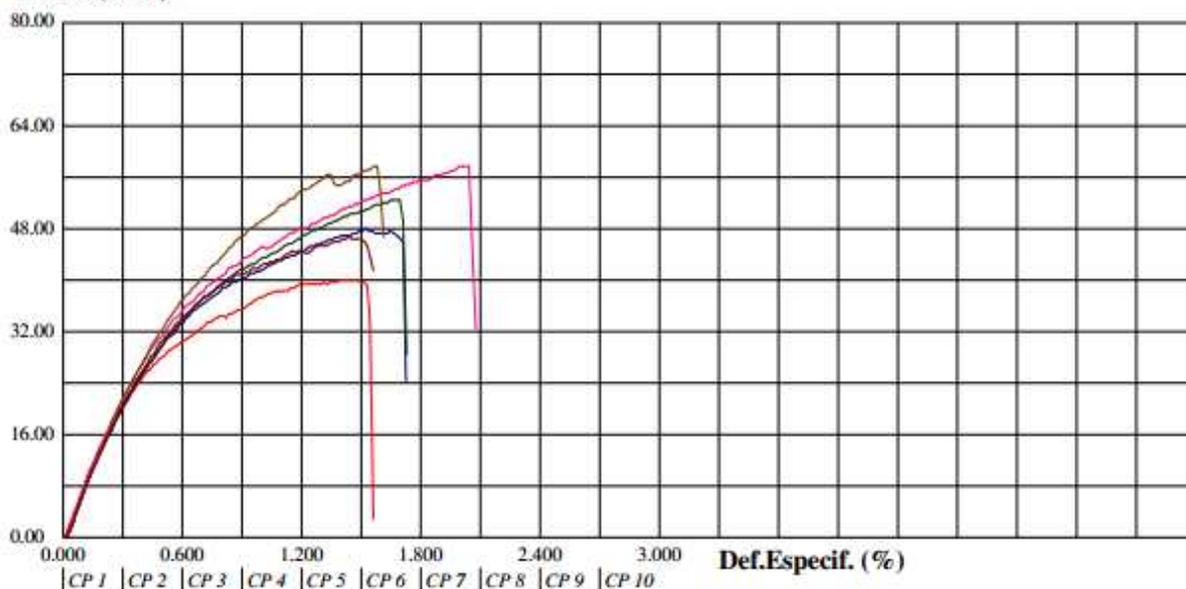
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic -** Célula: **Trd 28** Extensômetro: **-** Data: **09/12/2011** Hora: **15:38:14** Trabalho n° **0469**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE RIMaterial: compositos espes 1mm 4,5 m** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	8296.51	29.92	39.70	0.57	1.52	40.03	421.00
CP 2	7750.38	35.74	46.66	0.68	1.70	48.05	472.34
CP 3	8738.68	34.80	52.50	0.62	1.68	52.50	503.14
CP 4	7884.72	37.87	57.74	0.69	2.01	57.74	571.60
CP 5	8396.94	40.53	57.78	0.70	1.57	57.78	592.13
CP 6	6774.90	38.91	46.08	0.78	1.52	46.77	462.07
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	7974	36.30	50.07	0.6743	1.665	50.48	503.7
Desv.Padrão	687.5	3.754	7.200	0.07173	0.1881	6.913	66.31
Mínimo	6775	29.92	39.70	0.5735	1.516	40.03	421.0
Máximo	8739	40.53	57.78	0.7829	2.014	57.78	592.1

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: **0.000 %**

Tensão (MPa)



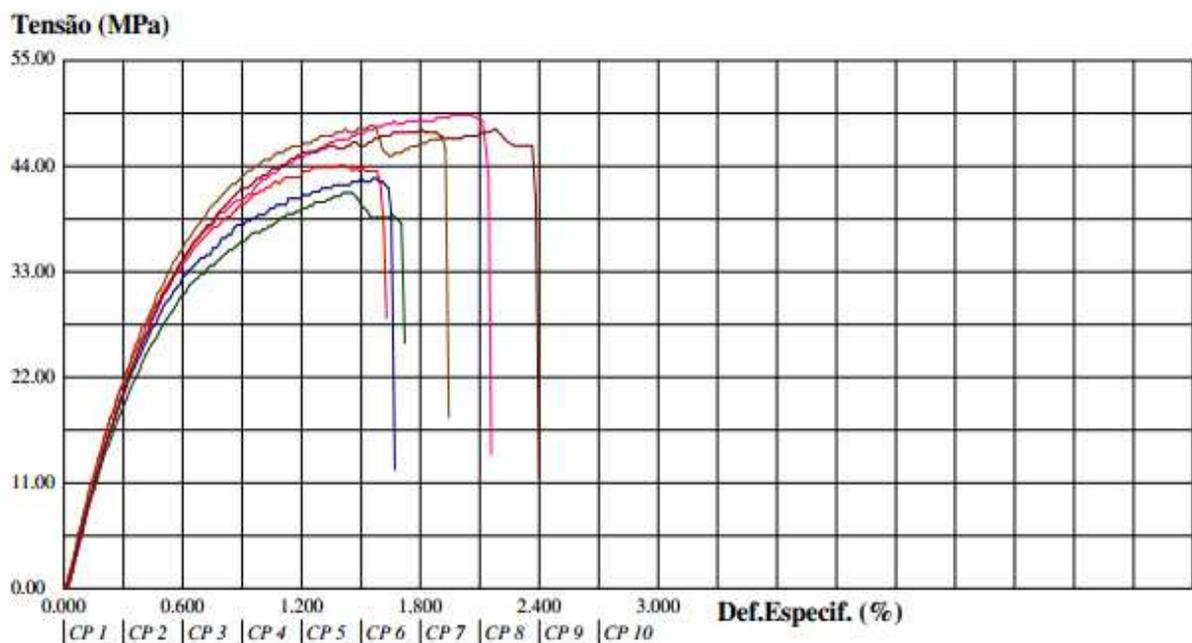
Anexo 1.5 – Dados do ensaio de tração no compósito de 1 mm de espessura para a condição 180 dias degradados aceleradamente.

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** - Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **31/01/2012** Hora: **16:18:58** Trabalho n° **0473**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE RIOS** Material: **compositos 1mm 6 meses** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	8655.22	34.03	43.54	0.61	1.58	44.22	444.95
CP 2	8493.30	32.37	42.07	0.60	1.63	42.76	424.42
CP 3	6304.40	33.72	38.41	0.74	1.69	41.22	451.80
CP 4	6900.43	38.32	49.07	0.77	2.08	49.39	530.52
CP 5	7295.40	39.45	47.19	0.73	1.91	48.26	462.07
CP 6	7627.78	36.98	46.18	0.70	2.34	47.89	479.18
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	7546	35.81	44.41	0.6912	1.873	45.62	465.5
Desv.Padrão	911.7	2.838	3.870	0.07109	0.2964	3.343	36.67
Mínimo	6304	32.37	38.41	0.6017	1.585	41.22	424.4
Máximo	8655	39.45	49.07	0.7653	2.338	49.39	530.5

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**



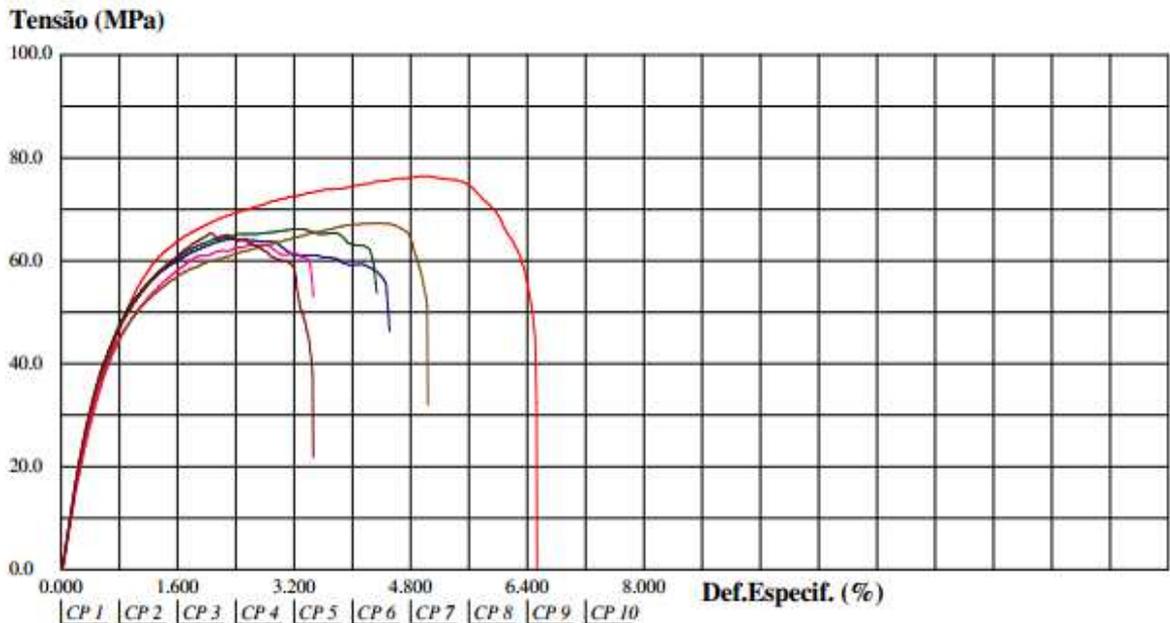
Anexo 1.6 – Dados do ensaio de tração no compósito de 3 mm de espessura para a condição *como recebida*.

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** - Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **26/09/2011** Hora: **11:19:32** Trabalho n° **0364**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDI** Material: **compositos espes 3 mm zero mês st** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	8313.41	45.67	47.10	0.77	6.50	76.45	2433.56
CP 2	9090.90	44.45	55.45	0.71	4.46	64.27	1995.45
CP 3	9346.54	43.76	59.57	0.69	4.29	66.27	1930.42
CP 4	8566.68	41.23	59.69	0.70	3.42	63.19	1978.34
CP 5	9440.78	40.97	53.11	0.66	5.01	67.36	1827.74
CP 6	9574.22	43.07	42.91	0.68	3.42	65.37	1793.51
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	9055	43.19	52.97	0.7017	4.519	67.15	1993
Desv.Padrão	508.5	1.837	6.789	0.03875	1.152	4.785	230.4
Mínimo	8313	40.97	42.91	0.6615	3.419	63.19	1794
Máximo	9574	45.67	59.69	0.7720	6.500	76.45	2434

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**



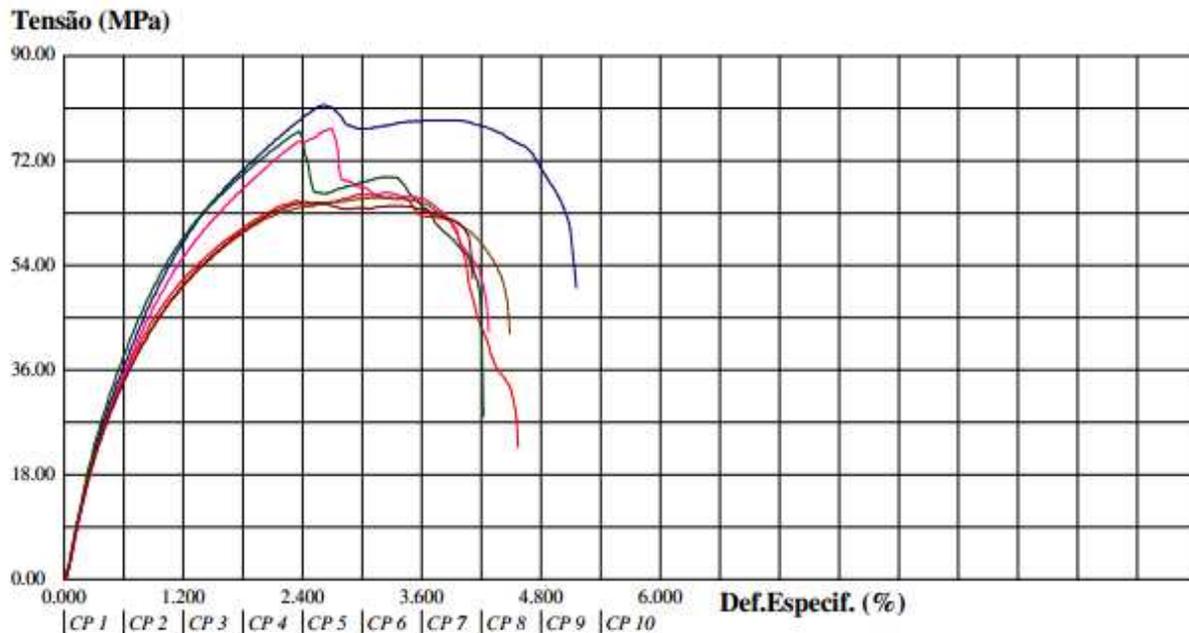
Anexo 1.7 – Dados do ensaio de tração no compósito de 3 mm de espessura para a condição 45 dias degradados aceleradamente.

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic -** Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **09/11/2011** Hora: **10:31:20** Trabalho n° **0455**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE R** Material: **compositos espes 3mm 1,5 m** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	8311.39	37.91	31.14	0.68	4.53	66.17	2094.71
CP 2	7292.69	47.01	58.50	0.86	5.11	81.66	2594.43
CP 3	7604.03	48.29	50.32	0.85	4.18	77.14	2303.50
CP 4	6897.81	45.82	49.70	0.88	4.23	77.57	2467.79
CP 5	8060.29	36.39	49.74	0.67	4.44	65.78	2063.91
CP 6	6944.91	40.42	59.17	0.79	4.07	65.03	1937.26
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	7519	42.64	49.76	0.7875	4.427	72.23	2244
Dev. Padrão	582.2	5.048	10.12	0.09146	0.3758	7.373	255.0
Mínimo	6898	36.39	31.14	0.6669	4.071	65.03	1937
Máximo	8311	48.29	59.17	0.8763	5.112	81.66	2594

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**



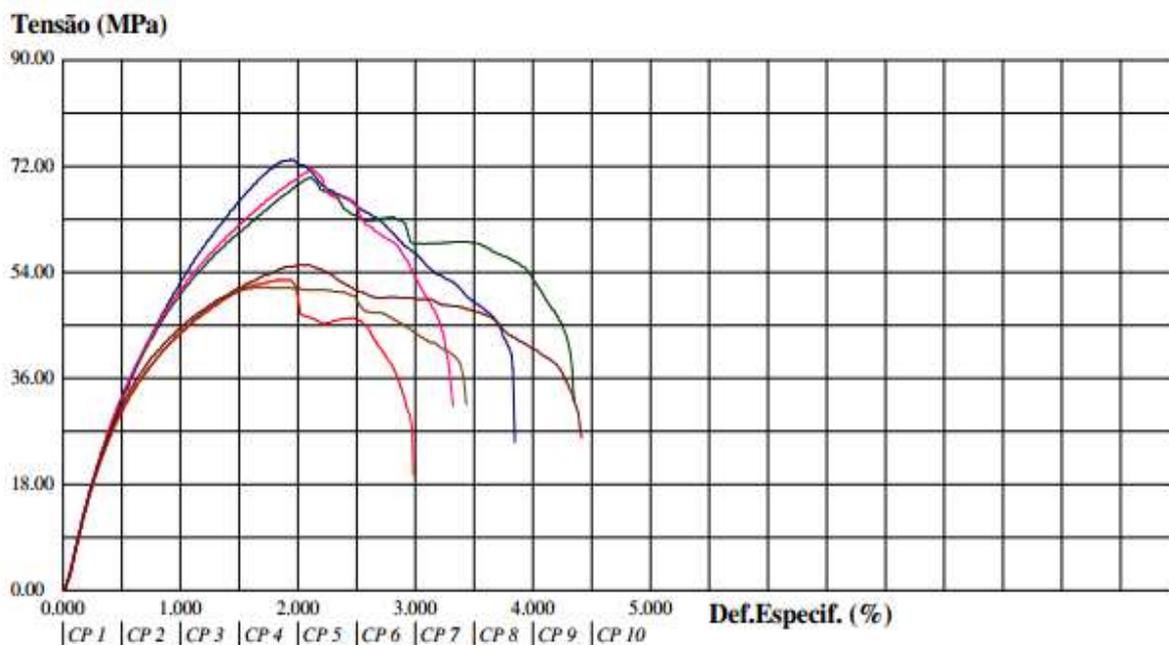
Anexo 1.8 – Dados do ensaio de tração no compósito de 3 mm de espessura para a condição 90 dias degradados aceleradamente.

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** - Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **09/11/2011** Hora: **11:24:24** Trabalho n° **0458**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE RIBEIRO** Material: **compositos espes 3mm 3 me** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	8963.12	34.57	30.61	0.62	2.94	52.73	1550.50
CP 2	7303.34	47.45	41.06	0.86	3.80	73.13	2365.11
CP 3	6942.94	47.30	41.92	0.89	4.31	70.18	2269.27
CP 4	7151.15	47.36	39.48	0.88	3.28	71.56	2313.77
CP 5	8752.69	34.71	38.07	0.63	3.39	51.56	1608.68
CP 6	8832.09	36.38	31.27	0.65	4.37	55.29	1725.06
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	7991	41.30	37.07	0.7540	3.682	62.41	1972
Desv. Padrão	949.7	6.688	4.933	0.1361	0.5797	10.21	382.2
Mínimo	6943	34.57	30.61	0.6156	2.941	51.56	1550
Máximo	8963	47.45	41.92	0.8948	4.373	73.13	2365

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**



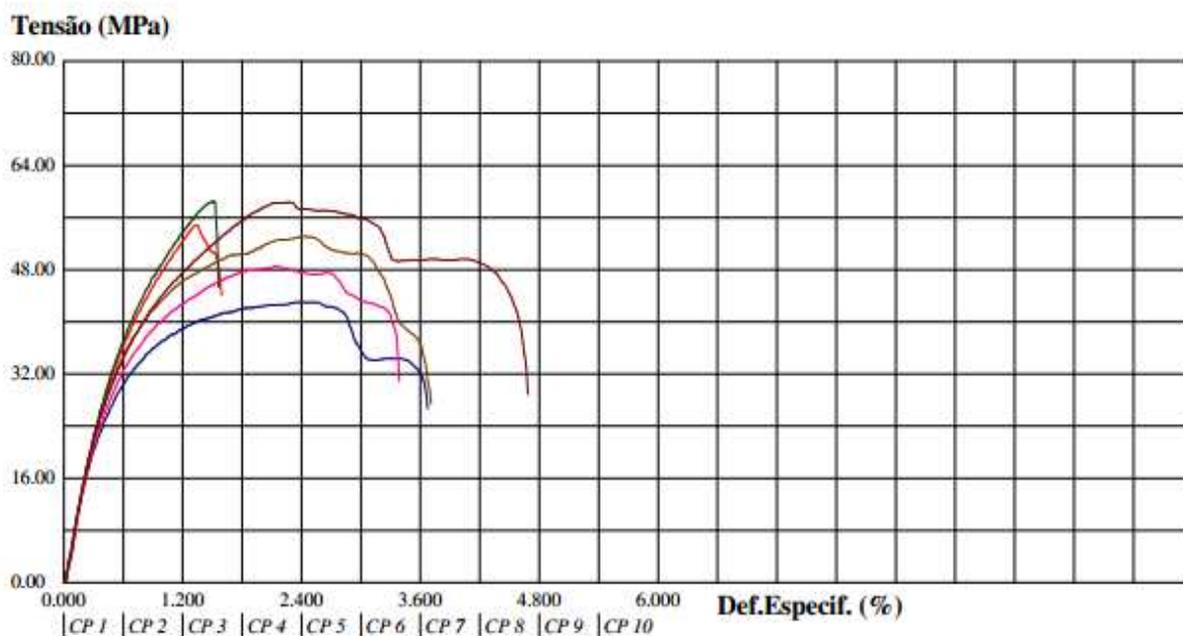
Anexo 1.9 – Dados do ensaio de tração no compósito de 3 mm de espessura para a condição 135 dias degradados aceleradamente.

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic -** Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **09/12/2011** Hora: **15:21:48** Trabalho n° **0468**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE R** Material: **compositos espes 3 mm 4,5 m** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	8531.39	38.70	49.92	0.67	1.55	54.93	1725.06
CP 2	8298.00	29.64	31.03	0.57	3.63	43.13	1341.71
CP 3	8759.20	40.06	58.56	0.68	1.52	58.56	1766.13
CP 4	8527.63	32.61	38.78	0.61	3.35	48.63	1519.69
CP 5	8809.19	35.46	32.60	0.63	3.67	53.20	1608.68
CP 6	8877.91	34.83	36.87	0.62	4.64	58.36	1766.13
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	8634	35.22	41.29	0.6300	3.060	52.80	1621
Desv.Padrão	219.4	3.838	10.76	0.04139	1.259	5.995	168.1
Mínimo	8298	29.64	31.03	0.5728	1.517	43.13	1342
Máximo	8878	40.06	58.56	0.6830	4.640	58.56	1766

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**



Anexo 1.10 – Dados do ensaio de tração no compósito de 3 mm de espessura para a condição 180 dias degradados aceleradamente.

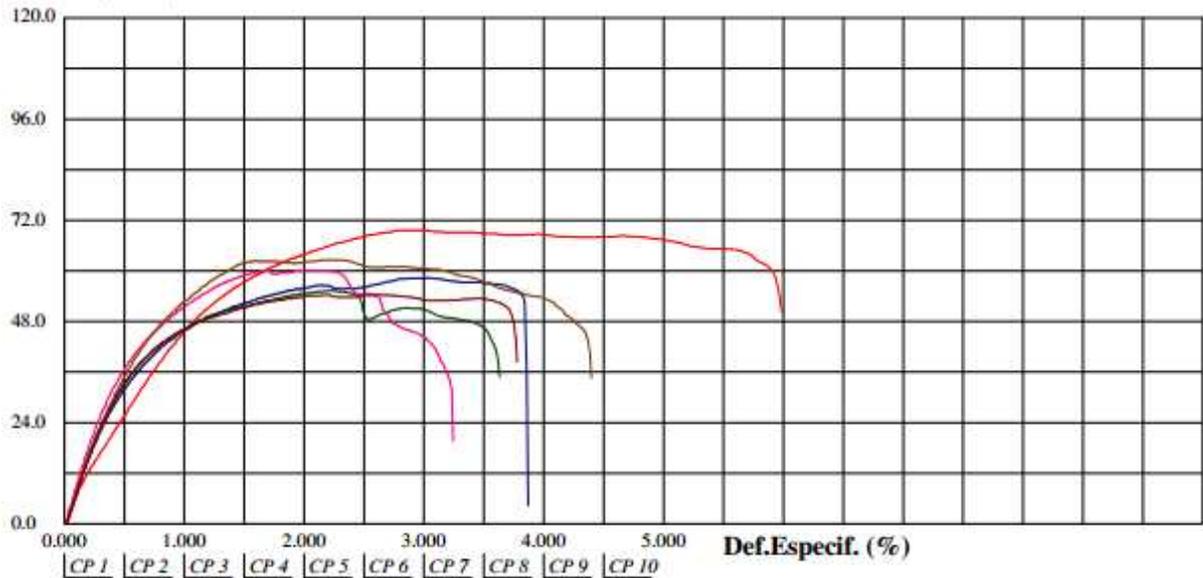
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic -** Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **31/01/2012** Hora: **15:40:04** Trabalho nº **0472**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE RIOS** Material: **compositos 3mm 6 meses** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	6857.49	35.45	58.12	0.73	5.94	69.72	2118.67
CP 2	8571.49	37.51	54.24	0.66	3.83	58.42	1769.55
CP 3	9043.44	38.59	42.40	0.64	3.59	55.42	1646.33
CP 4	9830.19	41.91	35.39	0.64	3.20	60.27	1707.94
CP 5	8895.84	44.53	45.01	0.72	4.36	62.60	1985.18
CP 6	8536.34	39.27	49.50	0.68	3.74	54.46	1690.83
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	8622	39.54	47.44	0.6776	4.109	60.15	1820
Desv.Padrão	983.4	3.236	8.257	0.03902	0.9729	5.572	188.9
Mínimo	6857	35.45	35.39	0.6369	3.202	54.46	1646
Máximo	9830	44.53	58.12	0.7272	5.942	69.72	2119

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**

Tensão (MPa)



Anexo 1.11 – Dados do ensaio de tração no compósito de 6 mm de espessura para a condição *como recebida*.

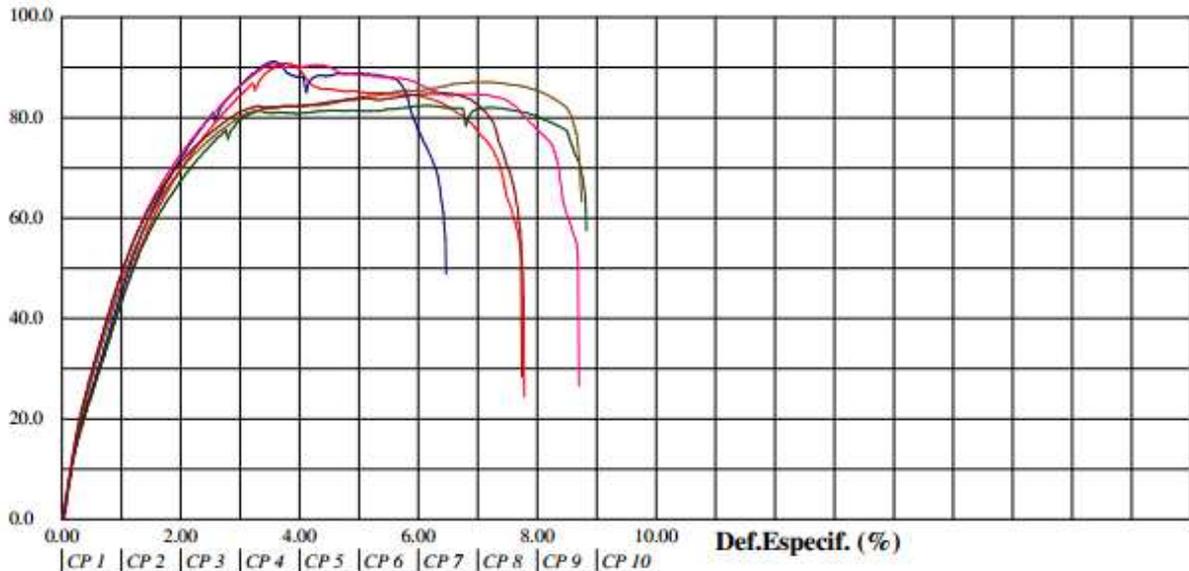
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic -** Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **09/08/2011** Hora: **11:35:33** Trabalho nº **0336**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXAND** Material: **compositos espes 6 mm zero mês st** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	6442.38	32.99	51.95	0.73	7.75	90.84	5811.79
CP 2	6563.19	35.99	60.98	0.77	6.42	91.33	5685.15
CP 3	6560.83	32.17	66.20	0.70	8.79	82.49	5199.13
CP 4	7093.45	40.10	54.21	0.77	8.68	90.75	5712.54
CP 5	6760.81	39.59	72.19	0.80	8.71	87.17	5318.92
CP 6	6864.99	43.26	59.15	0.85	7.70	85.02	5332.61
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	6714	37.35	60.78	0.7697	8.009	87.93	5510
Desv.Padrão	240.4	4.363	7.529	0.05127	0.9183	3.650	255.9
Mínimo	6442	32.17	51.95	0.7040	6.425	82.49	5199
Máximo	7093	43.26	72.19	0.8462	8.794	91.33	5812

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**

Tensão (MPa)



Anexo 1.12 – Dados do ensaio de tração no compósito de 6 mm de espessura para a condição 45 dias degradados aceleradamente.

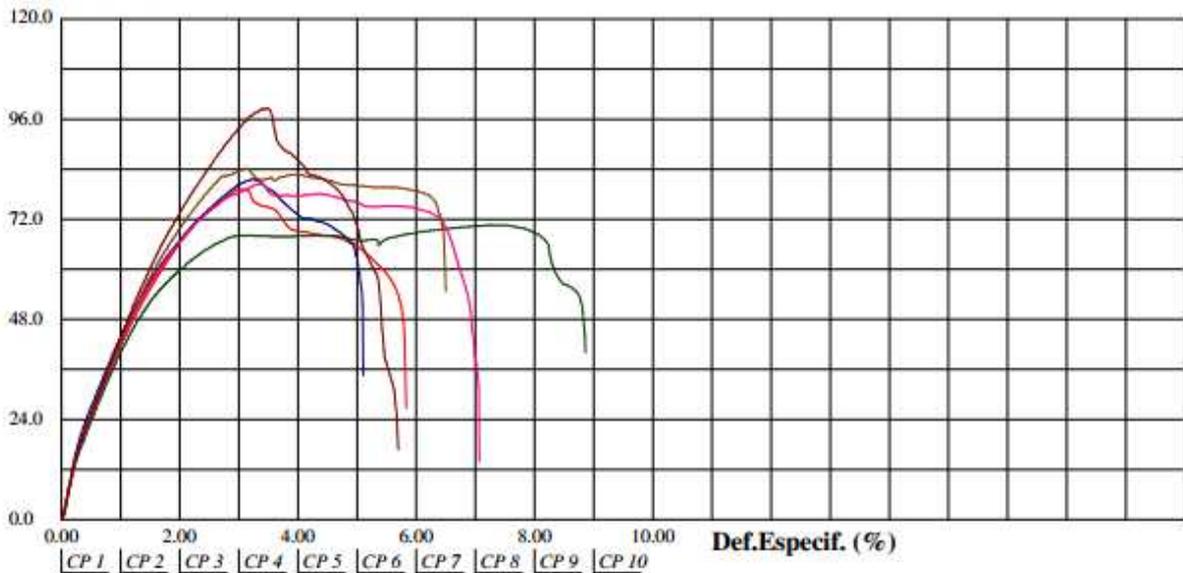
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** - Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **09/11/2011** Hora: **10:58:10** Trabalho nº **0456**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE R** Material: **compositos espes 6mm 1,5 m** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	6065.18	34.98	47.51	0.79	5.79	79.22	5267.58
CP 2	6629.16	35.28	56.87	0.74	5.06	81.62	5034.83
CP 3	5955.96	32.26	49.75	0.76	8.82	70.67	4497.47
CP 4	6077.01	34.34	36.70	0.78	7.03	80.52	5527.71
CP 5	6376.93	32.65	69.80	0.72	6.46	84.21	5640.66
CP 6	6345.05	35.06	28.12	0.77	5.66	98.63	6602.45
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	6242	34.10	48.12	0.7607	6.469	82.48	5428
Desv. Padrão	252.6	1.312	14.70	0.02473	1.338	9.149	704.4
Mínimo	5956	32.26	28.12	0.7236	5.065	70.67	4497
Máximo	6629	35.28	69.80	0.7919	8.822	98.63	6602

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**

Tensão (MPa)



Anexo 1.13 – Dados do ensaio de tração no compósito de 6 mm de espessura para a condição 90 dias degradados aceleradamente.

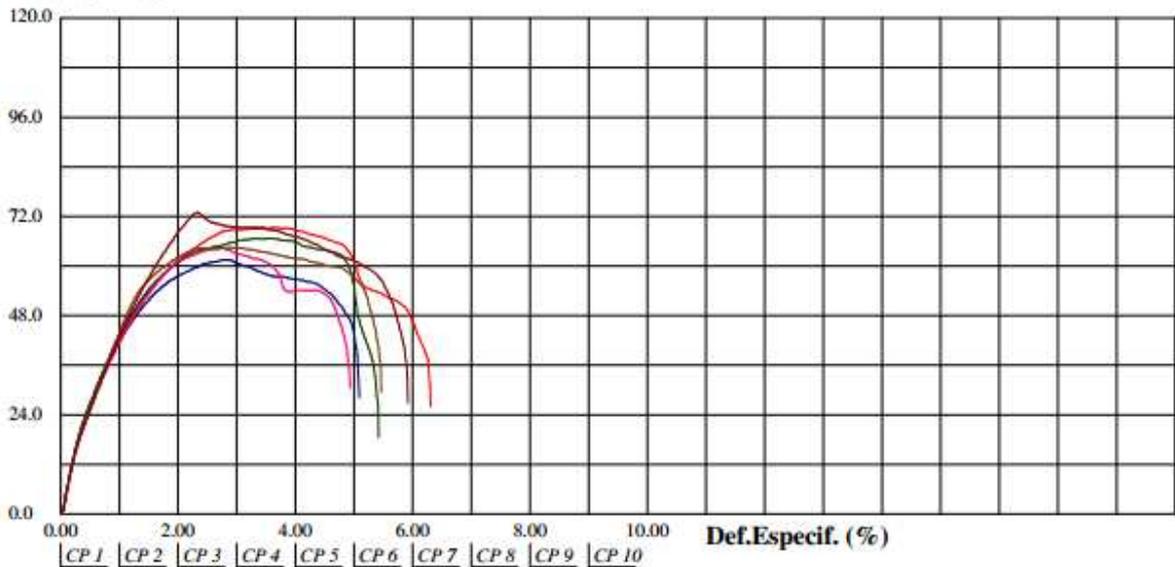
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** - Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **09/11/2011** Hora: **11:12:33** Trabalho nº **0457**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE RIBEIRO** Material: **compositos espes 6mm 3 me** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	6000.52	37.07	37.29	0.83	6.27	69.34	4391.36
CP 2	5858.08	37.59	40.15	0.86	5.05	61.55	3987.48
CP 3	6112.13	38.22	31.00	0.84	5.38	66.73	4251.03
CP 4	5909.86	36.51	38.94	0.83	4.89	64.48	4251.03
CP 5	5940.38	39.14	39.92	0.87	5.43	64.53	4138.08
CP 6	6120.57	36.08	38.49	0.81	5.88	73.11	4856.85
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	5990	37.43	37.63	0.8401	5.483	66.62	4313
Desv.Padrão	108.0	1.127	3.410	0.02248	0.5154	4.103	298.7
Mínimo	5858	36.08	31.00	0.8053	4.892	61.55	3987
Máximo	6121	39.14	40.15	0.8714	6.267	73.11	4857

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**

Tensão (MPa)



Anexo 1.14 – Dados do ensaio de tração no compósito de 6 mm de espessura para a condição 135 dias degradados aceleradamente.

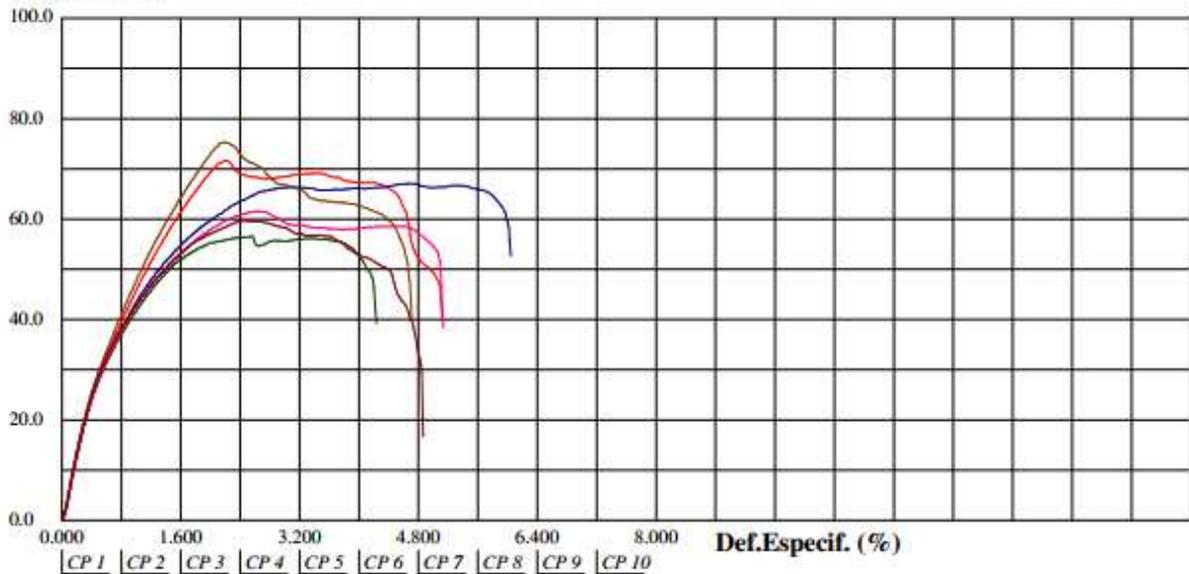
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** - Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **09/12/2011** Hora: **14:56:34** Trabalho nº **0466**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE** Material: **compositos espes 6,3 mm 4,5 n** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	7180.31	37.72	46.59	0.75	5.09	71.69	4771.29
CP 2	7308.61	34.94	59.59	0.70	6.00	67.16	4281.83
CP 3	7642.59	33.35	47.95	0.67	4.19	56.62	3710.24
CP 4	6399.79	37.60	52.79	0.80	5.08	61.63	3840.30
CP 5	6780.03	41.68	49.80	0.82	4.67	75.43	5007.45
CP 6	6393.55	38.13	30.99	0.80	4.84	59.78	3795.81
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	6951	37.24	47.95	0.7589	4.979	65.38	4234
Desv.Padrão	510.4	2.872	9.505	0.06212	0.6012	7.297	549.6
Mínimo	6394	33.35	30.99	0.6688	4.194	56.62	3710
Máximo	7643	41.68	59.59	0.8243	6.005	75.43	5007

Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**

Tensão (MPa)



Anexo 1.15 – Dados do ensaio de tração no compósito de 6 mm de espessura para a condição 180 dias degradados aceleradamente.

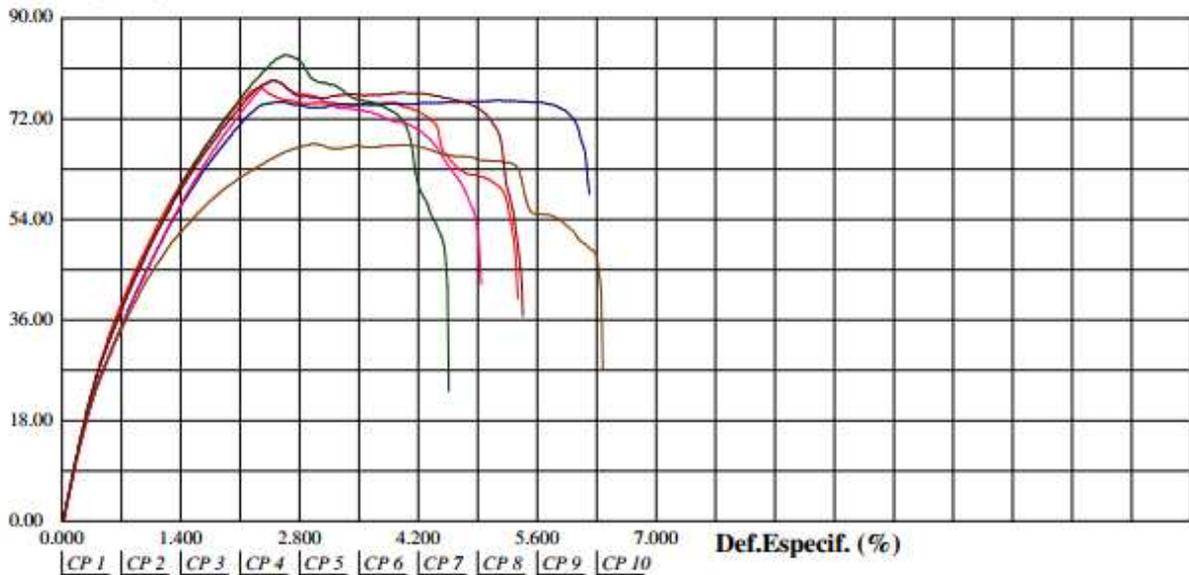
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** - Célula: **Trd 28** Extensômetro: - Data: **31/01/2012** Hora: **16:49:17** Trabalho n° **0474**
 Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração Retangular**
 Ident. Amostra: > Cliente: **MESTRANDO ALEXANDRE RIOS** Material: **compositos 6mm 6 meses** Tipo de Ensaio: **TRAÇÃO**

Corpo de Prova	Mod.Elástico (MPa)	Tensão @Escoam. ES1 (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Def.Especif. @Escoam. ES2 (%)	Def.Especif. @Ruptura (%)	Tensão @Força Max. (MPa)	Força @Força Max. (N)
CP 1	7279.77	42.52	50.85	0.80	5.33	77.71	5010.88
CP 2	6565.95	37.83	65.88	0.79	6.17	75.37	4863.70
CP 3	6844.92	42.60	48.18	0.83	4.52	83.48	5431.87
CP 4	6471.71	38.20	53.11	0.80	4.90	78.92	5284.69
CP 5	6937.04	34.95	45.06	0.72	6.33	67.59	4292.10
CP 6	7284.07	39.98	47.59	0.77	5.39	78.98	5236.78
Número CPs	6	6	6	6	6	6	6
Média	6897	39.35	51.78	0.7857	5.439	77.01	5020
Desv.Padrão	343.8	2.969	7.443	0.03826	0.7056	5.315	410.1
Mínimo	6472	34.95	45.06	0.7225	4.518	67.59	4292
Máximo	7284	42.60	65.88	0.8340	6.331	83.48	5432

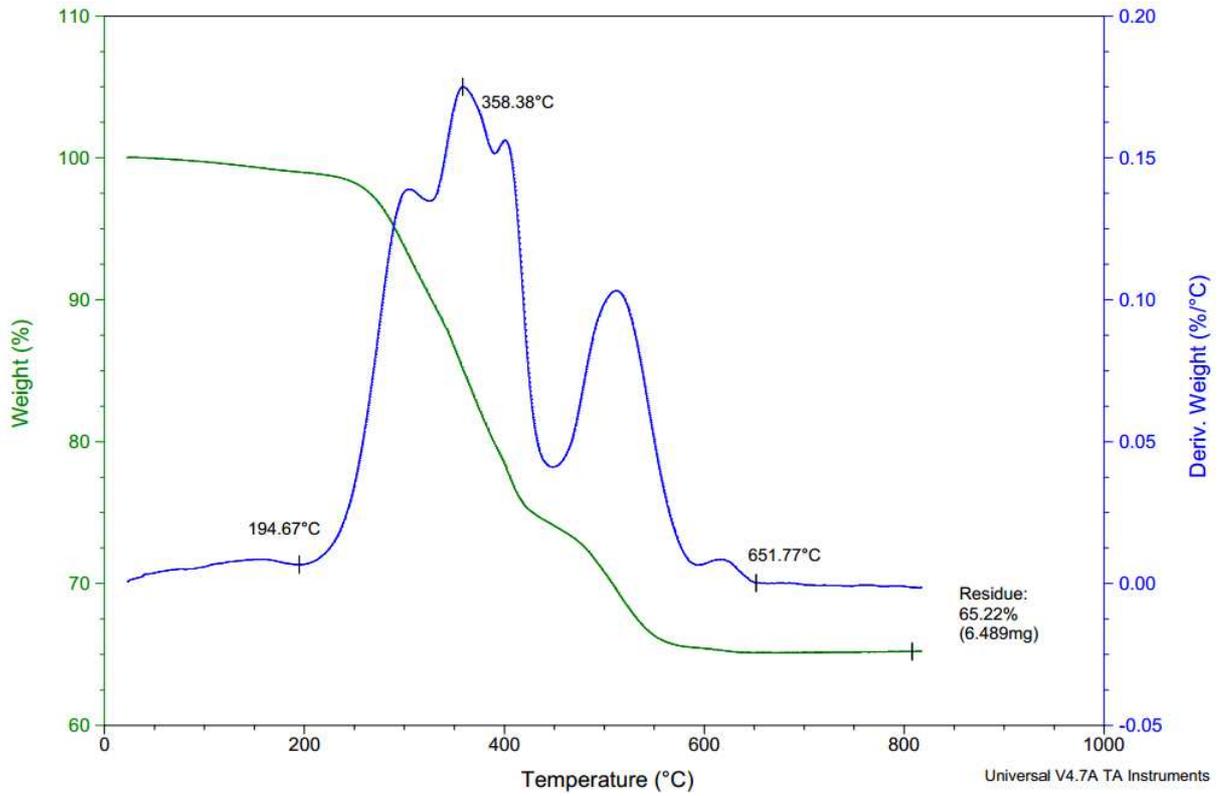
Escoam. ES1 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**
 Escoam. ES2 - ponto da curva correspondente ao escoamento convencional: : **0.000 %**

Tensão (MPa)

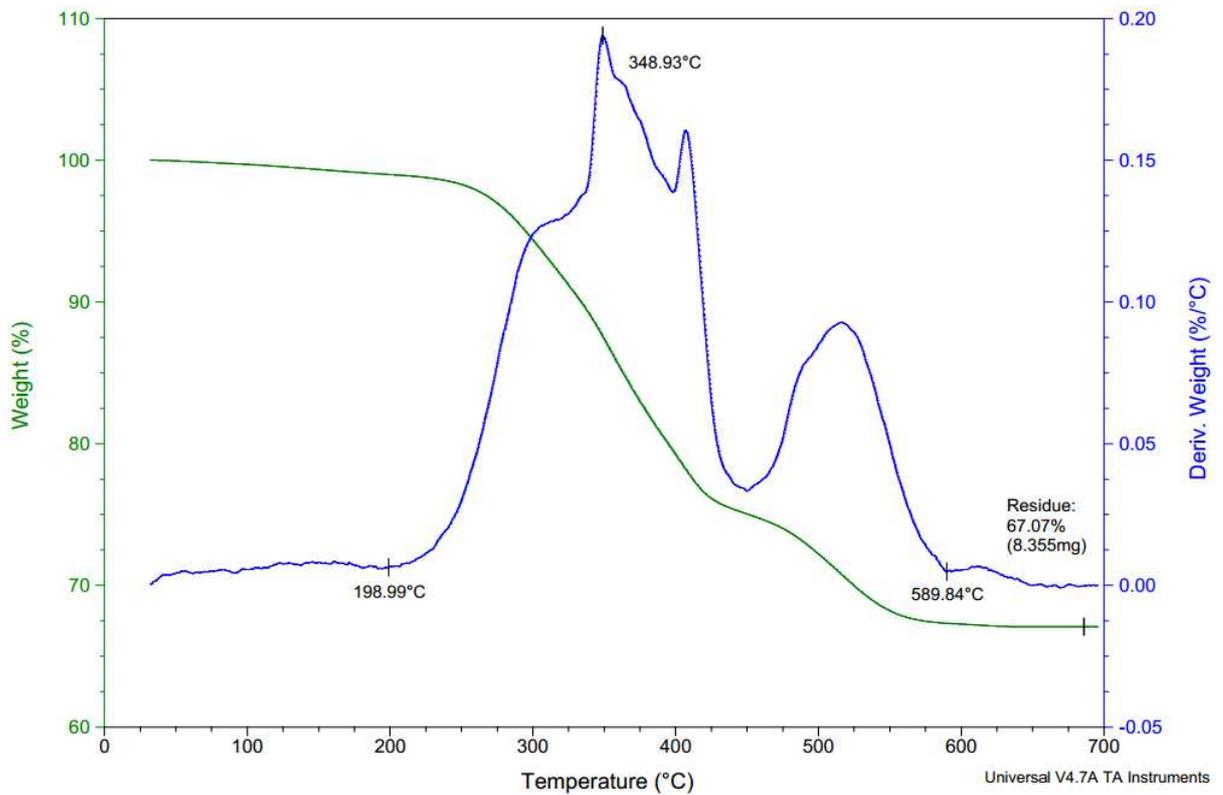


ANEXO 2 – Termogramas de TGA

Anexo 2.1 – Termogramas de TGA do compósito da condição *como recebida*.

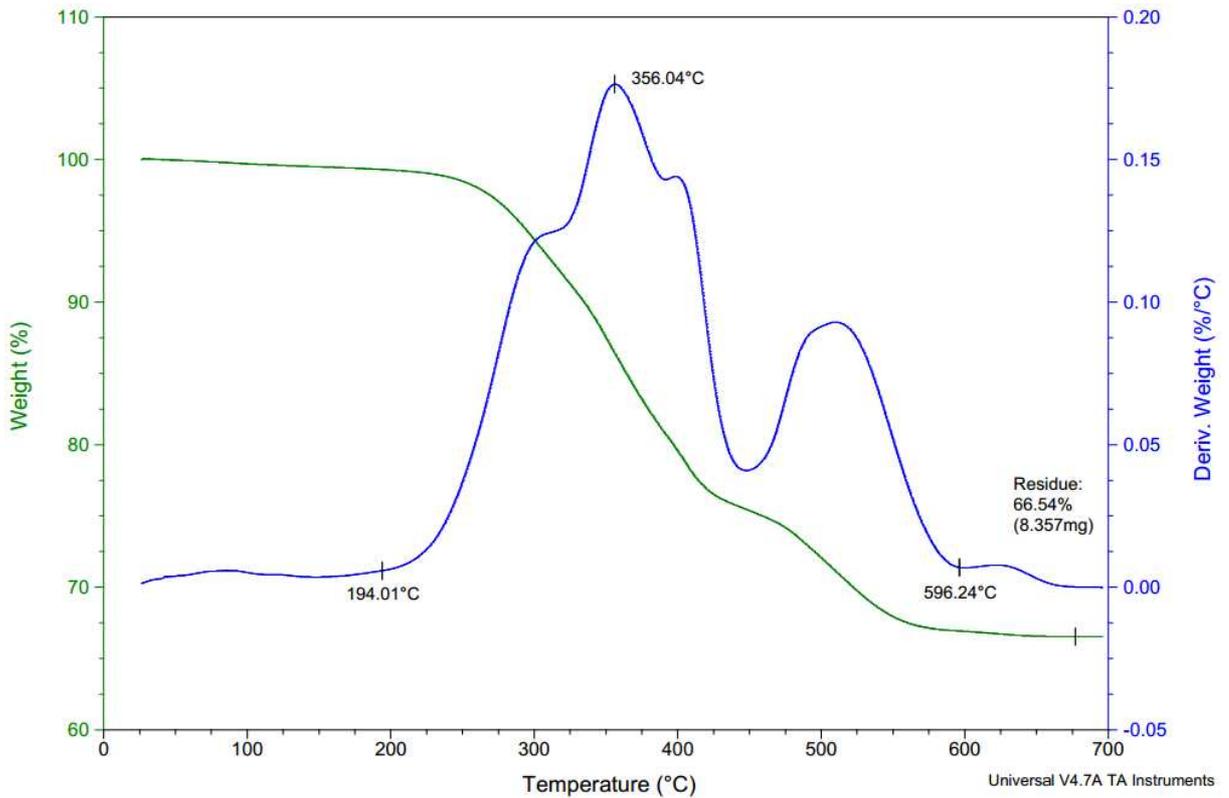


Amostra 1

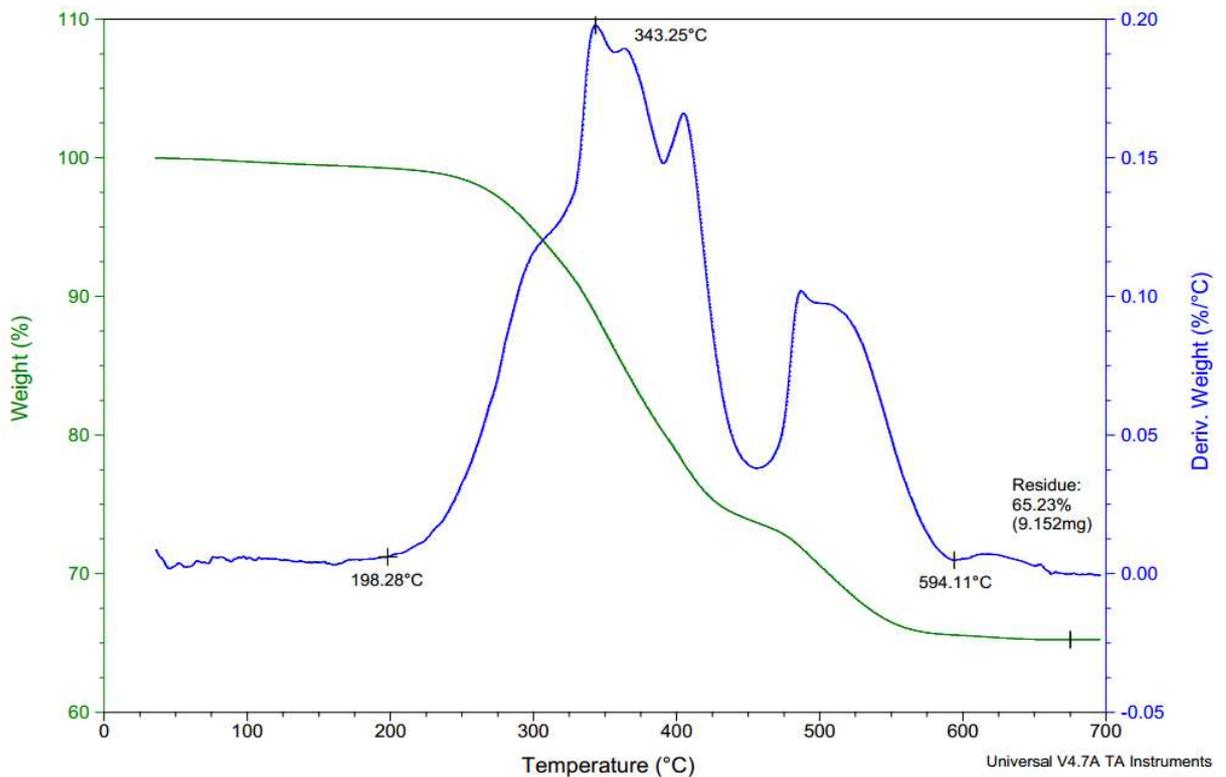


Amostra 2

Anexo 2.2 – Termogramas de TGA do compósito da condição 45 dias degradados aceleradamente.

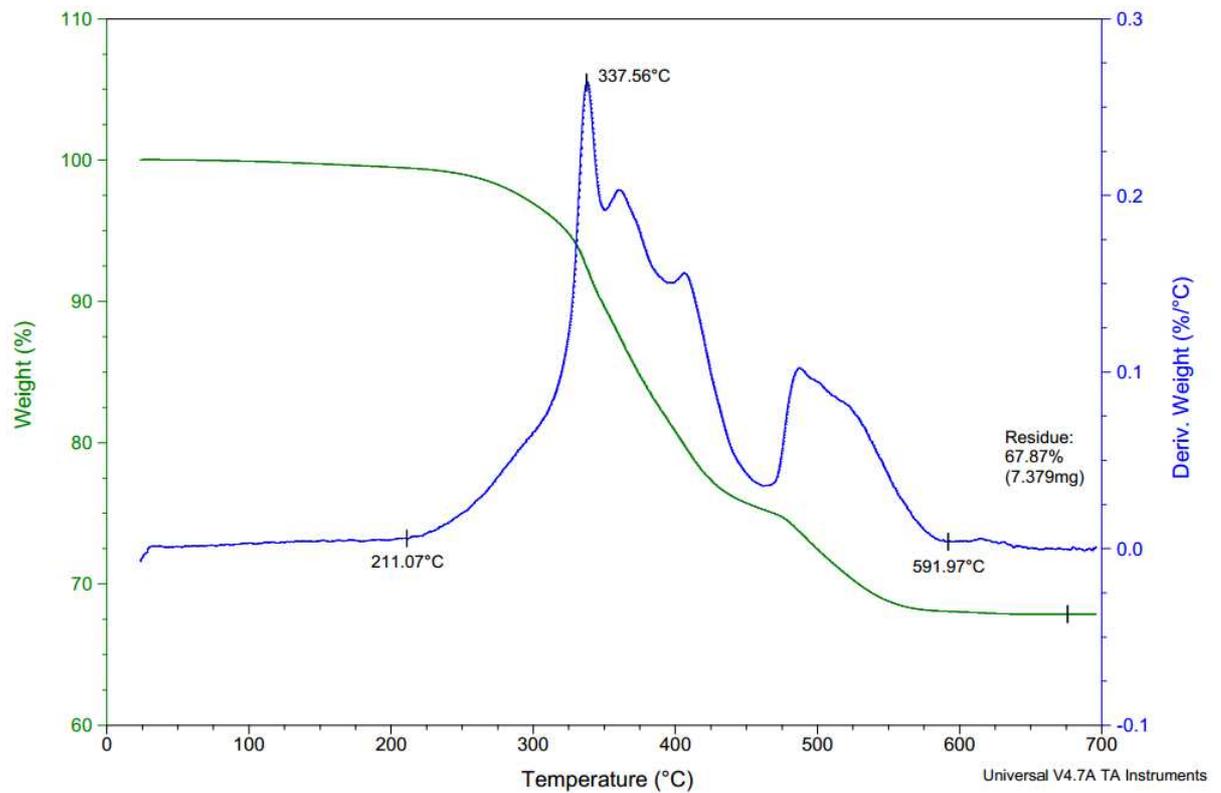


Amostra 1

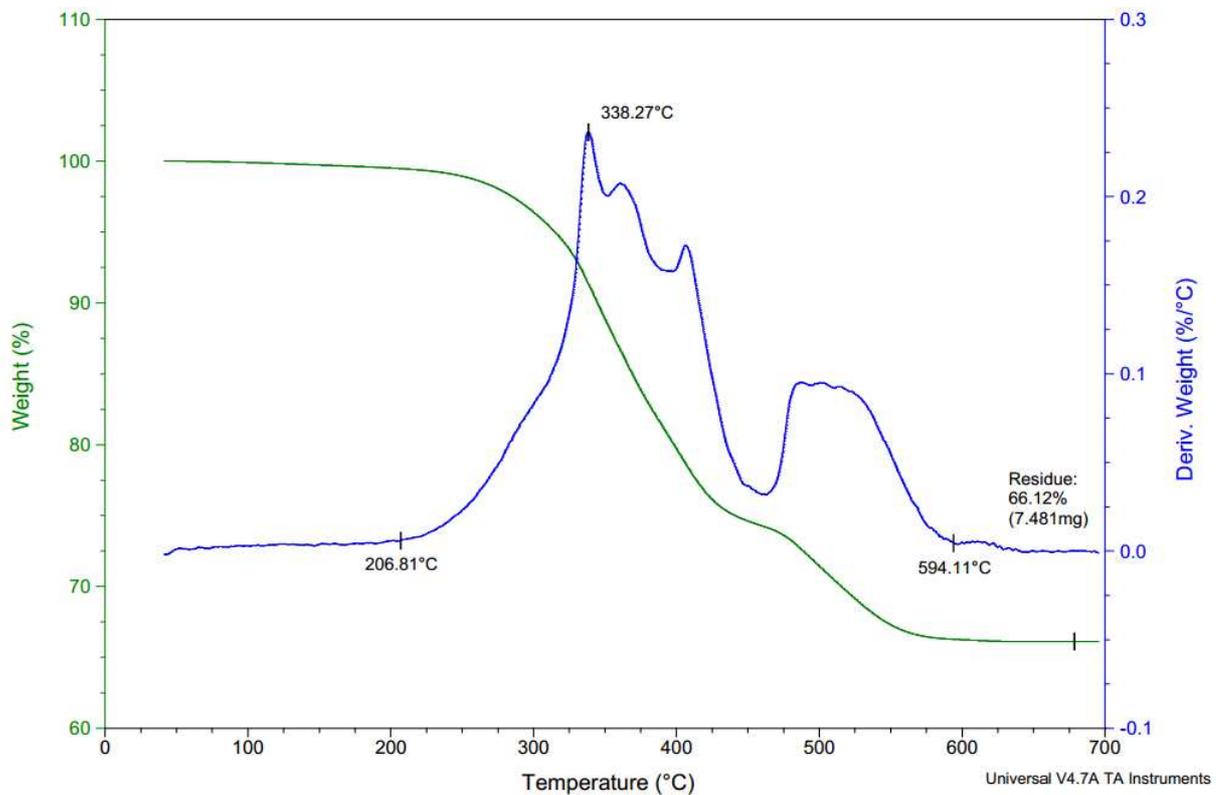


Amostra 2

Anexo 2.3 – Termogramas de TGA do compósito da condição 90 dias degradados aceleradamente.

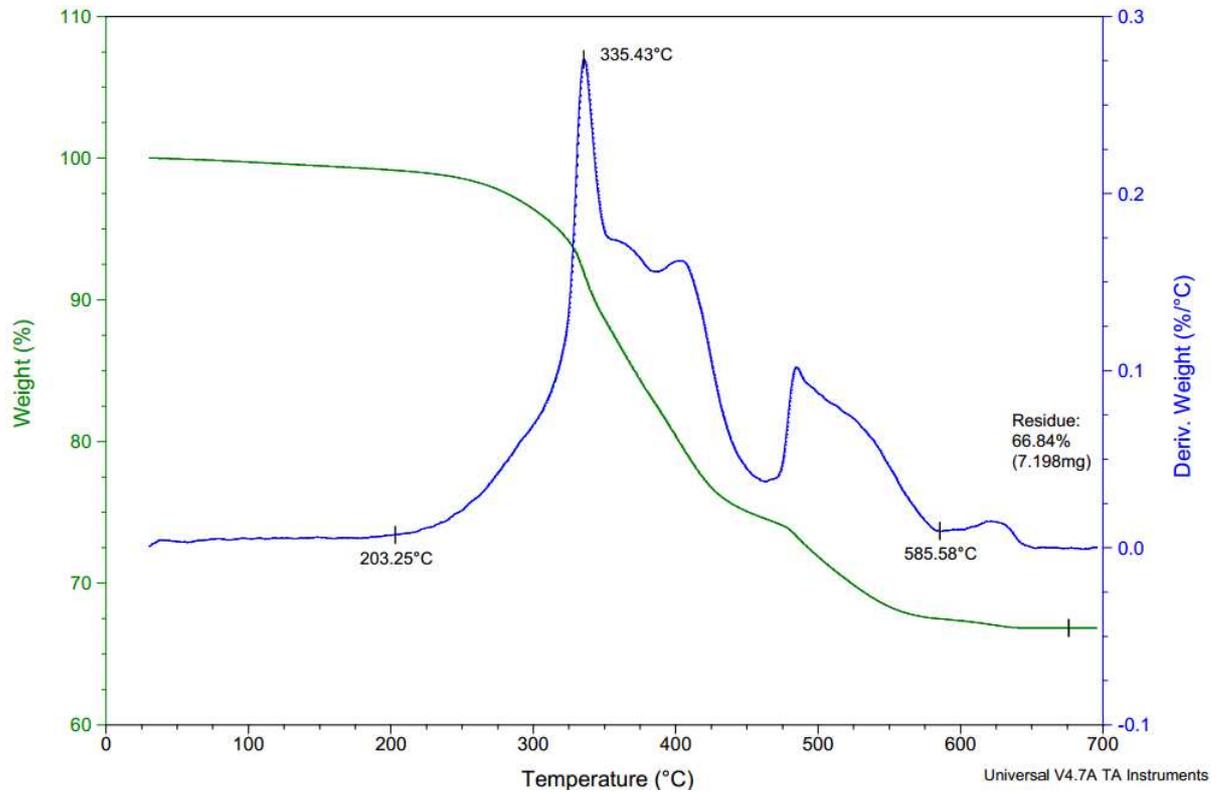


Amostra 1

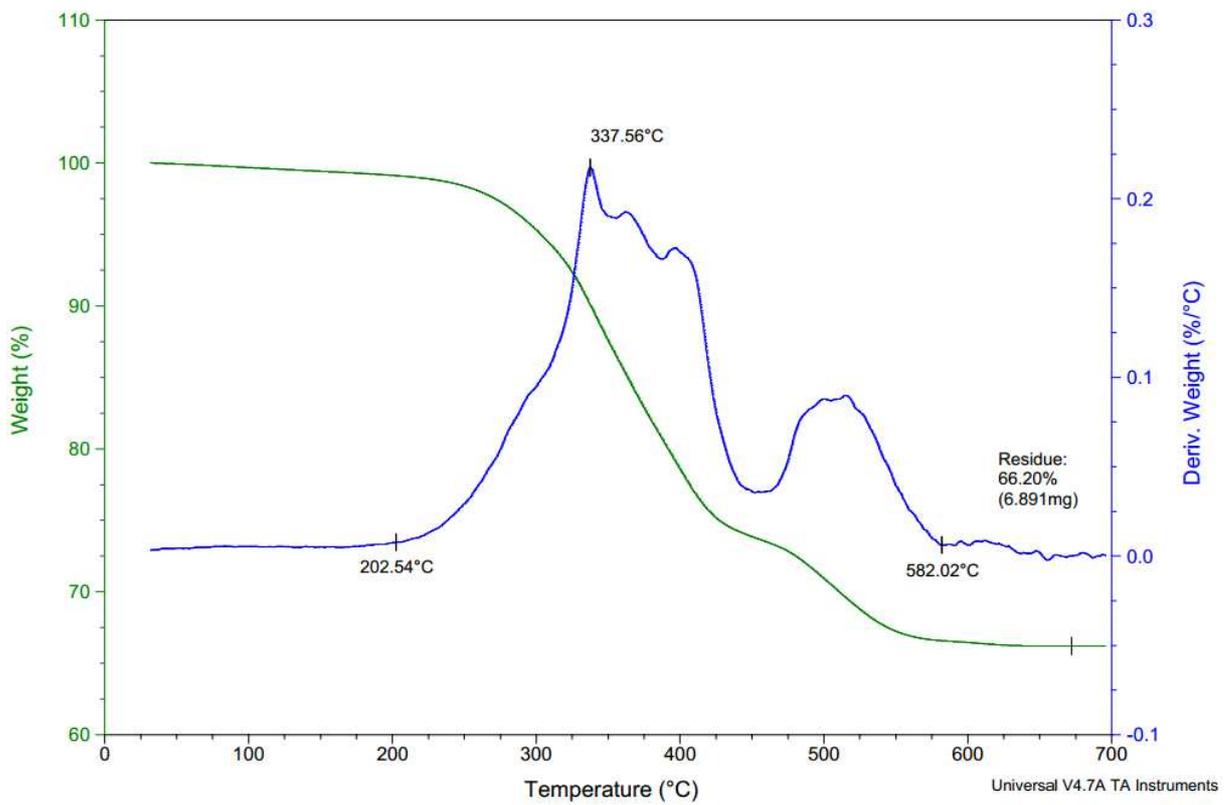


Amostra 2

Anexo 2.4 – Termogramas de TGA do compósito da condição 135 dias degradados aceleradamente.

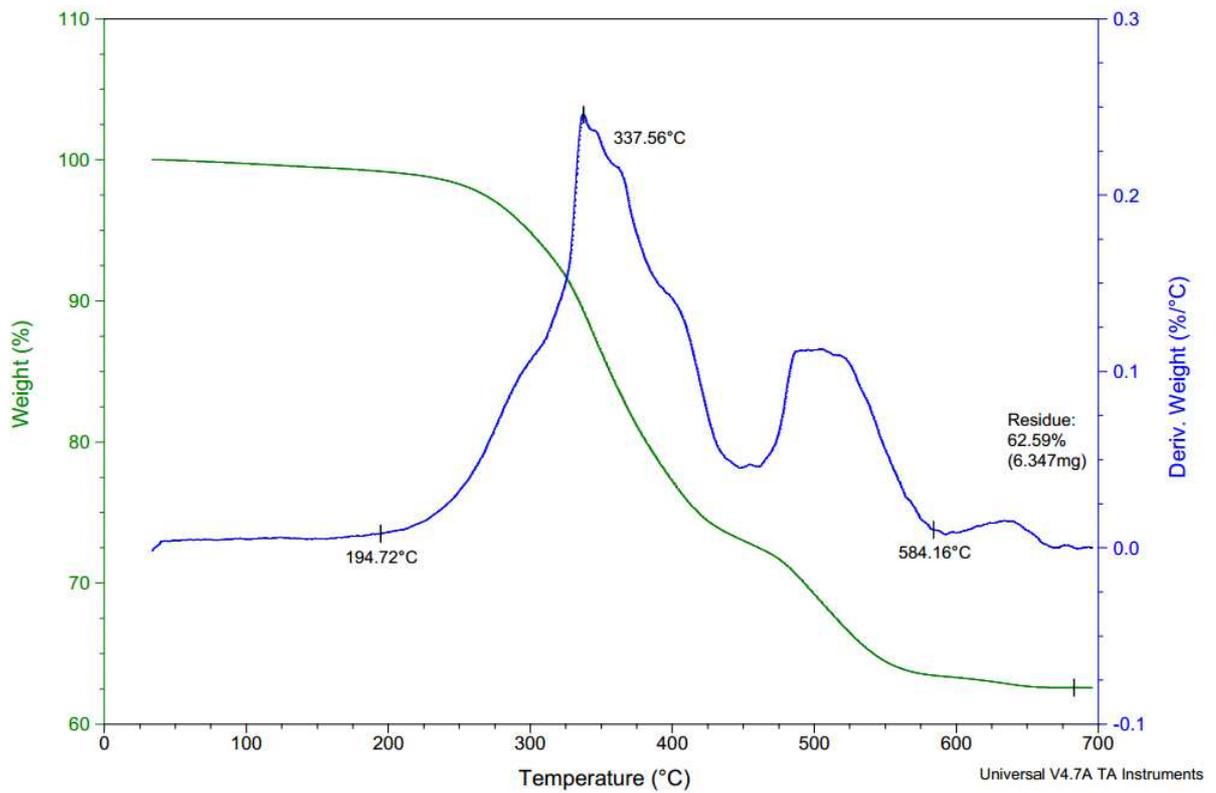


Amostra 1

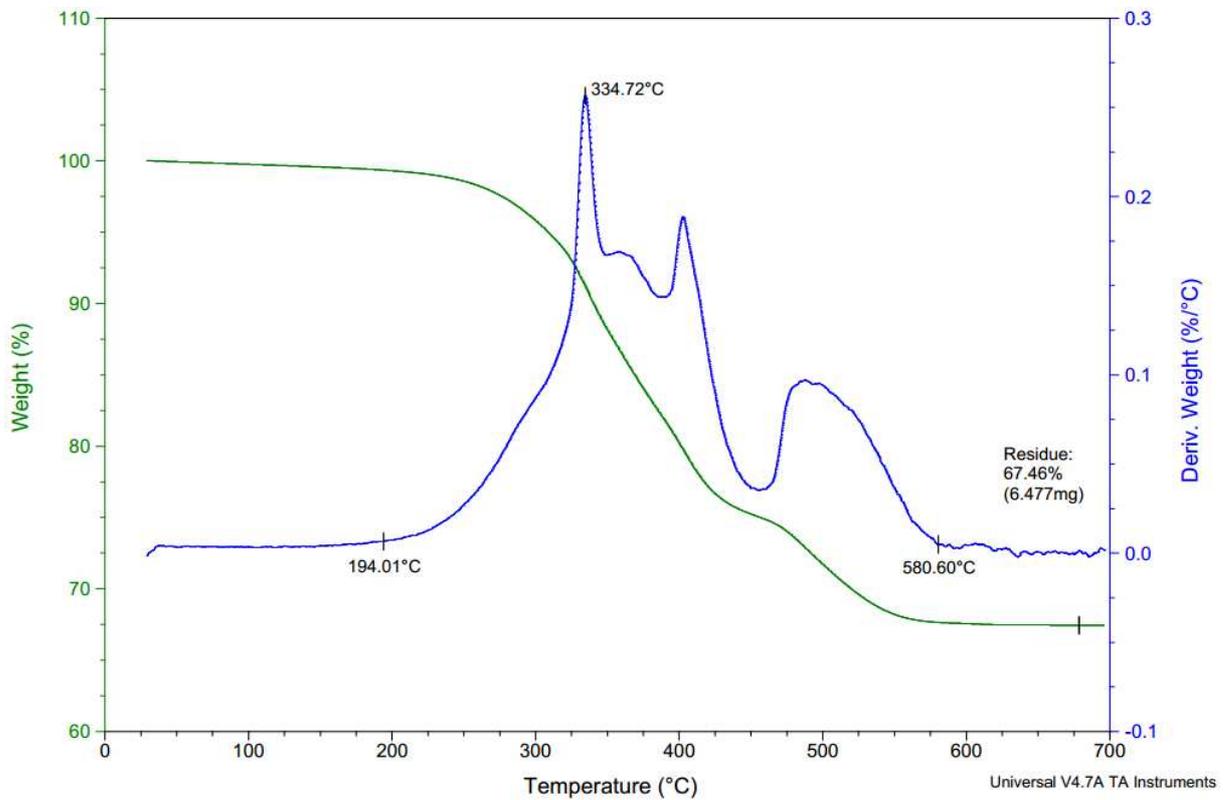


Amostra 2

Anexo 2.5 – Termogramas de TGA do compósito da condição 180 dias degradados aceleradamente.



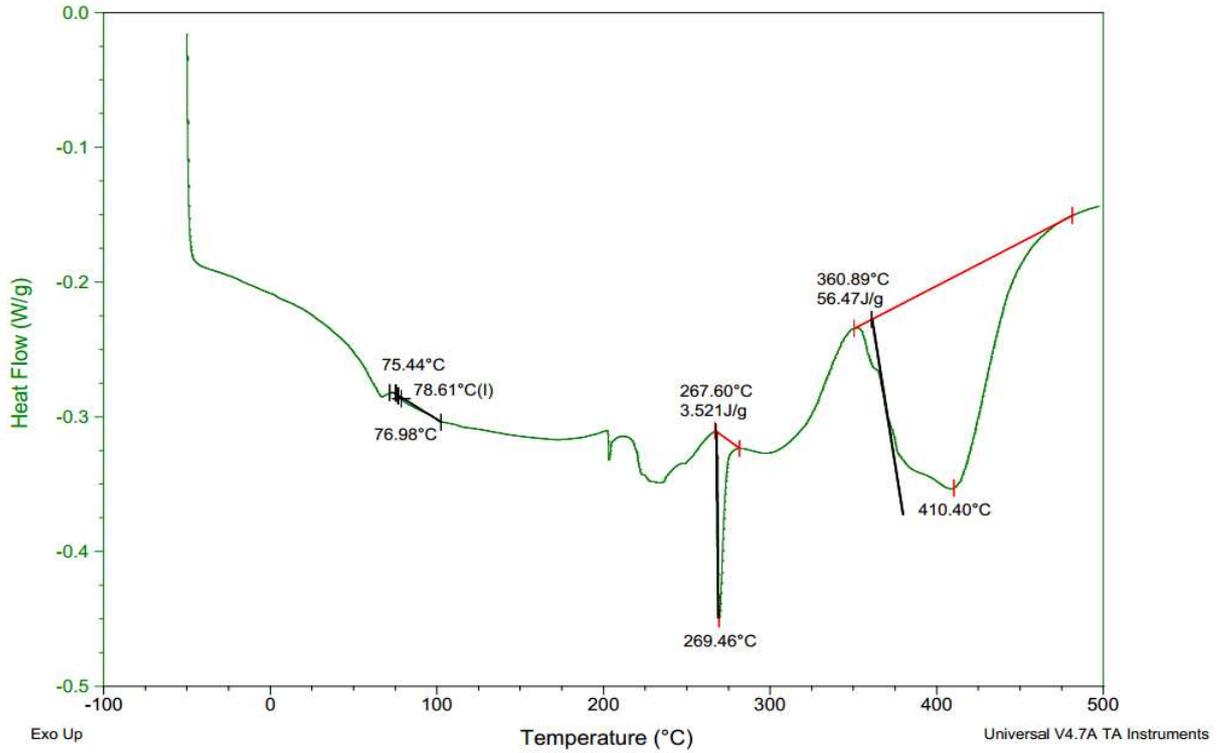
Amostra 1



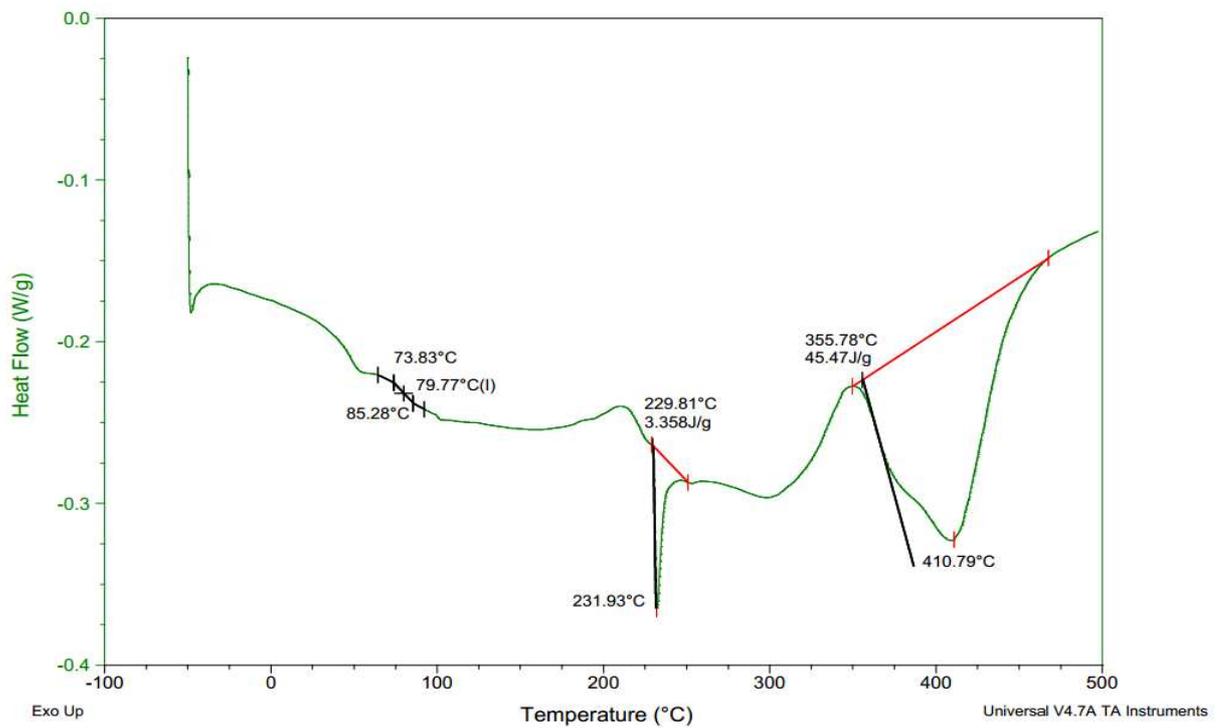
Amostra 2

ANEXO 3 – Termogramas de DSC

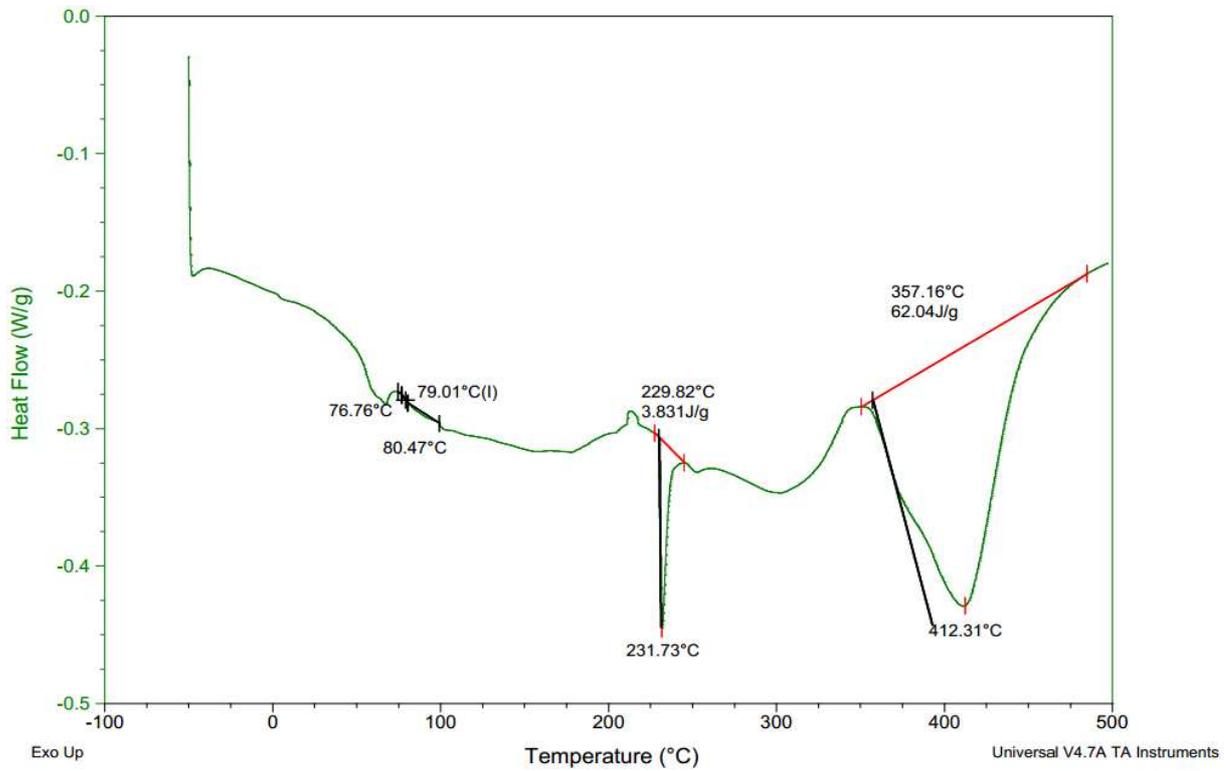
Anexo 3.1 – Termograma de DSC do compósito da condição *como recebida*.



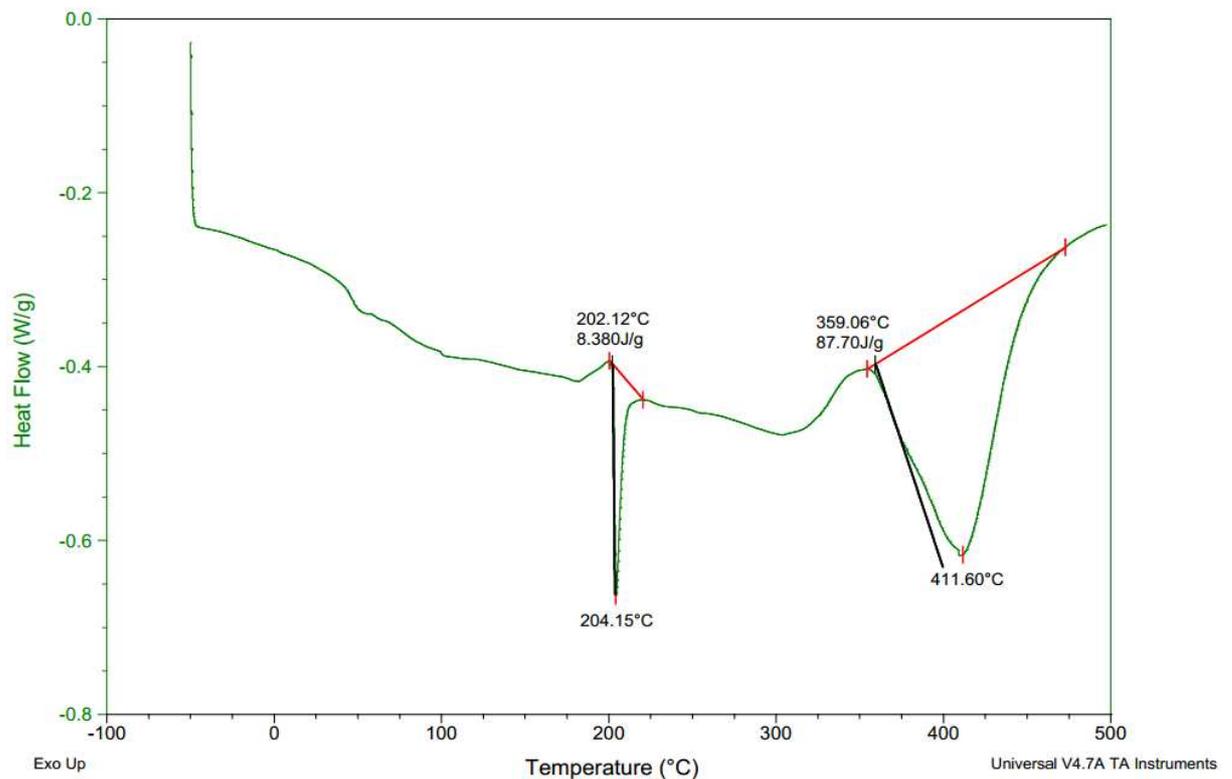
Anexo 3.2 – Termograma de DSC do compósito da condição 45 dias degradados aceleradamente.



Anexo 3.3 – Termograma de DSC do compósito da condição 90 dias degradados aceleradamente.



Anexo 3.4 – Termograma de DSC do compósito da condição 135 horas degradadas aceleradamente.



Anexo 3.5 – Termograma de DSC do compósito da condição 180 dias degradados aceleradamente.

