

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

INFLUÊNCIA DO CARREGAMENTO EM FLEXÃO NOS EFEITOS DE ENVELHECIMENTO
EM VIGAS DE COMPÓSITO VIDRO/EPÓXI

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Co-orientador: Prof^ª. Dr^ª. Branca Freitas de Oliveira (PGDesign/UFRGS)

CLARISSA COUSSIRAT ANGRIZANI, M. Sc.

Porto Alegre, 2017

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais-PPGE3M**

TESE DE DOUTORADO

**INFLUÊNCIA DO CARREGAMENTO EM FLEXÃO NOS EFEITOS DE
ENVELHECIMENTO EM VIGAS DE COMPÓSITO VIDRO/EPÓXI**

Clarissa Coussirat Angrizani, M.Sc.

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, 2017.

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Branca Freitas de Oliveira (PGDesign/UFRGS)

Banca Examinadora:

Prof. Dr Wanderley Ferreira de Amorim Junior (UFCEG)

Prof. Dr^a Mara Zeni Andrade (UCS)

Prof. Dr^a Rosmary Nichele Brandalise (UCS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

“A suprema arte da guerra é derrotar o inimigo sem lutar”

Sun Tzu

AGRADECIMENTOS

À Deus por ser meu guia e me dar força para superar todos os desafios.

Ao CNPq que me ajudou financeiramente durante a realização deste trabalho.

À minha família que sempre esteve pronta a me ajudar, incentivar e mostrar o caminho correto. Principalmente à minha mãe, meu pai, meu irmão, e ao tesouro da minha vida, minha sobrinha Olivia Bento Angrizani, que eu amo como se fosse minha filha.

Ao meu orientador Sandro Campos Amico pelo incentivo e aprendizagem contínua, que sempre que solicitado esteve presente para a realização deste trabalho. À minha co-orientadora Branca Freitas de Oliveira (Design/UFRGS), que também sempre esteve presente e me ajudou da melhor maneira possível.

Aos professores Antonio Gilson Barbosa de Lima e Laura Hecker de Carvalho da UFCG que me receberam em Campina Grande.

Ao Laboratório de Modelos e Ensaios Estruturais da UFRGS e ao IFSUL/Sapucaia do Sul pela ajuda na confecção de corpos de prova e alteração no dispositivo mecânico.

Aos colegas do Lapol/GComp, especialmente a Laís Vasconcelos, Eduardo Menezes, Fernanda Watte, Felipe Gabardo e Valter Ferreira.

TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos Publicados

- ANGRIZANI, C.C.; OLIVEIRA, B.F.; AMICO, S.C. Evaluation of the durability performance of glass-fiber reinforcement epoxy composites exposed to accelerated hightemperature ageing. Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology, vol.11 (2),p. 31-47 (2015).

Trabalhos Publicados em congressos

- ANGRIZANI, C.C.; SILVA, F.W.; SILVA JUNIOR, V.F.; OLIVEIRA, B.F.; AMICO, S.C. Influência do envelhecimento higtotérmico nas propriedades mecânicas de um compósito unidirecional vidro/epóxi. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros (13º CBPol), 2015.
- ANGRIZANI, C.C.; KERCHÉ, E.F.; OLIVEIRA, B.F.; AMICO, S.C. Influência do envelhecimento higtotérmico nas propriedades do compósito unidirecional vidro/epóxi. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (21º CBECIMat), 2014.
- ANGRIZANI, C.C.; KERCHÉ, E.F.; OLIVEIRA, B.F.; AMICO, S.C. Estudo de envelhecimento acelerado higtotérmico de compósitos unidirecionais vidro/epóxi abaixo da temperatura de transição vítrea da matriz. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), 2013.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	12
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1. Materiais Compósitos Poliméricos.....	19
3.2. Reforços Fibrosos para Compósitos	21
3.3. Processos de Produção de Materiais Compósitos Poliméricos	23
3.4. Degradação dos polímeros	24
3.5. Degradação de materiais compósitos poliméricos.....	29
3.5.1 Envelhecimento físico	30
3.5.2 Envelhecimento químico	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Materiais.....	42
4.2. Métodos.....	42
4.2.1. Equipamento RTM	42
4.2.2. Confecção dos compósitos	44
4.2.3. Ensaios com a matéria-prima e os compósitos	46
4.2.4. Envelhecimento Higrotérmico	55
4.2.5. Carregamento Mecânico Contínuo em Flexão	56
4.2.6. Exposição ao Envelhecimento em Água Combinando Temperatura × Esforço Mecânico.....	58
4.2.7. Metodologia de Averiguação da Diferença entre os Carregamentos Isolados e o Combinado.....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Propriedades da Resina.....	60
5.2. Propriedades dos Compósitos	63
5.2.1 Efeito do envelhecimento higrotérmico a 50 °C e 80 °C	63
5.2.2. Envelhecimento sob condições de carregamento mecânico	87
5.2.3. Envelhecimento sob condições de carregamento combinado.....	96
5.2.4. Comparação entre os tipos de Envelhecimento	104
6. CONCLUSÕES	107
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110
APÊNDICES	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação geral dos materiais compósitos [Ventura, 2009].	21
Figura 2 - Representação de uma lâmina unidirecional.	21
Figura 3- Radicais formados na degradação térmica da epóxi [Rios, 2012].	32
Figura 4 - Ligações possíveis da água ao sistema epóxi: (a) moléculas de água formam uma ligação de hidrogênio com a resina e tem decréscimo da energia de ativação; (b) moléculas de água formam mais do que uma ligação de hidrogênio com a resina e tem aumento da energia de ativação [adaptada de Zhou e Lucas, 1999].	35
Figura 5 - Microscopia após ensaio de ILSS de fibra de carbono/epóxi (com trinca na matriz) (a) e de fibra de vidro/epóxi (com trinca na interface) (b) [Ray, 2006].	37
Figura 6- Estrutura química da resina epóxi DGEBA utilizada neste trabalho [Jin et al., 2015].	38
Figura 7- Esquema de cura da resina epóxi cura com um endurecedor à base de amina [Jin et al., 2015].	38
Figura 8- Aparatos do sistema RTM: controlador e regulador de pressão (a), molde (b), vaso de pressão (c) e filtro regulador de pressão de ar (d).	43
Figura 9 - Molde RTM com orifício central (inlet) e quatro furos passantes (outlets).	44
Figura 10 - Mistura da resina com endurecedor no agitador mecânico (a) e degasagem da resina na estufa a vácuo (b) antes da injeção.	45
Figura 11- Imagens da infiltração radial da resina epóxi no tecido de fibra de vidro unidirecional durante a moldagem por RTM: 5 s (A), 102 s (B), 192 s (C), 408 s (D), 453 s (E), 486 s (F), 570 s (G) e 700 s (H).	45
Figura 12 - Representação da direção da carga aplicada (flechas) na lâmina unidirecional com as fibras orientadas a 0 ° (a) e 90 ° (b).	47
Figura 13 - Ensaio de tração com garra mecânica (a) e garra pneumática (b), ensaio de cisalhamento no plano (c), ensaio de compressão (d) e ensaio de resistência short-beam (e).	49
Figura 14 - Geometria do corpo de prova do ensaio cisalhamento no plano v-notched rail (dimensões em mm) [ASTM D7078].	50

Figura 15 - Geometria do corpo de prova do ensaio de compressão CLC [adaptada da ASTM D6641].	51
Figura 16 - Diagrama da posição do excitador e do microfone (ambos a uma distância de 0,32 vezes o comprimento do CP, porém lados e posições opostas) para o modo flexional + torcional [ATCP, 2014] (a) e realização do ensaio (b).....	52
Figura 17 - Imagens das placas para ensaio de DMA e short-beam (a), e tração (b) no ambiente de envelhecimento acelerado.....	55
Figura 18 - Esboço do carregamento mecânico utilizado neste trabalho: (a) vista frontal antes e após a flecha, (b) carregamento e (c) seção lateral do corpo-de prova.....	56
Figura 19 - Desenho representativo das amostras denominadas 0° (A) e 90° (B) no dispositivo mecânico.....	57
Figura 20 - Projeto do dispositivo mecânico produzido.....	57
Figura 21 - Amostras de resistência à tração expostas ao envelhecimento em água combinando temperatura × esforço mecânico.....	58
Figura 22 - Curva DSC da resina sem cura, curada e pós-curada.....	61
Figura 23 - Curvas dos módulos de armazenamento (a) e perda (b) obtidos por DMA da resina epóxi.....	62
Figura 24 - Curvas de Tan delta obtidas por DMA da resina epóxi.....	63
Figura 25 - Absorção de água do compósito envelhecido a 50 °C.....	64
Figura 26 - Absorção de água do compósito envelhecido a 80 °C.....	65
Figura 27 - Resistência short-beam dos compósitos envelhecidos a 50 °C.....	66
Figura 28 - Resistência short-beam dos compósitos envelhecidos a 80 °C.....	67
Figura 29 - Imagem do compósito padrão, obtida por MO (aumento de 50 vezes).67	
Figura 30 - Imagens dos compósitos com envelhecimento à 15 dias/50 °C (a) e 15 dias/80 °C (b) obtidas por MO (aumento de 50 vezes).	69
Figura 31 - Curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos orientados a 0° (a) e 90° (b).....	72
Figura 32 - Curvas de módulo de perda (E'') dos compósitos orientados a 0° (a) e 90° (b).	73
Figura 33 - Curvas de Tan Delta dos compósitos orientados a 0° (a) e 90° (b).....	74
Figura 34 - Curva TG dos compósitos.....	76

Figura 35 - Curva TG comparativa entre a resina sem envelhecimento e a envelhecida a 80 °C.	77
Figura 36 - Resistência à tração dos compósitos envelhecidos a 50 °C.	78
Figura 37 - Resistência à tração dos compósitos envelhecidos a 80 °C.	78
Figura 38 - Imagens MEV dos compósitos fraturados em tração: (a) 0°/sem envelhecimento, (b) 0°/15 dias (50 °C) e (c) 0°/15 dias (80 °C).	79
Figura 39 - Módulo em tração dos compósitos envelhecidos a 50 °C a partir do método vibracional (a) e do ensaio de tração (b).	81
Figura 40 - Módulo em tração dos compósitos envelhecidos a 80 °C a partir do método vibracional (a) e do ensaio de tração (b).	82
Figura 41 - Resistência à compressão dos compósitos envelhecidos a 50 °C.	84
Figura 42 - Resistência a Compressão dos Compósitos Envelhecidos a 80 °C.	85
Figura 43 - Curvas de força × flecha para compósitos orientados a 0°.	87
Figura 44 - Imagem da vista superior (a) e lateral (b) das amostras que estavam sujeitas a uma flecha de 6 (A), 10 (B) e 14 mm (C).	88
Figura 45 - Resistência short-beam dos compósitos carregados mecanicamente.	89
Figura 46 - Falha por cisalhamento short-beam do compósito carregado mecanicamente por 15 dias (aumento de 50 vezes).	90
Figura 47 - Resistência à tração dos compósitos carregados mecanicamente.	91
Figura 48 - Módulo em tração dos compósitos carregados mecanicamente a partir do método vibracional (a) e do ensaio de tração (b).	92
Figura 49 - Falha em tração (ASTM D3039) das amostras que sofreram carregamento mecânico.	93
Figura 50 - Resistência à compressão dos compósitos carregados mecanicamente.	95
Figura 51 - Resistência short-beam dos compósitos submetidos ao carregamento combinado.	98
Figura 52 - Falha por cisalhamento short-beam do compósito sujeito ao carregamento combinado por 15 dias (aumento de 50 vezes).	98
Figura 53 - Resistência à tração dos compósitos submetidos ao carregamento combinado.	100
Figura 54 - Módulo em tração dos compósitos submetidos ao carregamento combinado a partir do método vibracional (a) e do ensaio de tração (b).	102

Figura 55 - Resistência à compressão dos compósitos submetidos ao carregamento combinado.....	103
Figura 56 - Resistência à tração do compósito padrão e dos diferentes tipos de envelhecimento em um período de 15 dias.....	105
Figura 57 - Resistência à compressão do compósito padrão e dos diferentes tipos de envelhecimento em um período de 15 dias.....	105
Figura 58 - Resistência short-beam do compósito padrão e dos diferentes tipos de envelhecimento em um período de 15 dias.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de propriedades de algumas fibras sintéticas [Kaw, 2006; Akil et al., 2011].....	22
Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas da matriz epóxi do compósito.....	60
Tabela 3 - Propriedades de cisalhamento no plano para os compósitos envelhecidos a 50 °C e 80 °C.....	70
Tabela 4 - Valores de Tg obtidos para os compósitos através do pico da curva de Tan Delta.....	75
Tabela 5 - Percentual mássico de fibra dos compósitos.....	76
Tabela 6 - Tipo de falha em tração dos compósitos sem e com envelhecimento para 15 dias.....	80
Tabela 7 - Coeficiente de Poisson dos compósitos envelhecidos a 50 °C.....	83
Tabela 8 - Coeficiente de Poisson dos compósitos envelhecidos a 80 °C.....	84
Tabela 9 - Tipo de falha em compressão observada nas amostras sem envelhecimento e envelhecidas a 50 °C.....	86
Tabela 10 - Tipo de falha em compressão das amostras sem envelhecimento e envelhecidas a 80 °C.....	86
Tabela 11- Propriedades de cisalhamento no plano para os compósitos carregados mecanicamente.....	90
Tabela 12 - Coeficiente de Poisson dos compósitos carregados mecanicamente.....	93
Tabela 13 - Tipo de falha em tração das amostras sem e com carregamento mecânico.....	94
Tabela 14 - Tipo de falha em compressão observada nas amostras sem envelhecimento e com carregamento mecânico.....	95
Tabela 15 - Propriedades de cisalhamento no plano dos compósitos submetidos ao carregamento combinado.....	99
Tabela 16 - Tipo de falha em tração dos compósitos sem e com carregamento combinado.....	101
Tabela 17 - Coeficiente de Poisson dos compósitos submetidos ao carregamento combinado.....	101
Tabela 18 - Tipo de falha em compressão observada nas amostras sem envelhecimento e submetidas ao carregamento combinado.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E_1	Módulo de elasticidade na direção paralela às fibras
E_2	Módulo de elasticidade na direção perpendicular às fibras
G_{12}	Módulo de cisalhamento no plano 1-2
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
Tg	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
$+\sigma_1$	Resistência à tração na direção paralela às fibras
$+\sigma_2$	Resistência à tração na direção perpendicular às fibras
$-\sigma_1$	Resistência à compressão na direção paralela às fibras
$-\sigma_2$	Resistência à compressão na direção perpendicular às fibras
ν_{12}	Coefficiente de Poisson no plano 1-2
ν_{21}	Coefficiente de Poisson no plano 2-1

RESUMO

Materiais compósitos são geralmente utilizados por apresentarem boa versatilidade para o design de novos produtos, baixa massa específica e resistência mecânica compatível com várias aplicações estruturais. No entanto, eles têm trazido preocupações relativas à disposição final no ambiente pelo desconhecimento de seu desempenho com o passar do tempo. A previsão das propriedades é dificultada se este material estiver sujeito a um carregamento combinado ao envelhecimento. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é analisar o envelhecimento de materiais compósitos poliméricos unidirecionais vidro/epóxi moldado pelo processo de Moldagem por Transferência de Resina (RTM) comparando as propriedades obtidas nos ensaios mecânicos antes e após envelhecimento higrotérmico em baixa e alta temperatura, associado ou não a um carregamento mecânico em flexão. Também foram estudadas as propriedades mecânicas do compósito somente sujeito ao carregamento mecânico. Basicamente, este trabalho foi dividido em três etapas: Na primeira parte foi analisado o envelhecimento higrotérmico a 50 °C e 80 °C (este último mais prejudicial às propriedades mecânicas analisadas); em seguida somente carregamento mecânico contínuo em flexão e posteriormente exposição ao envelhecimento em água combinando temperatura (80 °C) × esforço mecânico. Nas três etapas observou-se que as propriedades do laminado orientado em 0° apresentaram um maior declínio. De um modo geral a redução das propriedades mecânicas só com carregamento mecânico foi inferior ao envelhecimento higrotérmico na temperatura de 80 °C, e na exposição à água a 80 °C mais o carregamento em flexão a redução das propriedades foi mais acentuada. Ao analisar os resultados das três etapas verificou-se que a resistência short-beam, a resistência à tração e a resistência à compressão foram às propriedades que tiveram mais influência nas condições de envelhecimento citadas. Assim, posteriormente foi realizada uma análise comparativa para ver se a redução da propriedade em relação ao compósito padrão era a mesma se estudássemos os fatores separados ou junto. Concluiu-se então que há necessidade de estudar envelhecimento combinado devido à grande diferença entre a soma dos envelhecimentos isolados ao se comparar com o combinado.

ABSTRACT

Composite materials are generally used because they present good versatility for new product design, low specific mass and mechanical strength compatible with various structural applications. However, they have raised concerns about the ultimate disposal of this type of material in the environment, or the unfamiliarity of its performance over time. The prediction of properties is difficult if this material is subjected to a combined loading in the aging. In this context, the objective of this work is to analyze the aging of glass / epoxy unidirectional polymeric composites molded by the Resin Transfer Molding (RTM) process comparing the properties obtained in mechanical tests before and after the hygrothermal aging, in low and high temperature, associated or not to a bending mechanical loading. Basically, this work was divided into three stages, the analysis of the hygrothermal aging at 50 ° C and 80 ° C (the latter was more harmful to the analyzed mechanical properties), continuous bending mechanical loading, and at last exposure to aging in water by combining temperature (80° C) × mechanical loading. In the three stages, it was observed that the properties of the 0 ° oriented laminate showed a larger decline. In general, the reduction of the mechanical properties with only mechanical loading was inferior to the hygrothermal aging at the temperature of 80 ° C, and the reduction of the properties was more accentuated with the exposure to water to 80° C plus bending loading. After analyzing the results, the need of studying combined aging was justified because of the large difference between the sum of the isolated aging when compared to the combined one. Analyzing the results of the three steps, the properties that had more influence on the conditions of aging were the short-beam, tensile and compressive strength. Subsequently, a comparative analysis was carried out to see if the reduction of the property in relation to the composite pattern was the same for the factors studied separately and together. It was concluded that there is a need to study combined aging due to the large difference between the sum of the aging properties studied in isolation when compared to those studied jointly.

1. INTRODUÇÃO

A diversidade e quantidade de materiais compósitos poliméricos encontrados no mercado preocupam ambientalistas devido ao seu descarte final, alto custo e o desconhecimento sobre sua reciclagem. Diferentemente dos materiais metálicos, que mantêm suas propriedades mecânicas e a tecnologia de reciclagem é conhecida, tornando-a rentável, os compósitos poliméricos possuem restrições na separação de suas fases e perdem propriedades mecânicas quando reciclados, tornando-se menos atraentes e restringindo o nicho de mercado para este segmento.

O crescente uso de polímeros reforçados com fibras nas indústrias de construção civil e em aplicações mais nobres como transporte e energia, despertou a necessidade de um estudo mais aprofundado destes produtos correlacionando-os com a sua integridade física e mecânica diante das condições ambientais às quais o mesmo estará exposto. Entretanto, devido a inconvenientes em relação ao tempo e ao custo em manter um estudo experimental nas condições reais às quais o material é solicitado, é de praxe os cientistas realizarem exposição de materiais a diferentes condições de envelhecimento acelerado, e estudar efeitos combinados ou não. No entanto, de acordo com Tsotsis et al. [2001] envelhecimento em alta temperatura permite cálculos errôneos do tempo de vida do material porque o modo (ou modos relativos) de degradação mudam do que ocorreria em temperaturas normais de uso, assim o resultado do envelhecimento acelerado só pode ser utilizado como uma previsão.

Estudos de envelhecimento são conduzidos de modo a acelerar a degradação física e química que é frequentemente monitorada com o suporte de análises como infravermelho (IR), perda de coloração, estado de reticulação, análise de massa ou caracterização morfológica. Também pode ser monitorado usando análises de resistência, alongamento e módulo em tração, ou pelo estudo de fratura [Celina, 2013].

A grande maioria das pesquisas estuda a matéria-prima propriamente dita, e não o produto, visto que este último exige custos superiores em relação à obtenção das amostras para realização dos ensaios, ou muitas vezes é inviável tecnicamente e/ou financeiramente devido às dimensões ou geometria do produto

para realizar estes ensaios, como é o caso da hélice de um gerador eólico, ou componentes estruturais de um ônibus. Entretanto, divergências significativas podem ocorrer entre os resultados obtidos para a matéria-prima e o produto se em condições reais de utilização o material estará sujeito a esforços de serviço (e.g. uma viga exposta ao ambiente e sujeita a uma carga em flexão de três pontos). Estudos de carregamento combinado ainda são poucos, no entanto, se sobrepormos os valores obtidos no carregamento só higrotérmico com o só mecânico pode haver uma diferença significativa em relação ao carregamento combinado.

Analisando por outro aspecto, um aumento na quantidade de resíduos desta classe de material produzidos em diferentes estágios de seu ciclo de vida, torna interessante também fazer um estudo detalhado da queda das propriedades do compósito com o decorrer do tempo, podendo assim prever com maior exatidão o período que este material ainda poderá estar em uso mantendo segurança e desempenho satisfatórios.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar o comportamento térmico/mecânico e dinâmico-mecânico de um compósito unidirecional epóxi/fibra de vidro moldado por RTM seguido de exposição ao envelhecimento higrotérmico à 50°C e à 80°C, sendo que para temperatura maior foi utilizado o carregamento combinado em flexão.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar uma metodologia de avaliação do esforço em flexão através de uma viga biapoiada.
- Análise das propriedades mecânicas dos compósitos submetidos a esforços somente de flexão no dispositivo.
- Verificar a necessidade de realizar um carregamento combinado, visto que o mesmo gera custos superiores ao carregamento isolado, e que há poucos estudos na área.
- Verificar as propriedades mecânicas mais influenciadas pelo envelhecimento.
- Identificar a relevância do envelhecimento combinado diante dos isolados.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo tem por objetivo apresentar o referencial teórico-metodológico a fim de conhecer o objeto de trabalho, seu contexto e suas inter-relações. Para isso, foi realizada uma pesquisa bibliográfica acerca dos principais assuntos que permeiam os objetivos do trabalho: materiais compósitos poliméricos, mecânica dos materiais compósitos e degradação.

3.1. Materiais Compósitos Poliméricos

Os materiais compósitos poliméricos são a união de dois ou mais materiais fisicamente distintos, em que pelo menos um deles é a fase dispersa (partículas ou fibras na fração volumétrica mínima de 10% [Miracle e Donaldson, 2001]), e pelo menos um deles é a fase contínua (matriz). A característica principal deste grupo é agregar as melhores características (dependendo do projeto) destes materiais em um único produto, possibilitando ao engenheiro/designer criar materiais cada dia mais compatíveis com a sua necessidade.

Os compósitos não são usados somente para aplicações que exijam boas propriedades mecânicas, mas também para aplicações térmicas, elétricas, tribológicas e ambientais [Miracle e Donaldson, 2001]. No entanto, são geralmente projetados com o intuito de obter propriedades mecânicas equivalentes a alguns materiais tradicionais com uma massa específica inferior, o que pode estar relacionado a um consumo de combustível inferior se esta peça fizer parte de um sistema dinâmico. Mas em contrapartida, um problema que ainda se precisa resolver é em relação ao seu uso até o limite de segurança, pois assim, aumentando seu ciclo de vida.

Dentre os materiais de reforço disponíveis no mercado existem as fibras sintéticas que normalmente possuem alta resistência em ensaios uniaxiais de tração e módulos de elasticidade atuando como elementos principais frente a esforços atuando no compósito. A matriz mantém as fibras nas posições e orientações desejadas, separando as fibras umas das outras e evitando abrasão mútua durante as deformações no compósito. Também distribui os esforços entre

as fibras e, no caso dos esforços transversais às fibras, é a principal responsável pela resistência mecânica do compósito [Soeira, 2009], sendo responsável também pela proteção das fibras contra danos causados pelo ambiente de serviço e ataques químicos. Entre a fibra e a matriz existe uma região não homogênea denominada interface. A aderência entre a fibra e a matriz precisa ser boa para o compósito polimérico ter propriedades atraentes. Para que o compósito mantenha as suas propriedades na exposição à umidade, a interface deve resistir à degradação devido à sorção de umidade [Surathi e Karbhari, 2006].

A classificação geral dos materiais compósitos é apresentada na Figura 1. Os materiais reforçados com partículas se comparados aos com fibras longas apresentam a desvantagem que este tipo de reforço aumenta a resistência somente localmente, isto é, em regiões próximas a interface matriz/reforço, no entanto a propriedade de rigidez é uniforme. Sendo assim, as partículas não podem ser utilizadas em aplicações de média e grande performance em relação a esforços mecânicos. As fibras apresentam desempenho variável em função de fatores como: comprimento, forma, orientação e composição [Ventura, 2009]. Para melhorar ainda mais os compósitos com fibras contínuas, pode-se realizar a hibridização, a qual consiste em combinar dois materiais de reforço em uma só lâmina (Figura 1).

Um laminado é formado a partir do empilhamento de várias lâminas. Uma lâmina é uma camada plana ou curva de fibras unidirecionais, mantas ou tecidos. Uma lâmina unidirecional (Figura 2) é um material ortotrópico com as direções principais na direção das fibras (longitudinal), perpendicularmente à direção das fibras e normal ao plano da lâmina [Daniel e Ishai, 1994]. Um carregamento a 0° em um laminado unidirecional é eficiente somente para esforços de tração na direção do reforço, entretanto se algumas lâminas tiverem suas fibras orientadas a 30° , 45° , ou 60° , um mínimo de cisalhamento no plano pode ser tolerado. Um laminado sujeito a tensões de tração e cisalhamento precisa ter algumas lâminas orientadas a 45° e outras a 0° e/ou 90° [Hyer, 2009]. O percentual de fibras em cada direção depende da magnitude relativa dos esforços de tração e cisalhamento.

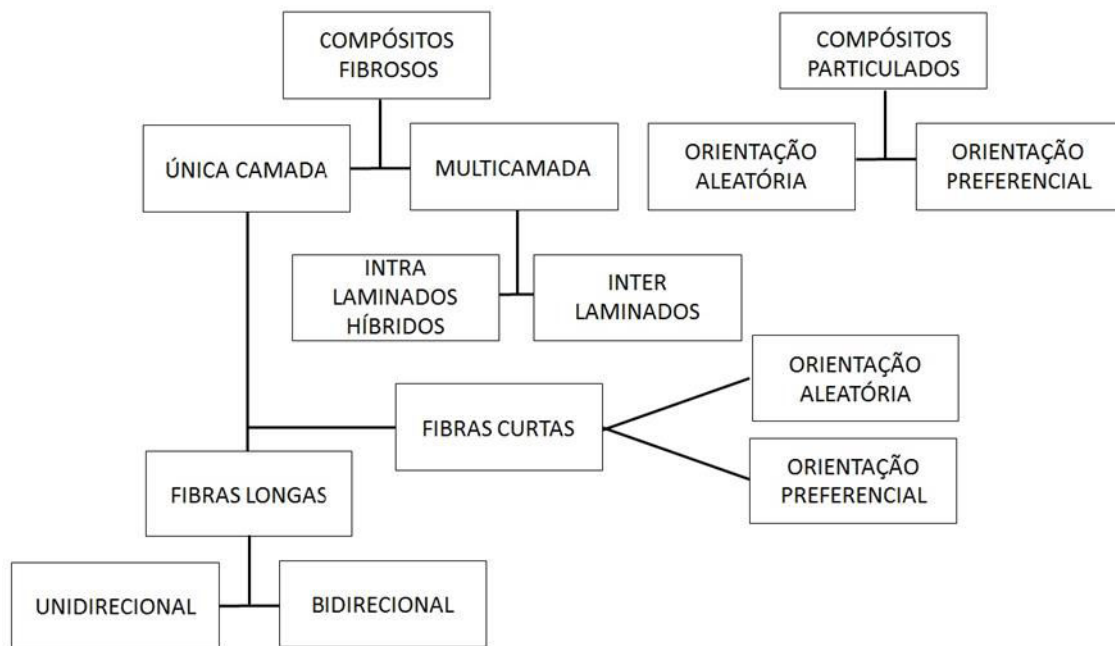


Figura 1- Classificação geral dos materiais compósitos [Ventura, 2009].

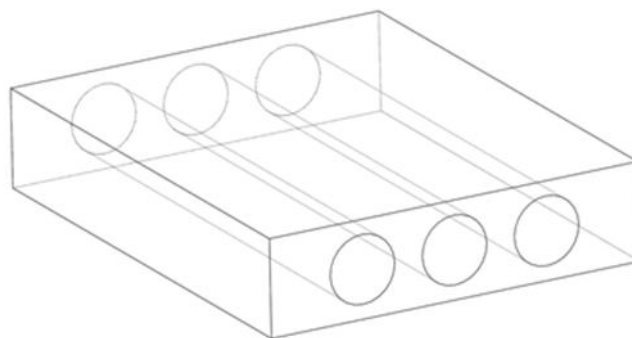


Figura 2 - Representação de uma lâmina unidirecional.

3.2. Reforços Fibrosos para Compósitos

Os reforços fibrosos para compósitos apresentam-se nas formas de fibras contínuas ou fibras descontínuas, sendo *rovings*, mantas ou tecidos. O *roving* é constituído por uma mecha única enrolada em uma bobina cilíndrica. O número de filamentos contidos na mecha, a sua densidade linear (expressa em tex, 1 tex = 1

g/km [Mahmood et al, 2013]) e o *sizing* definem o produto tecnicamente [Walker, 1993; Abmaco, 2008]. As mantas de fibras picadas e as mantas de filamentos contínuos (sem orientação preferencial) são normalmente constituídas de fibras sintéticas de vidro [Abmaco, 2008]. Na Tabela 1 encontram-se as principais fibras sintéticas utilizadas em compósitos e suas propriedades [Kaw, 2006; Akil et al., 2011].

Tabela 1 - Comparação de propriedades de algumas fibras sintéticas [Kaw, 2006; Akil et al., 2011].

Propriedades	Vidro-E ¹	Vidro-S ¹	Carbono ²	Aramida ²
Massa específica (g/cm ³)	2,54	2,49	1,78	1,44
Módulo de elasticidade (GPa)	72,4	85,5	240	60
Resistência à tração (MPa)	3447	4585	4800	3000

¹[Kaw, 2006]

² [Akil et al., 2011]

Os tecidos podem ser de diferentes arquiteturas conforme a necessidade de desempenho do compósito estrutural. Os compósitos manufaturados com tecidos bidirecionais, ou com camadas individuais de fibras unidirecionais, apresentam uma região interlaminar que não resiste a esforço de grande magnitude, tendo portanto, baixa resistência ao cisalhamento interlaminar (< 100 MPa), e neste caso uma solução seria escolher uma malha tri-direcional [Pardini, 2000].

No caso de compósitos poliméricos, as fibras são geralmente utilizadas para dar resistência e rigidez à matriz, no entanto, o fato de existir incompatibilidade química entre a matriz e o reforço dificulta a transferência de carga da matriz para a fibra. Para solucionar esse problema surgem os agentes de acoplamento como uma opção para melhorar a adesão reforço/matriz. O agente de acoplamento pode agir por: reação química com a matriz e o reforço, e/ou promover a modificação química da superfície de pelo menos um dos constituintes [DiBenedetto, 2001].

A sua efetividade depende da natureza e pré-tratamento do substrato, o tipo de agente de acoplamento utilizado, a espessura da camada do agente de acoplamento e o processo pelo qual é aplicado. No caso de compósitos reforçados com fibra de vidro, quando o agente de acoplamento da fibra é mono-epóxi, a resistência à tração, compressão e cisalhamento decrescem com o aumento da espessura do *sizing*, no entanto, se o mesmo é bi-componente, tem-se um acréscimo [Vazquez et al., 1998].

Quando o material de reforço está em um estado inicial relativamente seco, a escolha apropriada do agente de acoplamento é um meio eficaz de promover adesão interfacial e melhorar as propriedades mecânicas. Entretanto, sob condições de elevada umidade, a sua eficácia depende substancialmente da natureza da ligação química entre o agente de acoplamento e os constituintes primários (fibra e matriz) [DiBenedetto, 2001].

3.3. Processos de Produção de Materiais Compósitos Poliméricos

Além da escolha das matérias-primas, a escolha correta do processamento pode reduzir a quantidade de vazios do compósito e evitar problemas como ondulação das fibras. Assim, processos de moldagem com molde aberto, tais como, *hand lay-up* e *spray-up*, não são indicados, pois não conseguem manter uniformidade em ambas as superfícies sem reduzir o teor de vazios do compósito.

Nesta situação, o processo de Moldagem por Transferência de Resina (RTM) pode ser competitivo com o *hand-lay-up* ou *vacuum bag* e autoclave (*prepreg*). Isto porque o RTM não exige alto custo de ferramental, aproximadamente 20% do custo da manufatura em relação à autoclave [Brinson e Gates, 1995], e consegue-se um bom controle da espessura e fração volumétrica da peça. Além disso, o processo manual exige alta preocupação ambiental, e o custo do prepreg utilizado em autoclave é alto em comparação à matéria-prima utilizada nos demais processos, sendo ambos aspectos positivos para escolha do RTM [Abraham et al., 1998].

A moldagem por RTM consiste basicamente em colocar uma pré-forma seca (manta ou tecidos) dentro de um molde e fechá-lo, utiliza pressão positiva para

injetar para dentro do molde o sistema (resina+endurecedor), esperar a cura do compósito e desmoldá-lo [Heinrich et al, 2013]. A impregnação do sistema é influenciada por diversos fatores tais como, as propriedades químico-reológicas da resina, orientação ou anisotropia da pré-forma fibrosa, temperatura do molde, pressão de infiltração, e características da superfície entre a fibra e a resina.

O molhamento da fibra é um dos aspectos importantes do RTM que está correlacionado com a tensão superficial. A formação de vazios e baixa adesão fibra/matriz é resultado do pobre molhamento da fibra, reduzindo as propriedades mecânicas e a qualidade da superfície final [Lee et al., 2002]. No entanto, o RTM tem uma ampla faixa de variantes no processamento que podem ser selecionadas, tais como, aplicação de vácuo nas saídas (VARTM) ou injeção periférica com pressão negativa (RTM Light) que podem melhorar a qualidade do produto final.

3.4. Degradação dos polímeros

As propriedades dos polímeros mudam ao longo do tempo. Sendo materiais orgânicos, a maioria dos polímeros sintéticos, são sensíveis à luz, oxigênio, umidade, calor e outros ambientes agressivos. As alterações podem ser observadas nas propriedades de engenharia, tais como, resistência e rigidez; nas características físicas tais como a densidade; ou nas características químicas, tais como, reatividade a produtos químicos agressivos [White, 2006]. A alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares [Paoli, 2009].

As origens das mudanças podem ser independentes do ambiente, e podem ser químicas, como no caso da cura progressiva de um material termofixo, ou física, como no caso de um polímero resfriado rapidamente que sofre um relaxamento volumétrico progressivo. Nos demais casos as mudanças devem ocorrer devido a interação com o ambiente, tais como quando a oxidação permite a cisão da cadeia polimérica. Algumas vezes existe mais de um fenômeno relacionado simultaneamente e/ou interativamente [White, 2006]. A degradação polimérica pode ocorrer durante o processamento, armazenamento ou uso do produto [Vivas, 2013].

Dentre as degradações classificadas como sendo baseadas no tipo de reação química, podemos citar:

- **Cisão:** O rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação for superior à energia da ligação [Paoli, 2009]. O rompimento da ligação resulta em uma redução da massa molar do polímero, o que dá origem a uma variação nas propriedades mecânicas. O processo de cisão de cadeias resulta em sólidos mais dúcteis e em líquidos com um índice de fluidez maior [Vivas, 2013].
- **Reticulação:** Formação de ligações cruzadas, com origem em duas cadeias que se unem por meio de uma ligação covalente. Estas duas cadeias podem ser: polímero – polímero ou polímero – fluido (como é o caso da segunda reticulação da resina epóxi, quando a mesma está em um ambiente higrotérmico [Zhou & Lucas, 1999]). Como resultado desta reticulação pode-se ter aumento da massa molecular do polímero e da resistência à tração, bem como a diminuição da solubilidade e do alongamento do polímero [Vivas, 2013].
- **Despolimerização:** Ocorre em polímeros com substituintes em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas. Este processo de degradação gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando. Poucos são os polímeros que permitem a regeneração do monômero desta forma. Neste processo há a formação de produtos de baixa massa molar que se difundem para o ambiente e se volatilizam [Paoli, 2009].
- **Oxidação:** A oxidação é causada pela presença de oxigênio na atmosfera, geralmente em combinação com altas temperaturas. O processo de oxidação começa com a criação de um radical livre na cadeia principal do polímero. Posteriormente, este radical livre reage com o oxigênio para formar os radicais oxigenados, que por sua vez, atacam a cadeia principal do polímero para formar um hidroperóxido. Enquanto a cadeia é atacada, um novo radical passa pelo mesmo processo. O processo de oxidação é acelerado pela presença de íons metálicos e é interrompido pela

recombinação de vários grupos radicais com produtos inativos. Este fenômeno é fortemente dependente da estrutura do polímero: ocorre em polímeros com ligações insaturadas na cadeia principal, extensa cadeia de ramificações ou baixa cristalinidade. Esta reação gera produtos carbonilados, que têm coloração amarelada, e são os responsáveis pela alteração da cor do produto [Vivas, 2013].

As degradações originadas pelo processo de iniciação das reações podem ser classificadas como:

- **Térmica:** A degradação térmica de polímeros é o resultado da deterioração por superaquecimento, esta pode acontecer durante o processamento ou o uso em temperaturas elevadas. Em altas temperaturas os componentes da cadeia polimérica principal começam a se separar (cisão molecular) e reagem com outras cadeias, o que gera modificação nas propriedades do polímero. Inicialmente as propriedades específicas alteradas são as propriedades físicas e ópticas. No entanto, este tipo de degradação também pode resultar na modificação da ductilidade tornando-o mais frágil, na mudança de cor e trincas no material. Além disso, pode resultar na mudança da massa molecular e na distribuição de massa molecular [Shah et al., 2008].

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 polimérica e pela presença ou não de co-mônômeros [Paoli, 2009].

Sob termooxidação, alguns sistemas poliméricos podem apresentar um crescimento potencial, outros uma diminuição linear do módulo de elasticidade com o tempo de exposição. Esse aumento potencial é possível em sistemas termofixos não-totalmente curados ou que permitam reações futuras entre frações degradadas que causam rearranjo de segmentos moleculares. O módulo de elasticidade sofre pouco efeito sob exposição prolongada, já que se trata de uma

propriedade medida sob baixa amplitude de deformação e que só deveria variar nos tempos iniciais de exposição [Navarro, 2009].

- **Mecânica:** A degradação mecânica ocorre pela aplicação de uma força física, podendo envolver fratura do material e quebra de cadeias poliméricas, ou aumento na distância interatômica [Vivas, 2013].
- **Termomecânica:** A degradação termomecânica é a combinação da degradação térmica mais a degradação mecânica, este tipo é muito comum durante o processamento. Tal como na degradação térmica, ocorrerá à cisão de cadeia, porém de forma muito mais intensa, devido ao esforço cisalhante nas cadeias poliméricas [Canevarolo, 2006].
- **Química:** A degradação química ocorre devido a agentes químicos corrosivos ou certos gases que podem atacar as funções estruturais básicas do polímero, causando quebra de cadeia e oxidação. Esta degradação é classificada de duas maneiras: agentes externos de ataque químico (por exemplo, ataque químico por óleos lubrificantes ou contato de polímeros com óxidos metálicos) e agentes químicos internos ao polímero (por exemplo, resíduos de catalisador ou aditivos) [Paoli, 2009].
- **Fotodegradação:** A fotodegradação é a capacidade do polímero em absorver a parte nociva da radiação solar troposférica. Isto inclui a radiação terrestre UV-B (~ 295-315 nm) e radiação UV-A (~ 315-400 nm) responsável pela fotodegradação direta (fotólise). A parte visível deluz solar (400-760 nm) acelera a degradação polimérica por aquecimento. Já a radiação infravermelha (760-2500 nm) acelera a oxidação térmica. A maioria dos polímeros tende a absorver radiação de alta energia na porção ultravioleta do espectro, que ativa seus elétrons a maior reatividade e causa oxidação, clivagem e outros tipos de degradações [Shah et al., 2008]. Os principais fatores que determinam a fotodegradação são a absorção de luz do polímero e a interação da luz absorvida com a cadeia polimérica quanto à energia de suas ligações químicas [Vivas, 2013].
- **Biológica:** Também denominada por biodegradação, é o resultado do ataque enzimático ao polímero realizado por microorganismos, como bactérias e fungos, com objetivo de quebrar substâncias orgânicas. A biodegradação

ocorre preferencialmente na superfície. Esta pode ser aeróbica (produz dióxido de carbono e água) ou anaeróbica (produz dióxido de carbono, água e metano). A biodegradação é governada por diferentes fatores, estes incluem, características do polímero, tipo de organismo, e natureza do pré-tratamento. As características dos polímeros, tais como, a sua mobilidade, taticidade, cristalinidade, peso molecular, e tipo de grupos funcionais e substituintes presentes na sua estrutura, plastificantes ou aditivos adicionados ao polímero, desempenham um papel importante na sua degradação [Shah et al., 2008].

- Hidrolítica: A degradação hidrolítica ocorre em polímeros que contêm grupos funcionais sensíveis à presença de água ou alta umidade. A desesterificação é o principal processo de degradação hidrolítica.
- *Stress Cracking*: O fenômeno de *stress cracking* tem sido reportado na literatura como responsável pela maioria dos casos de falha prematura em produtos plásticos, ocorrendo desde fissuras superficiais à fratura frágil do produto, mesmo em polímeros considerados dúcteis. Este fenômeno consiste em uma falha de natureza frágil iniciada na superfície de um polímero sujeito a tensões poliaxiais e em contato com um meio (fluido agressivo), e que estando ausente este meio, a falha não ocorreria sob as mesmas condições de tensão [Teófilo et al., 2014]. No *stress cracking*, o efeito do fluido não é causar um ataque químico ao polímero. O fluido é preferencialmente adsorvido nos sítios do polímero sob alta tensão de dilatação, tais como: sítios com tensão residual resultante do processamento, fissuras (*craze*) ou extremidade de uma fratura. Após ser adsorvido, este fluido diminui as interações entre as cadeias poliméricas causando um efeito localizado de plastificação ou de desentrelaçamento das cadeias. Nesta microrregião plastificada ocorre uma concentração da relaxação da tensão, provocando uma propagação da fissura. A propagação, com o aumento da fissura, favorece a adsorção de mais fluido nesta região e o efeito é lento e gradualmente intensificado até se originar uma fratura ou falha [Paoli, 2009].

3.5. Degradação de materiais compósitos poliméricos

Com o crescente desenvolvimento de produtos estruturais utilizando compósitos como matéria-prima, e alguns casos em situações adversas, como intempéries ou ambientes agressivos, em períodos de até 50 anos, torna-se necessário o estudo de fatores que atuam no decréscimo das propriedades mecânicas da estrutura projetada [Martin, 2008]. A fim de avaliar a degradação de compósitos em condições de serviço, o mesmo é submetido a ensaios de envelhecimento acelerado ou natural. O envelhecimento pode dar origem a degradações físicas e/ou químicas.

Nos ensaios de envelhecimento natural o compósito é exposto às condições ambientais próximas da real condição de uso do material. Geralmente, utiliza-se expor os corpos-de-prova em bancadas com inclinação voltada para o norte magnético [Rodrigues, 2007]. A grande vantagem deste ensaio é justamente a proximidade com a real condição de uso do material. Entretanto, o ensaio é lento e exige longo tempo de exposição para que os fatores da degradação possam agir no material [Rodrigues, 2007].

Os ensaios de envelhecimento acelerado possuem a vantagem da rapidez, fornecendo dados sobre o provável desempenho do material ao longo da sua vida útil. Nestes ensaios, são simuladas as condições de exposição do material, porém com intensidades elevadas, de modo a acelerar o processo de degradação. Apesar de vantagem da rapidez, pode fornecer resultados imprecisos, em função de mecanismos paralelos ocorridos nas amostras [Rodrigues, 2007].

A degradação de compósitos pode ser medida pela análise dinâmico-mecânica, na qual é possível observar mudanças em relação às curvas de amortecimento de vibração no compósito [Botelho et al., 2005], ou testes de cisalhamento porque a falha em cisalhamento é dominada pelas propriedades da matriz [Botelho et al., 2006].

3.5.1 Envelhecimento físico

O envelhecimento físico ocorre quando um polímero é rapidamente resfriado (saindo do seu estágio mais favorável de energia) abaixo da sua T_g e o material não alcança o equilíbrio termodinâmico instantaneamente. Este acontecimento é caracterizado pela mudança no volume livre, entalpia e entropia do polímero que evoluem ao longo do tempo para valores de equilíbrio hipotéticos que resultarão em mudanças significativas nas propriedades mecânicas durante este período [Brinson e Gates, 1995]. Quando o polímero é resfriado abaixo da T_g , o volume está inicialmente em um estado de não-equilíbrio, que evolui lentamente em direção ao equilíbrio do volume com o tempo.

O envelhecimento físico afeta, todas as propriedades que dependem da temperatura, as quais mudam abruptamente e drasticamente na T_g . Geralmente, durante o envelhecimento físico, o material torna-se mais rígido visto que em um determinado período a flexibilidade é reduzida em relação a um material viscoelástico sem envelhecimento, fenômeno que pode ser justificado pela teoria do volume livre que indica que conforme diminui o volume livre em direção ao estado de equilíbrio, a mobilidade dos segmentos de cadeia é dificultada, originando um material mais rígido [Brinson e Gates, 1995].

O polímero que sofreu o envelhecimento físico tem sua capacidade de amortecimento mecânico reduzido bem como suas taxas de relaxação da tensão e fluência. A relaxação de tensão da estrutura é consequência do estado de não equilíbrio do estado vítreo, e a velocidade de ocorrência deste processo depende da temperatura, da pressão e da história do material vítreo [Riegel et al., 1999].

O envelhecimento físico é termo-reversível para todos os polímeros amorfos pelo aquecimento do polímero acima da sua T_g . Neste caso, o principal efeito da degradação é relatado pela mudança na temperatura de transição vítrea da matriz. Conforme a umidade é absorvida, a T_g decresce, portanto as resistências em elevadas temperaturas decrescem com o aumento da umidade [Miracle e Donaldson, 2001].

3.5.2 Envelhecimento químico

O envelhecimento químico é relacionado a mudanças irreversíveis na cadeia polimérica através de mecanismos como a reticulação ou a cisão de cadeia. Os mecanismos de degradação química incluem envelhecimento termo-oxidativo, térmico e hidrolítico. Envelhecimentos químicos frequentemente resultam em um aumento da densidade de reticulação, que pode permitir mudanças na densificação do material, e aumentada T_g , que influencia as propriedades mecânicas tais como resistência e rigidez. A seguir estão sintetizados alguns tipos de envelhecimento químico.

(A) Degradação térmica

Em temperaturas amenas, o polímero reage lentamente com o oxigênio assim, a oxidação somente torna-se aparente após um longo período. Porém, quando materiais compósitos poliméricos são aquecidos em temperaturas na faixa da temperatura de transição vítrea, efeitos termomecânicos devido ao amolecimento e/ou decomposição do polímero podem ocorrer. A degradação é mais crítica quando o material é aquecido em um ambiente oxidante que no vácuo ou em atmosfera inerte.

Para que ocorra a degradação térmica é necessário que seja fornecido ao polímero, uma energia igual ou superior a energia das ligações químicas que constituem o polímero. As interações inter e intramoleculares irão afetar severamente a temperatura de início de decomposição térmica do polímero. Se o polímero tiver uma alta condutividade térmica será favorecido o efeito da degradação térmica, caso contrário será favorecido o efeito da degradação superficial [De Paoli, 2009].

A degradação está associada à perda de massa de diferentes superfícies em diferentes taxas. Além disso, após esta exposição térmica, pode ocorrer microtrincas na matriz causadas por tensões térmicas [Wolfrum et al., 2009]. Tensões térmicas geram pressões mecânicas na superfície e no interior da matriz [Awaja et al., 2009].

A oxidação da superfície em alta temperatura e energia resulta em um aumento da densidade da superfície, como um resultado da saída dos voláteis e encolhimento, que irá favorecer a geração de trincas [Awaja et al., 2009]. Pode também haver leve redução em resistência e módulo em tração do compósito, mas existe um efeito mais drástico nas propriedades mecânicas dominadas pela matriz do compósito, tal como compressão, cisalhamento interlaminar e flexão [Paillous e Pailler, 1994].

De acordo com Rios [2012] a degradação térmica da epóxi, na ausência de oxigênio, resulta em uma redução de grupo OH e aumento dos grupos carbonila (C=O). Possivelmente, os radicais são formados pelo processo apresentado na Figura 3 [Rios, 2012].

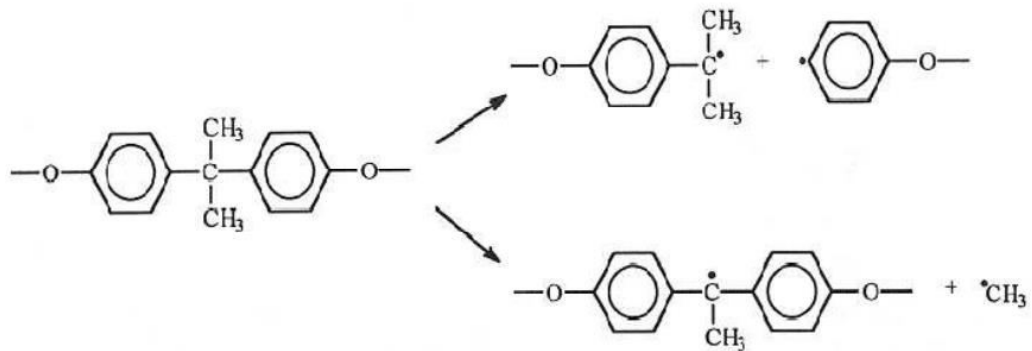


Figura 3- Radicais formados na degradação térmica da epóxi [Rios, 2012].

Em ambos os casos (Figura 3), existe possibilidade que os grupos formados sejam capazes de absorver radiação UV e, assim, iniciar reações fotoquímicas. Na presença de oxigênio, os radicais formados são oxidados para formar peróxidos que, por dissociação, produzem dois radicais de cada grupo hidropéroxido, acelerando o processo de degradação [Rios, 2012].

(B) Degradação hidrolítica

Entre os processos de degradação que atacam à superfície dos materiais compósitos a água é o que resulta em maiores anomalias. A água proporciona umidade, manchas originadas de colonizações biológicas e escoamento de sais solúveis que aceleram os processos de degradação do compósito [Menezes et al., 2015].

Polímeros reforçados com fibra de vidro sofrem processo de degradação lento quando sujeitos a agentes físicos e químicos devido à absorção da molécula de água. A absorção de umidade age como plastificante e como agente promotor de hidrólise decrescendo a integridade mecânica da matriz a um grau que é dependente da temperatura a qual o material está exposto.

Em se tratando de compósitos, a polaridade da matriz tem grande influência na absorção de água. Quanto maior a polaridade da matriz maior será a sua capacidade de absorção de água. As matrizes epóxi, por exemplo, que curam por meio de grupos hidroxilas ou amínicos, possuem em sua estrutura tridimensional grupos fortemente polares (OH) que podem facilmente se ligar a moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio [Cunha et al., 2006].

De acordo com Cunha et al. [2006], diferentes configurações geométricas espaciais podem resultar em uma estrutura mais aberta, o que favorece a absorção de umidade pela cadeia polimérica, pois a água pode se alojar nos interstícios da estrutura da molécula. Conseqüentemente, polímeros com um arranjo cristalino bem empacotado são mais eficientes na resistência à umidade que aqueles com menor grau de empacotamento. Com base neste conceito, alguns pesquisadores estão tentando correlacionar à absorção de umidade dos materiais com o volume livre existente dentro das moléculas dos polímeros. Por meio da absorção de água, ocorre um inchamento da matriz provocando então um aumento das tensões internas, contribuindo desta forma para o acréscimo das tensões de cisalhamento interlaminares [Felipe, 2012, Surathi e Karbhari, 2006].

De acordo com Botelho et al. [2005] a absorção de água em um compósito polimérico, entre outros fatores, depende da orientação do reforço. Compósitos bi-direcionais absorvem menos água que compósitos unidirecionais devido a

arquitetura do reforço, a primeira configuração apresenta uma área maior de resina.

De acordo com Zhou e Lucas [1999], a difusão da água em um compósito polimérico pode resultar em dois tipos distintos de ligação da molécula da água com a cadeia polimérica epóxi, como mostra a Figura 4. A ligação (Figura 4a) é mais amena, e domina no processo de absorção de água, a água difunde no sistema epóxi e rompe as forças de Van der Waals resultando em um aumento da mobilidade do segmento da cadeia polimérica e molhamento. Já a ligação complexa do modelo multi-site/ interconectividade (Figura 4b) corresponde à ligação da água, que tem uma alta energia de ativação (sendo esta de 15,1 kcal/mol e a da matriz polimérica de 60-100 kcal/mol), comparado a Figura 4a é difícil removê-la após um processo de parâmetros controlados de secagem do compósito. Esta ligação complexa cria pontes entre segmentos da cadeia polimérica resultando em pseudo reticulação, isto é, uma reticulação secundária.

A formação do tipo apresentado na Figura 4a predomina em exposições higrotérmicas a baixas temperaturas, enquanto o tipo de ligação da Figura 4b predomina em longos períodos e altas temperaturas, e, conseqüentemente, a quantidade desta ligação aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de exposição [Zhou e Lucas, 1999].

Existem fenômenos reversíveis e irreversíveis de degradação hidrolítica. A plastificação é um fenômeno reversível, o qual desaparece após secagem, podendo resultar no decréscimo das propriedades termomecânicas do compósito (por exemplo, T_g), indução da deformação plástica [Ray, 2006], decréscimo do módulo elástico [Ray e Rathore, 2014] e resistência ao cisalhamento [Botelho et al., 2006]. A plastificação está relacionada ao aumento no volume livre do polímero e a destruição de ligações de hidrogênio intra-moleculares [Surathi e Karbhari, 2006].

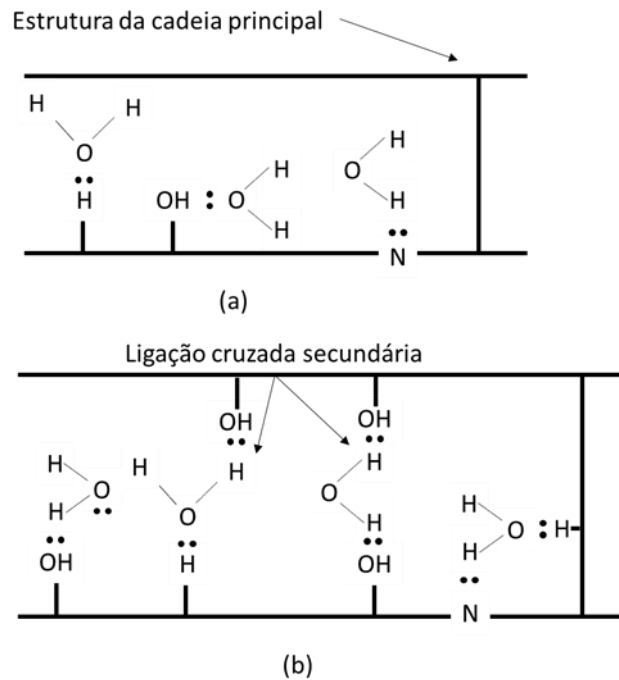


Figura 4 - Ligações possíveis da água ao sistema epóxi: (a) moléculas de água formam uma ligação de hidrogênio com a resina e tem decréscimo da energia de ativação; (b) moléculas de água formam mais do que uma ligação de hidrogênio com a resina e tem aumento da energia de ativação [adaptada de Zhou e Lucas, 1999].

Por outro lado, também pode ocorrer a degradação química que é irreversível (dissolução, hidrólise, micro-trincas ou mudança na massa molecular [Botelho et al., 2006]) [Apicella et al., 1983], e quanto maior a quantidade de água absorvida maior será a hidrólise (a qual resulta no aumento da quantidade de ligações na interface fibra/matriz [Ray e Rathore, 2014]) ou tensões de molhamento. A hidrólise consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes, sendo esta acelerada em meio ácido ou básico [De Paoli, 2009].

As micro-trincas resultam em uma maior migração de umidade para dentro do compósito, o que reduz o brilho. Outro ponto bastante relevante, diz respeito à penetração de água no compósito fazendo com que ocorra a separação do reforço e da resina, ficando as fibras com aspecto esbranquecido [Felipe, 2012].

Outro efeito irreversível é a criação de uma segunda rede de reticulação na resina devido a um tipo específico de ligação de hidrogênio que se forma entre a resina e a molécula de água [Mouzakis et al, 2008]. Esta depende da estrutura química da resina, da temperatura e do período total de exposição do material na água.

A quantidade de umidade absorvida pela matriz é diferente da absorvida pelo reforço, sendo a difusão da umidade um fenômeno dominado pela matriz. Isto resulta em uma incompatibilidade significativa na expansão volumétrica induzida pela umidade entre a matriz e as fibras, promovendo campos de deformação e tensões localizadas nos compósitos fibrosos, o que reduz seu desempenho mecânico [Ray, 2006]. A falha em muitos casos ocorre na região interfacial devido às reações químicas e/ou plastificação quando impurezas (geralmente água) penetram na interface [Apicella et al., 1983].

Ray [2006] estudou a resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) de compósitos fibra de carbono/epóxi e fibra de vidro/epóxi com uma fração mássica de 60%, usando para o primeiro perfis de temperatura de 60 e 70°C e para o outro 50 e 70°C durante a absorção de água, obtendo valores de resistência de no mínimo o dobro para o fibra de carbono/epóxi durante toda a análise. Através da microscopia eletrônica por varredura (MEV) (Figura 5), foi observada aderência da matriz epóxi danificada com a fibra de carbono. Entretanto, para a fibra de vidro/epóxi, foi observada a ausência do contato resina/fibra e de trincas interfaciais na superfície fraturada, comprovando-se assim que o processo de difusão da água depende da difusividade, do arranjo e morfologia dos constituintes individuais e de suas frações volumétricas relativas.

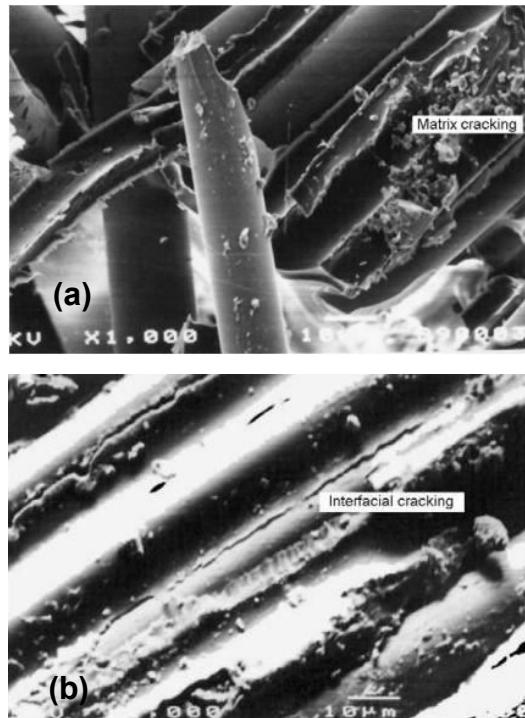


Figura 5 - Microscopia após ensaio de ILSS de fibra de carbono/epóxi (com trinca na matriz) (a) e de fibra de vidro/epóxi (com trinca na interface) (b) [Ray, 2006].

Na Figura 6 pode-se observar a estrutura química da resina epóxi utilizada neste trabalho, sendo esta a estrutura de cerca de 90% da resina comercial. E é preparada a partir da reação do bisfenol-A [2,2 di (4'-hidroxifenil) propano] com a epiclorigrina (1-cloro-2,3 epóxi propano) [Pardini e Peres, 1996], a qual resulta na resina diglicidil éter de bisfenol (DGEBA). Quando adiciona-se o endurecedor à base de amina, obtém-se a reação de cura apresentada na Figura 7. A estrutura química da resina epóxi curada parece bastante estável, pois não contém grupos éster sensíveis à hidrólise. Assim, o local mais provável de ocorrer mecanismos de hidrólise (o que ainda não foi validado cientificamente) é nos nitrogênios terciários, que têm um par de elétrons livres e carregam uma carga elétrica parcial negativa, e que podem ser atacados por um próton da água.

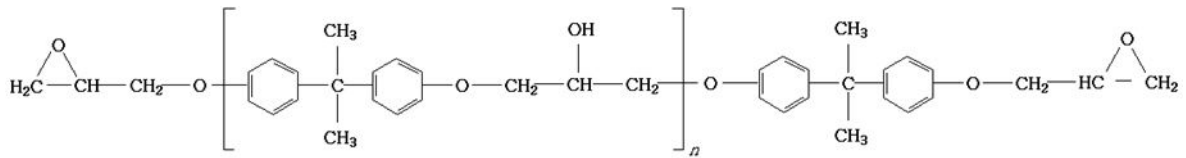


Figura 6- Estrutura química da resina epóxi DGEBA utilizada neste trabalho [Jin et al., 2015].

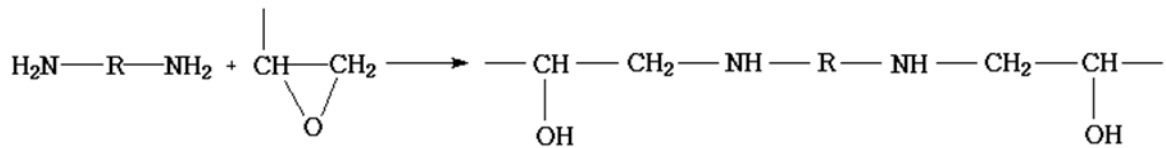


Figura 7- Esquema de cura da resina epóxi cura com um endurecedor à base de amina [Jin et al., 2015].

Carrra e Carvelli [2014] estudaram as propriedades mecânicas de tração, flexão e resistência ao cisalhamento interfacial de compósitos unidirecionais orientados a 0 e 90°, de fibra de vidro com três matrizes termorrígidas diferentes, sujeitos ao envelhecimento higrotérmico artificial (em câmara climática) e natural, e observaram que o envelhecimento artificial acelerou a redução das propriedades mecânicas na direção em que prevalece as propriedades da matriz. Concluíram, a não existência de uma correlação direta entre os envelhecimentos artificial e natural.

(C) Degradação por radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta (UV) tem um comprimento de onda entre 290 e 400 nm e a energia associada com estes comprimentos é equivalente à energia de ligação dos polímeros, o que justifica a dissociação das ligações na molécula do polímero e ocasiona a degradação dos compósitos de matriz polimérica. A degradação começa na superfície dos materiais poliméricos exposta à luz ultravioleta e, se a penetração da luz é limitada, à superfície, haverá somente descoloração, caso contrário poderá ocorrer degradação nas propriedades

mecânicas. A radiação UV pode causar cisão da cadeia polimérica ou aumento da densidade de reticulação nos polímeros e, conseqüentemente, permitir mudanças na rigidez do polímero e redução na resistência mecânica [Ray e Rathore, 2014]. De acordo com Paillous e Pailler [1994], a influência da radiação UV nas propriedades de laminados grafite/epóxi é fraca porque somente a camada de resina mais externa do compósito é normalmente afetada.

Gu [2008] estudou compósitos de tecido de fibra de vidro (*plain weave*)/resina poliéster sob radiação ultravioleta. Concluiu que a exposição do material em curtos períodos (até 170 h) não ocasiona grandes perdas em resistência à tração de modo geral.

(D) Degradação com carregamento combinado

Na maioria das vezes, os fatores que podem envolver a deterioração de um produto não atuam de forma isolada, podendo existir um carregamento mecânico associado com temperatura, radiações e fluidos específicos. Levando em consideração que os projetistas de materiais compósitos estão cada dia mais ambiciosos em seus projetos e costuma-se utilizar um fator de segurança pequeno, deve-se evitar estudar os fatores do envelhecimento de forma isolada.

A adição do carregamento externo (mecânico) potencializa o mecanismo de penetração da umidade produzindo altas taxas e níveis máximos de penetração [Youssef, et al., 2009] oriundos da deformação em volume do compósito [Neumann e Marom, 1986]. O acoplamento higro-mecânico induz diferentes coeficientes de difusão de umidade e quantidade de umidade para as lâminas constitutivas. Assim, o fluxo de umidade interlaminar é contínuo e a quantidade de umidade é descontínua. Portanto, o molhamento heterogêneo, que remete à absorção ou desorção de água, permite a criação de um perfil de tensões multi-escala (tensões residuais mecânicas) em um compósito estrutural [Youssef, et al., 2009]. Tensões residuais mecânicas consistem em tensões elásticas existentes em um corpo na ausência de carregamento mecânico externo. Isso pode acontecer se uma viga for solicitada em flexão e durante a aplicação dessa força ocorrer escoamento do material, assim a remoção dessa carga resultará em tensões residuais na viga [Hibbeler, 2010].

Neumann e Marom [1986] analisaram a difusão da água em prepregs grafite/ epóxi unidirecionais cortados em diferentes ângulos (entre 0 e 90°) cujas amostras estavam submetidas a um carregamento mecânico em tração combinado a um higrotérmico e verificaram que quanto maior a tensão aplicada maior a quantidade de água absorvida após o estado de equilíbrio de absorção, o que resultará de um modo geral na queda da resistência mecânica. Karbhari et al. [2007] estudaram a absorção de água de um compósito unidirecional vidro/viniléster e também observaram um aumento no coeficiente de difusão da água e na quantidade máxima absorvida com o aumento da tensão no carregamento em flexão do compósito.

Ainda existem poucos trabalhos referentes ao carregamento combinado (higrotérmico/mecânico). Helbling et al. [2006] estudou as propriedades de absorção de água e tração de um compósito pultrudado unidirecional vidro-E/éster-vinílico previamente exposto a um carregamento mecânico em flexão combinado (30 e 45% da deformação em tração de falha) ora com envelhecimento higrotérmico em câmara climática (22 °C e 60 %RH) ora com as amostras imersas em água destilada na temperatura de 22, 40 e 60 °C em um período de até 672 dias, e verificou que a absorção de água nas temperaturas de 22 °C e 40 °C, com carregamento não apresentou diferença para o carregamento mecânico de 30%. No entanto, para o carregamento de 45%, houve um aumento de absorção com o aumento da temperatura de 22, 40 e 60 °C pela separação no plano central do laminado como consequência da alta diferença interna das tensões de molhamento desenvolvidas na linha central do laminado. De acordo com os autores, para o caso do carregamento de 45 % para altos níveis de absorção (aproximadamente 0,5 % em massa) aparece uma tensão que gera altas tensões de tração hidrostáticas ao longo e através da linha central na interface causando separação no plano central. Por outro lado, em baixa deformação de flexão e altas temperaturas, houve a perda parcial de água ou de elementos não reagidos de baixo peso molecular, além de hidrólise de grupos poliméricos [Helbling et al., 2006].

De um modo geral, a combinação das deformações de 30 e 45 % da deformação em tração de falha com altas temperaturas (40 e 60 °C) apresentaram uma redução significativa na resistência à tração comparada aos respectivos envelhecimentos apenas higrotérmicos, sendo isso atribuído a degradação severa

das fibras e da região de interface. De acordo com Helbling et al. [2006] as tensões de corrosão da fibra de vidro-E geram zonas fracas que reduzem a resistência da fibra e aumentam a propagação da trinca, especialmente em conjunto com a umidade. Os autores concluíram que o carregamento mecânico utilizado no trabalho (período de 2 a 8 meses) provocou maiores danos ao compósito do que o higrotérmico em temperaturas acima de 20°C.

Kafodya et al. [2015] submeteu pultrudados de fibra de carbono/epóxi a um carregamento mecânico em flexão (de 30 e 50 % da deformação de ruptura) combinado a um envelhecimento higrotérmico (20 °C) em água destilada e água salina em um período máximo de 140 dias, e realizou ensaio de short-beam. Eles observaram que com o aumento da deformação houve redução na resistência ao cisalhamento interlaminar, pois esta deformação localizada induz microtrincas e delaminação no compósito, que aumentam a absorção de água e facilitam a degradação interfacial.

De acordo com os estudos encontrados na literatura, o conhecimento sobre as modificações de um produto em material compósito submetido a um carregamento combinado quanto ao desempenho mecânico, e aos meios de degradação do material ainda é limitado, justificando a importância da área acadêmica para o desenvolvimento tecnológico neste tema.

Os pesquisadores Shokrieh e Bayat [2007] citam que as principais características dos processos de degradação em compósitos poliméricos são o amarelamento, perda de brilho com mudança de cor, perda de translucidez, fissuramento, e perda das propriedades mecânicas. Os mesmos afirmam que algumas dessas características estão ligadas apenas a questão de estética, já outras atingem consideravelmente a propriedades mecânicas do compósito, levando inclusive a deterioração completa do material principalmente se estiver em ambiente agressivo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

- Tecido unidirecional de fibra de vidro Vew 090/50 adquirido da Owens Corning (gramatura de 315 g/m², sendo 300 g/m² nourdume e 15 g/m² na trama).
- Resina epóxi DGEBA (di-glicidil éter de bisfenol A) denominada LY 1316 da ARALSUL.
- ARADUR 2969 (endurecedor) - Aduto de poliamina aromática modificada com cargas minerais, utilizado para materiais que estarão expostos a altas temperaturas, com tempo de gel da resina de 150 min, adquirido na ARALSUL.
- ARADUR 450 (endurecedor) - Aduto de poliamidoamina que combinado à resina epóxi fornece um tempo de gel de 106 min. Foi utilizado para substituir o ARADUR 2969, o qual teve sua produção interrompida por gerar problemas de saúde.

4.2. Métodos

4.2.1. Equipamento RTM

O processo utilizado para fabricação do compósito foi moldagem por transferência de resina (RTM). A instrumentação e o ferramental utilizados na moldagem estão descritos na Figura 8. Além dos aparatos apresentados na Figura 8, antes do filtro existe um compressor que libera ar comprimido com o intuito de forçar a impregnação da resina, que está dentro do vaso de pressão, no reforço fibroso.



Figura 8- Aparatos do sistema RTM: controlador e regulador de pressão (a), molde (b), vaso de pressão (c) e filtro regulador de pressão de ar (d).

A Figura 9 apresenta um desenho das cavidades do molde, a cavidade superior trata-se de um vidro temperado de 10 mm de espessura e a cavidade inferior foi fabricada em um material metálico. Conforme a Figura 9 a resina é injetada no centro do molde e extraída por quatro *outlets* posicionados nas extremidades do molde.

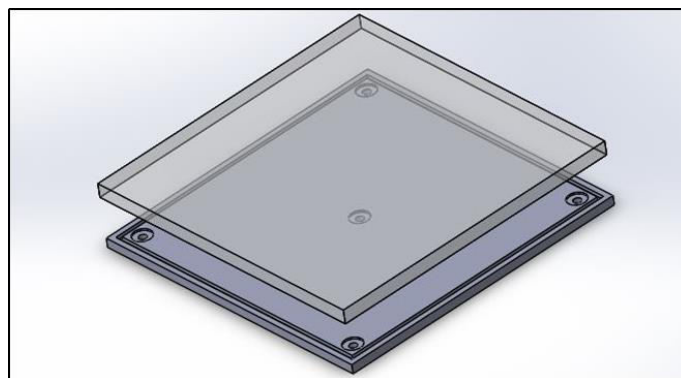


Figura 9 - Molde RTM com orifício central (inlet) e quatro furos passantes (outlets).

4.2.2. Confeção dos compósitos

Inicialmente foram cortados e pesados (em uma balança de precisão com duas casas decimais) os tecidos nas dimensões de 30×30 cm, e paralelamente a isto foi preparada a mistura da resina com o endurecedor. Primeiramente a resina epóxi era colocada na estufa a vácuo (Figura 10) a $25\text{ }^{\circ}\text{C}/5$ min para retirar as bolhas da resina, em seguida era adicionado o endurecedor durante a mistura em um agitador mecânico (60 rpm/min por 3 min) com hélice de perfil tipo âncora (Figura 10), para diminuir a quantidade de bolhas gerada durante o procedimento. Novamente a resina retornou à estufa à vácuo por 5 min a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Após as etapas de preparação da resina e dos tecidos, o próximo passo é o processo de produção dos compósitos. Primeiro foi passado o desmoldante semi-permanente (Chem-Trend), na cavidade superior e inferior do molde. Posteriormente foram inseridas as cinco lâminas do reforço na cavidade inferior, e o molde foi fechado com um torque de 10 N.m. Após, a resina foi inserida para dentro do molde (Figura 11) por um orifício central a uma pressão de 1,42 bar, levando aproximadamente 40 minutos para o preenchimento do molde. Como pode ser observado nessa Figura 11, o escoamento da resina na direção longitudinal das fibras no tecido é muito maior do que na direção transversal, fator decisivo na escolha do endurecedor para resina.

A partir deste momento, o compósito foi deixado curando no interior do molde durante 24 h a temperatura ambiente, após o mesmo era levado para uma estufa com circulação de ar a 60 °C/4 h para realizar a pós cura.



Figura 10 - Mistura da resina com endurecedor no agitador mecânico (a) e degasagem da resina na estufa a vácuo (b) antes da injeção.

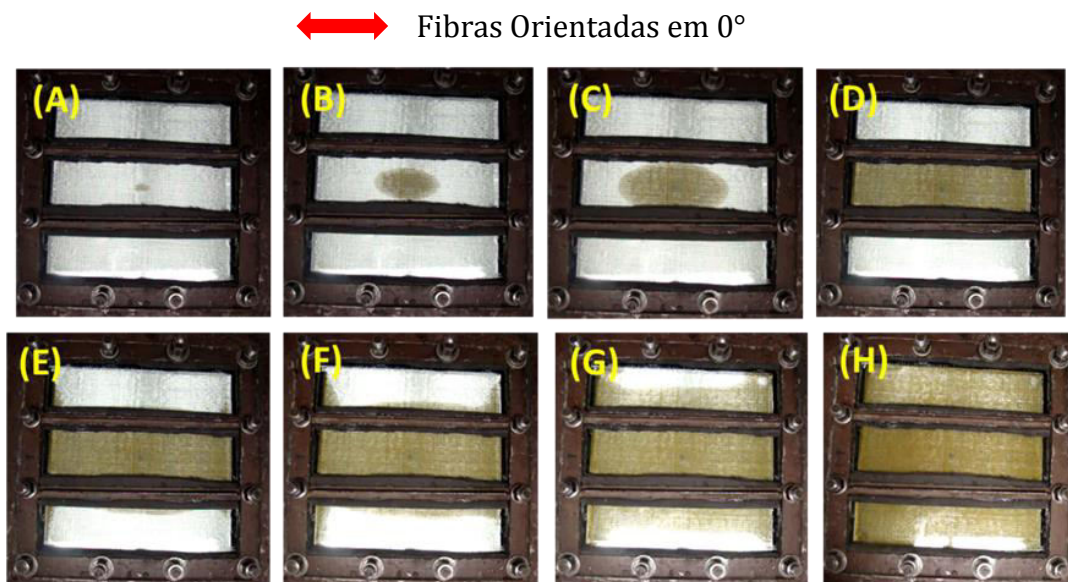


Figura 11- Imagens da infiltração radial da resina epóxi no tecido de fibra de vidro unidirecional durante a moldagem por RTM: 5 s (A), 102 s (B), 192 s (C), 408 s (D), 453 s (E), 486 s (F), 570 s (G) e 700 s (H).

4.2.3. Ensaios com a matéria-prima e os compósitos

A caracterização foi dividida em duas etapas, na primeira foram realizados ensaios com as propriedades da resina polimérica e na segunda etapa, foram estudadas as propriedades do compósito.

Nos ensaios da etapa 1, as propriedades da resina foram determinadas por meio de ensaios mecânicos de dureza e resistência à tração, massa específica, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA), cujos parâmetros/condições estão apresentados a seguir.

(A) Dureza Shore-D: O ensaio foi realizado no Woltest SD300 de acordo com a ASTM D2240, sendo realizadas 20 medidas.

(B) Tração: O ensaio foi realizado na INSTRON 3382 com uma célula de carga de 5 kN, com extensômetro, e velocidade de 2 mm/min, conforme a ASTM D638.

(C) Massa específica: A avaliação da massa específica da resina foi realizada de acordo com a norma ASTM D792 (usando água destilada) obtendo quatro medidas.

(D) DSC: A análise foi realizada no equipamento DSC (modelo Q20 V24.2 Build 107), na faixa de temperatura de 20 a 250°C, sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

(E) DMA: A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada no analisador térmico 2980 DMA V1.7B (TA Instruments), para esta análise as dimensões da amostra foram 35 × 17 × 2,6 mm³ e as condições experimentais foram: modo single cantilever, amplitude de deformação de 15 µm, frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e a faixa de temperatura de 25 a 200 °C.

As propriedades do compósito foram determinadas por ensaios de absorção de água, teor de fibras, TG, DMA, cisalhamento no plano V-Notched Rail, resistência ao cisalhamento short-beam, resistência à compressão, resistência à flexão, ensaio não-destrutivo (para obter o módulo de elasticidade e cisalhamento), resistência à tração, cujos parâmetros/condições estão descritos a seguir.

As amostras de compósitos para os ensaios mecânicos (exceto o ensaio em flexão e o cisalhamento V-Notched Rail cujas amostras foram confeccionadas em 0° somente) e DMA foram confeccionadas com as fibras orientadas em 0 e 90° como pode ser observado na Figura 12.

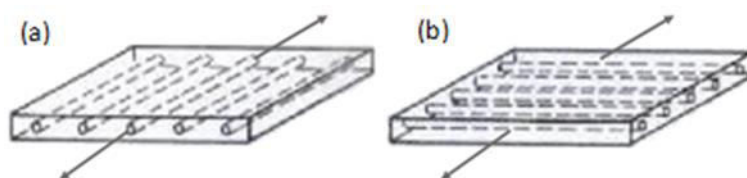


Figura 12 - Representação da direção da carga aplicada (flechas) na lâmina unidirecional com as fibras orientadas a 0° (a) e 90° (b).

(A) Absorção de água: Aleatoriamente foram selecionados 6 corpos de prova (com uma massa aproximada de 10 g cada) e colocados 3 deles submerso em água destilada a uma temperatura de 50 °C e os outros 3 em água destilada a 80 °C, e periodicamente as amostras foram retiradas, secas levemente com papel toalha para retirar o excesso de água e pesadas em uma balança semi-analítica com 2 casas decimais.

(B) DMA: Foi utilizado o mesmo equipamento e procedimento do DMA da resina pura.

(C) TG: A termogravimetria foi realizada no TGA 2050 V5.4A da TA Instruments. As amostras foram aquecidas de 25 a 900 °C a uma taxa de 20 °C.min⁻¹, sob atmosfera de N₂, de acordo com a norma ASTM E1131.

(D) Teor de fibra: As diferentes famílias de compósitos foram submetidas a testes de queima (4 h/600 °C) em um forno da marca Sanchis de acordo com a norma ASTM D2584 (no LACER/UFRGS) em triplicata com intuito de conhecer a fração volumétrica real de fibra de vidro.

(E) Tração: O ensaio foi realizado na INSTRON 3382 com uma célula de carga de 5 kN, com extensômetro, e velocidade de 2 mm/min, conforme a ASTM D3039. Neste ensaio, foram utilizados 8 corpos de prova. As amostras que foram ensaiadas com a célula de 5 kN(amostras com as fibras orientadas a 90° e as amostras orientadas a 0° com carregamento combinado) utilizaram a garra pneumática (Figura 13b) e as amostras com as fibras orientadas a 0° a garra mecânica (Figura 13a) e célula de carga de 100 kN.



Figura 13 - Ensaio de tração com garra mecânica (a) e garra pneumática (b), ensaio de cisalhamento no plano (c), ensaio de compressão (d) e ensaio de resistência short-beam (e).

(F) Cisalhamento no plano V-Notched Rail: O ensaio foi realizado na INSTRON 3382 com uma célula de carga de 100 kN e velocidade de 2 mm/min, conforme a ASTM D7078 (Figura 13c). Neste ensaio, foram utilizados 8 corpos de prova e a geometria apresentada na Figura 14.

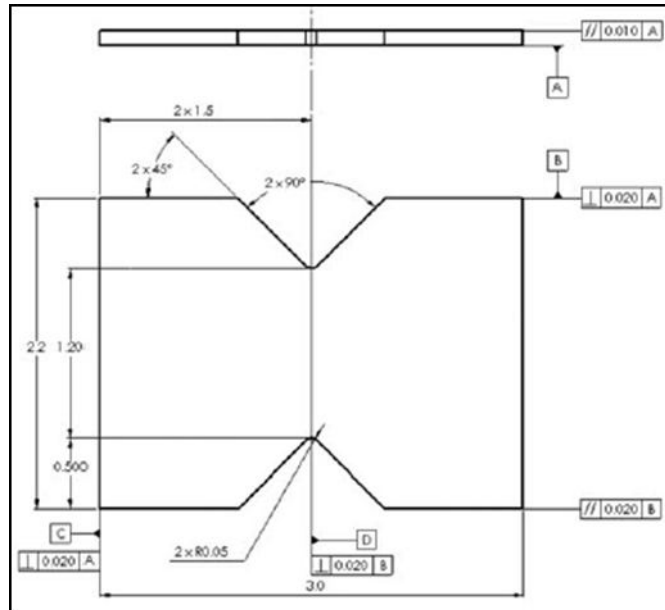


Figura 14 - Geometria do corpo de prova do ensaio cisalhamento no plano v-notched rail (dimensões em mm) [ASTM D7078].

(G) Cisalhamento short-beam: O ensaio (Figura 13e) foi realizado na INSTRON 3382 com uma célula de carga de 5 kN e velocidade de 1 mm/min, conforme a ASTM D2344. Neste ensaio, foram utilizados 12 corpos de prova nas dimensões $(6 \times \text{espessura}) \times (2 \times \text{espessura}) \times \text{espessura}$.

(H) Compressão CLC: O ensaio (Figura 13d) foi realizado na INSTRON 3382 com uma célula de carga de 100 kN e velocidade de 1,3 mm/min, conforme a ASTM D6641. Neste ensaio, foram utilizados 8 corpos de prova de dimensões $140 \times 12 \times 2,9$ mm (Figura 15).

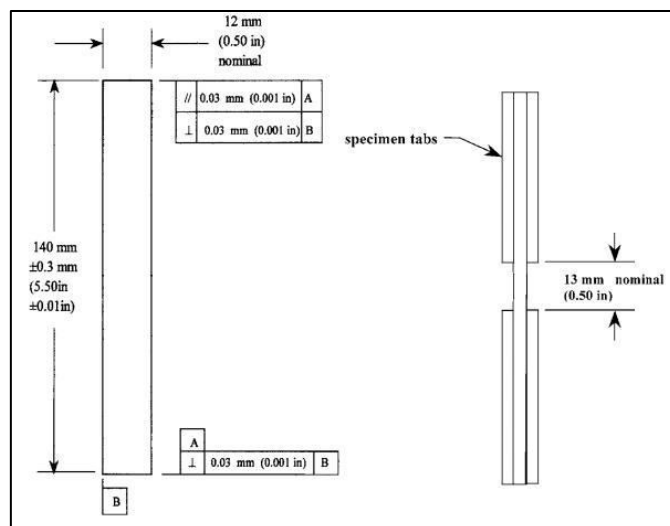


Figura 15 - Geometria do corpo de prova do ensaio de compressão CLC [adaptada da ASTM D6641].

(I) Flexão: O ensaio foi realizado na INSTRON 3382 com uma célula de carga de 5 kN e velocidade de 2 mm/min, conforme a ASTM D790. Este ensaio foi realizado somente para amostra orientada a 0°/ sem envelhecimento (padrão), pois pelo mesmo foi determinada a flecha utilizada no dispositivo mecânico.

(J) Ensaio não-destrutivo: Foi utilizado o equipamento sonelastic, que executa um ensaio dinâmico não destrutivo (Figura 16) para obter as propriedades elásticas de um material, neste caso, o módulo elástico e o módulo de cisalhamento dos compósitos.

O ensaio foi padronizado pela norma ASTM E-1876, utilizando duas amostras de dimensões 100 × 15 × 2,9 mm. Na Figura 16(a) encontra-se um diagrama esquemático da posição do excitador (que aplica o impacto de curta duração no corpo de prova para gerar as vibrações mecânicas, sem danificá-lo), representado pelo cone, e o microfone (que capta a resposta acústica e a transforma em sinal elétrico de maneira que se possa ler as frequências naturais

de vibração). Através do sinal obtido pelo microfone, o software plota um gráfico com as frequências de ressonância de vibração do material, a partir do qual serão selecionadas as frequências para cálculo dos módulos de cisalhamento e elasticidade a partir das equações armazenadas no aplicativo. Neste tipo de medição, denominada ressonância de barras, a amostra fica suspensa por fios que podem ser utilizados também para excitar e detectar a vibração. Estas frequências, em conjunto com as dimensões e massa, possuem uma relação unívoca com os módulos elásticos [ATCP, 2014].

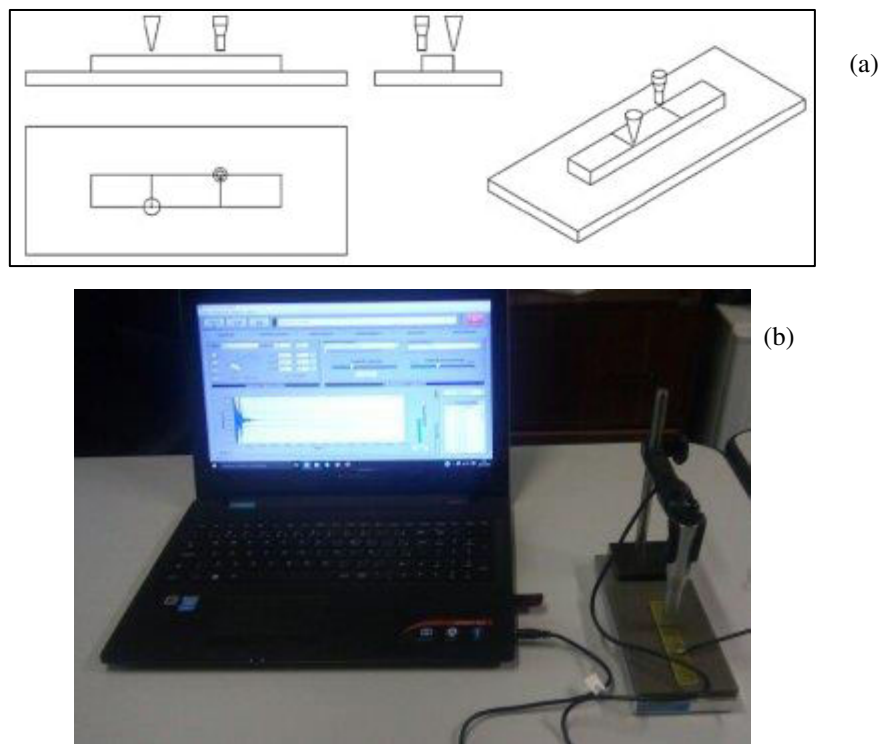


Figura 16 - Diagrama da posição do excitador e do microfone (ambos a uma distância de 0,32 vezes o comprimento do CP, porém lados e posições opostas) para o modo flexional + torcional [ATCP, 2014] (a) e realização do ensaio (b).

Existem três modos de vibração empregados nos corpos de prova prismáticos: longitudinal, flexional ou transversal, e torcional. Os dois primeiros permitem o cálculo do módulo de Young e o último o módulo de cisalhamento [Cossolino e Pereira, 2010], como descrito a seguir.

- **Modo vibracional longitudinal:** A vibração longitudinal de barras de seção transversal quadrada é recomendada como método de maior precisão na determinação do módulo de Young. No entanto, se a seção se afastar muito da geometria quadrada, os erros envolvidos no cálculo das propriedades elásticas podem ser grandes, sendo preferível o modo vibracional flexional.

- **Modo vibracional flexional:** O modo flexional ou transversal de vibração é o mais complexo dos três em relação ao modo como a frequência de ressonância é afetada, não somente pelo comprimento e seção transversal, mas pela razão entre os dois. Para este modo, o módulo elástico é calculado a partir das Equações (1) e (2).

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{h^3} \right) T_1 \quad (1)$$

$$T_1 = 1,000 + 6,585 \left(\frac{h}{L} \right)^2 \quad (2)$$

Sendo: o m é a massa da amostra, L é o comprimento, b a largura e h a espessura da amostra, e f_f é a frequência de ressonância fundamental flexional.

Há uma série de nós (ponto de amplitude zero, interferência destrutiva) e anti-nós ou ventre (máximo de amplitude, interferência construtiva) ao longo do comprimento de uma barra apoiada livremente. Na menor frequência de ressonância (o modo fundamental), os pontos nodais estão localizados a $0,224 L$ de cada extremidade, com os anti-nós no centro e em cada extremidade.

- **Modo vibracional torcional:** Este é o único dos modos que permite o cálculo do módulo de cisalhamento. A fim de obter as frequências torcionais o impacto deve ser fora do centro da barra, onde encontra-se um ponto nodal. Para este modo, o módulo de cisalhamento é calculado a partir das Equações (3) e (4).

$$G = \frac{4Lmf_t^2}{bh}R \quad (3)$$

$$R = \left[\frac{1 + \left(\frac{b}{h}\right)^2}{4 - 2,521 \frac{h}{b} \left(1 - \frac{1,991}{e^{\pi h+1}}\right)} \right] \left[1 + \frac{0,00851n^2b^2}{L^2} \right] - 0,060 \left(\frac{nb}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{b}{h} - 1\right)^2 \quad (4)$$

Sendo: f_t é a frequência de ressonância fundamental torcional e n é a quantidade de linhas nodais.

(K) Microscopia Óptica (MO): A seção transversal da amostra de compósito com orientação em 90° foi embutida em resina poliéster com posterior lixamento (nas lixas de 220, 320, 400, 600 e 1000) e polimento em alumina (0,3 microns) para permitir a observação no microscópio AXIO de lente da marca Zeiss com uma ampliação de 50 vezes.

(L) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): A análise foi realizada no microscópio JEOL modelo JSM-6060 utilizando uma tensão de 10kV, sendo as amostras recobertas com ouro.

Após a realização dos ensaios mecânicos destrutivos, os resultados foram analisados estatisticamente com a Anova fator único no excell. Essa ferramenta consiste em um teste estatístico para comparação de diferentes grupos e verificar a semelhança entre pares. Neste trabalho foi considerado um nível de confiança de 95%, sendo assim, se o valor de “p” for menor que 0,05 as famílias são diferentes [Tarrío-Saavedra et al., 2011]. A Anova está representada nos gráficos e nas tabelas de resultados por letras. Letras iguais significam que dentro deste teste não há diferença significativa entre as famílias de amostras.

4.2.4. Envelhecimento Higrotérmico

As amostras utilizadas no ensaio de resistência à tração foram cortadas com um comprimento extra de 10 mm para fazer um furo. A placa utilizada para as amostras de cisalhamento no plano v-notched rail com área de $300 \times 300 \text{ mm}^2$ ficaram apoiadas sobre dois cilindros metálicos com um diâmetro de 12 mm, e as demais placas (áreas menores) foram furadas com um único furo por placa (perto da face lateral) com objetivo de pendurá-las por um gancho, sendo as amostras cortadas posteriormente ao envelhecimento higrotérmico de acordo com as normas respectivas.

Antes dos compósitos serem imersos, foram selados na área transversal com resina epóxi. Após a cura desta resina, as amostras foram submetidas ao envelhecimento higrotérmico em uma estufa com circulação de ar a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ou $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 17), temperaturas selecionadas baseado na T_g da resina pós-curada (como será visto posteriormente) estando uma acima e outra abaixo da T_g . Os corpos de prova foram imersos em água destilada, por 120, 240 e 360 horas em recipientes metálicos. Estas condições do ambiente acelerado foram escolhidas levando-se em consideração os resultados obtidos por Vauthier et al. [1998].



Figura 17 - Imagens das placas para ensaio de DMA e short-beam (a), e tração (b) no ambiente de envelhecimento acelerado.

4.2.5. Carregamento Mecânico Contínuo em Flexão

Nesta fase do trabalho foram repetidos os ensaios mecânicos (exceto o cisalhamento no plano). Tal como o envelhecimento higrotérmico, o estudo foi realizado no período de 120, 240 e 360 horas, com as amostras sujeitas a cargas de flexão com deslocamento controlado de 4 mm à temperatura ambiente. Pelo ensaio em flexão, apresentado nos resultados, foi pré-definido um deslocamento de 4 mm pois este encontra-se no regime elástico do material não o danificando prematuramente. A Figura 18a apresenta um esboço do carregamento mecânico da vista frontal do corpo de prova, a Figura 18b apresenta o diagrama das cargas presentes no corpo de prova e a Figura 18c apresenta a vista lateral do compósito.

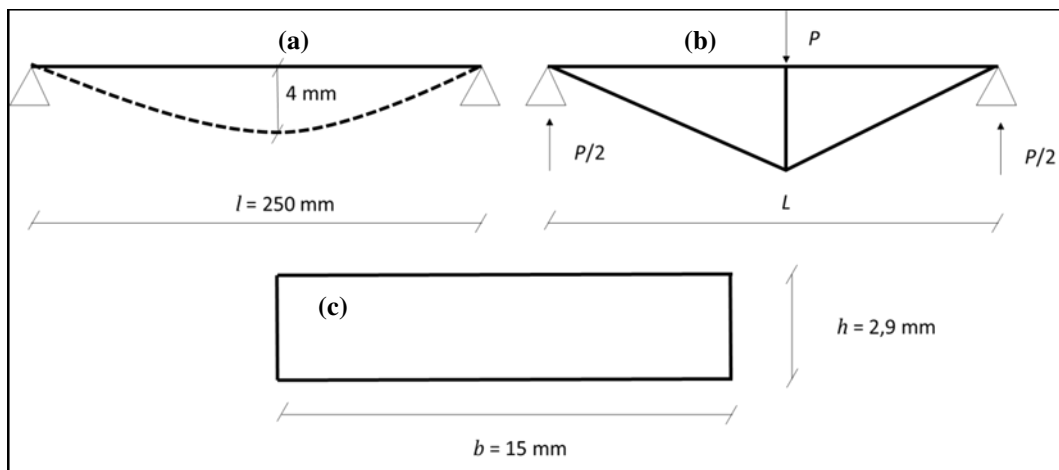


Figura 18 - Esboço do carregamento mecânico utilizado neste trabalho: (a) vista frontal antes e após a flecha, (b) carregamento e (c) seção lateral do corpo-de prova.

Na Figura 19 pode-se ver como as amostras, 0° e 90° estão dispostas no dispositivo mecânico dentro de uma bandeja à temperatura ambiente. A Figura 20 apresenta o projeto do dispositivo mecânico e no apêndice A pode-se ver uma figura ilustrativa do dispositivo mecânico.

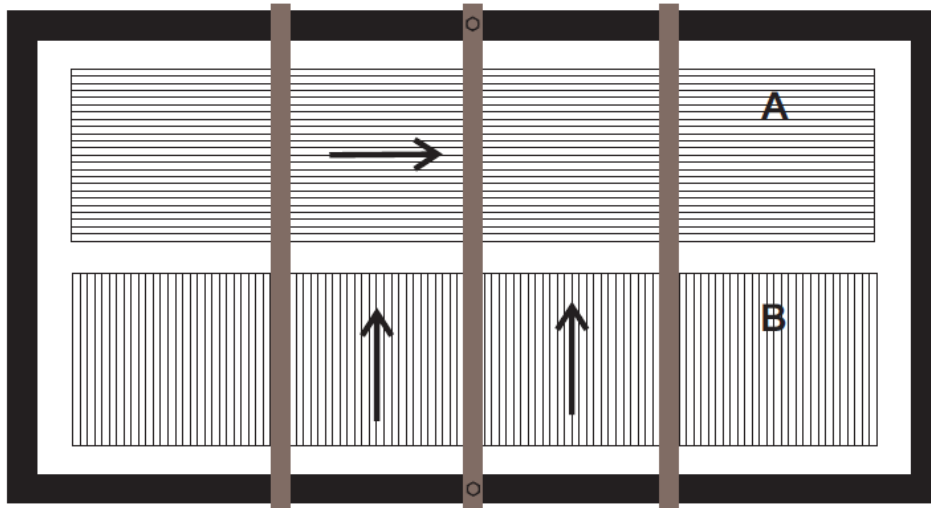


Figura 19 - Desenho representativo das amostras denominadas 0° (A) e 90° (B) no dispositivo mecânico.

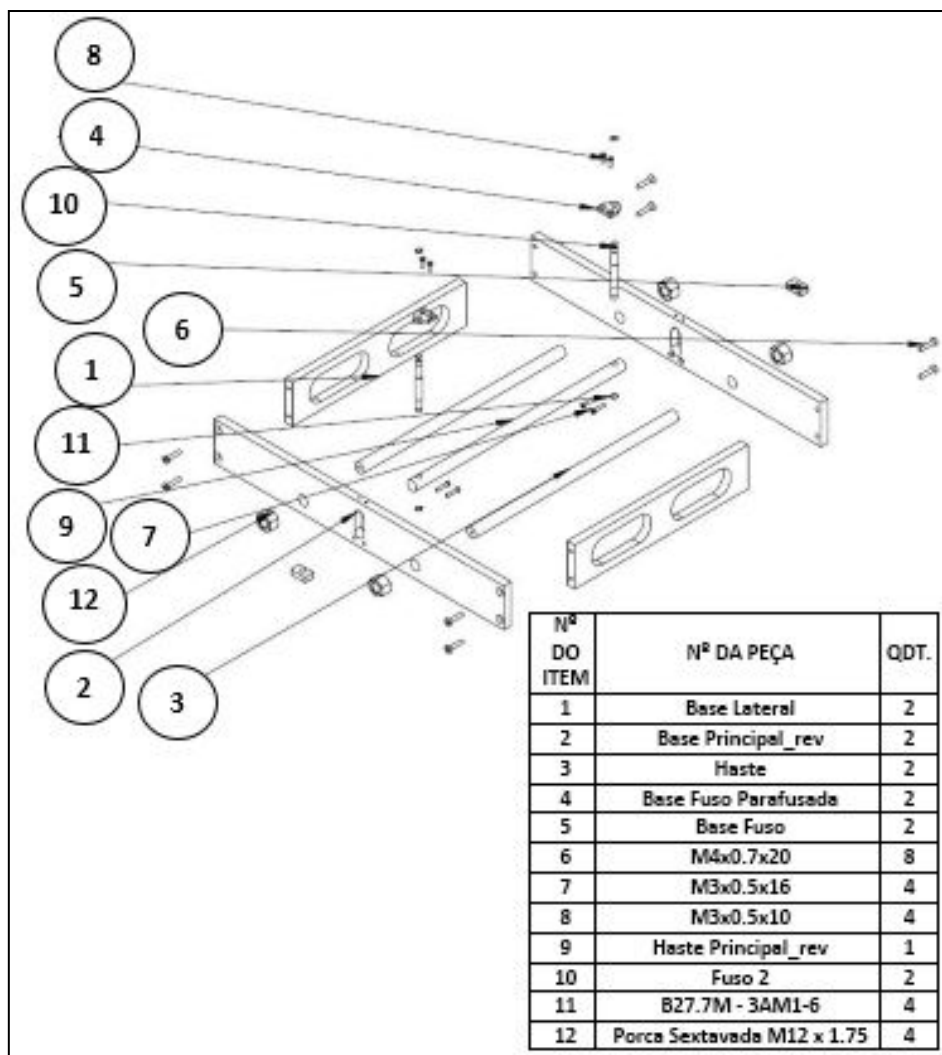


Figura 20 - Projeto do dispositivo mecânico produzido.

4.2.6. Exposição ao Envelhecimento em Água Combinando Temperatura × Esforço Mecânico

Nesta fase do trabalho foram repetidos os ensaios mecânicos realizados no carregamento mecânico. No envelhecimento combinado foi aplicado o carregamento mecânico (conforme o item 4.2.5), e, simultaneamente, as amostras foram imersas em água destilada a 80°C (conforme o item 4.2.4), como pode ser observado na Figura 21. A flecha utilizada neste trabalho foi escolhida com base nos resultados obtidos através do ensaio visual, resistência à tração (ASTM D3039) e resistência à flexão (ASTM D790) que será detalhado posteriormente. Neste pode-se observar que até um deslocamento de 14 mm tem-se um comportamento linear.

Tal como nos resultados obtidos em resistência à tração, quando as amostras orientadas a 0° que estão expostas ao envelhecimento em água combinando temperatura × esforço mecânico por um período de 15 dias a uma flecha de 2 mm não apresentaram diferença significativa. Com base neste segundo resultado fomos para o outro extremo da curva no comportamento linear (Figura 43) utilizando flechas de 6, 10 e 14 mm (Figura 44), e ao retirar os corpos de prova do dispositivo mecânico, após uma observação visual foi verificado danos. Assim, com base na análise destes resultados, optou-se em utilizar a flecha de 4 mm.

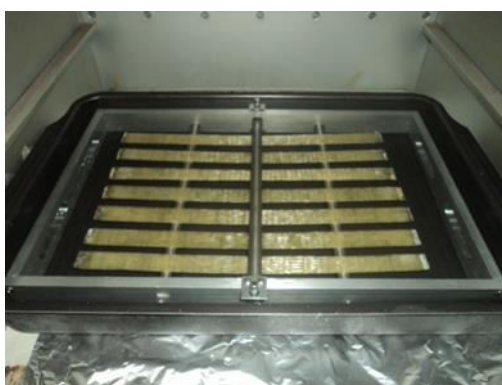


Figura 21 - Amostras de resistência à tração expostas ao envelhecimento em água combinando temperatura × esforço mecânico.

4.2.7. Metodologia de Averiguação da Diferença entre os Carregamentos Isolados e o Combinado

- Adicionar a perda de resistência dos carregamentos (higrotérmico e mecânico). Esta perda de resistência é em relação ao compósito que não sofreu nenhuma espécie de envelhecimento/carregamento – item 1.
- Comparar o item 1 com a perda de resistência do carregamento combinado. Esta perda de resistência é em relação ao compósito que não sofreu nenhuma espécie de envelhecimento/carregamento – item 2.
- Verificar se a diferença entre os itens 1 e 2 é significativa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Propriedades da Resina

Na Tabela 2 encontram-se algumas propriedades físicas e mecânicas da resina epóxi importantes para a análise posterior dos compósitos. A análise estatística utilizada para ver se existe diferença significativa nos resultados de massa específica e dureza confirmou a importância do uso da pós-cura. O ensaio de tração da resina poliéster pura foi realizado somente como comparação em relação às demais propriedades do compósito.

Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas da matriz epóxi do compósito.

Massa Específica (g/cm ³)		Dureza (Shore D)		Resistência à Tração (MPa)	Módulo em Tração (GPa)	Coefficiente de Poisson
Após cura	Após pós-cura	Após cura	Após pós-cura	Após pós-cura		
1,18 ± 0,01 ^a	1,19 ± 0,01 ^b	54 ± 3 ^c	57 ± 5 ^d	37,0 ± 2,4	3,10 ± 0,25	0,38 ± 0,02

Na Figura 22 a análise de DSC foi realizada com o intuito de identificar a eficiência na pós-cura dos compósitos. A Figura 22 mostra o comportamento da resina epóxi sem cura, curada e pós-curada, nesta é visto que o fluxo de calor medido para a resina sem cura é o maior, e o menor é para resina pós-curada. Ao compararmos quantitativamente o pico das três curvas torna-se evidente a necessidade de realizar a pós-cura, pois quanto menor o pico exotérmico, maior a quantidade de reticulações, maior a T_g e melhor serão as propriedades mecânicas [Perkin Elmer, 2017]. A curva da resina pós-curada (Figura 22) apresenta um pico endotérmico, o qual pode estar relacionado a impurezas, tais como, monômero não reagido e água.

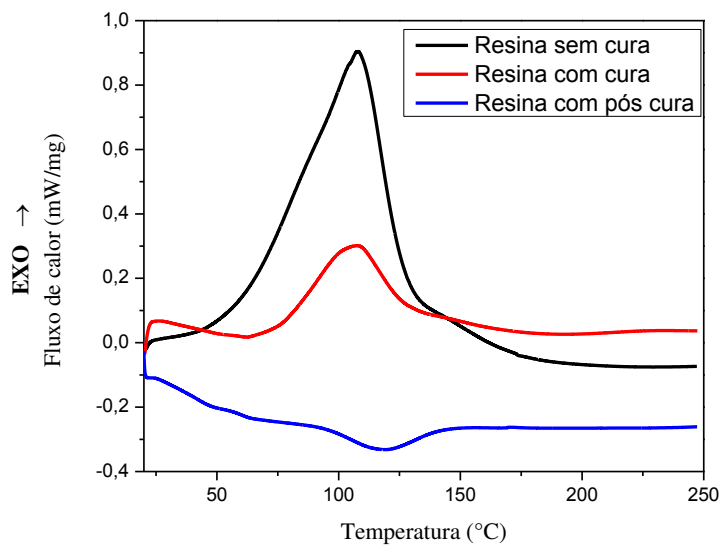


Figura 22 - Curva DSC da resina sem cura, curada e pós-curada.

Na Figura 23 encontra-se apresentado o módulo de armazenamento (E'), obtido através da análise dinâmico-mecânica (DMA), da resina com pós-cura, sendo esse maior que o E' da resina sem pós-cura. A resina sem pós-cura apresenta uma região elástica maior porque não está totalmente curada e, com o aquecimento, ocorre uma continuação das reticulações na matriz polimérica, e conseqüentemente a dissipação de energia, caracterizada pelo módulo de perda (E'') é menor porque uma parte do calor está sendo utilizado para reticulação.

A Figura 24 mostra a curva de Tan delta também obtida por DMA. Ao comparar a resina sem pós-cura com a com pós-cura, vê-se que na curva com pós-cura a faixa da transição vítrea fica mais definida, e o valor da T_g é menor, porque na curva sem pós-cura ainda está acontecendo alguns eventos de pós-cura característicos (entre 80 e 95 °C), como observado pelo ombro que pode ser visto na curva sem pós-cura. Assim, com base nos resultados da Figura 24 concluiu-se que a T_g da matriz epóxi, obtida por meio do pico de Tan delta foi de 60 °C.

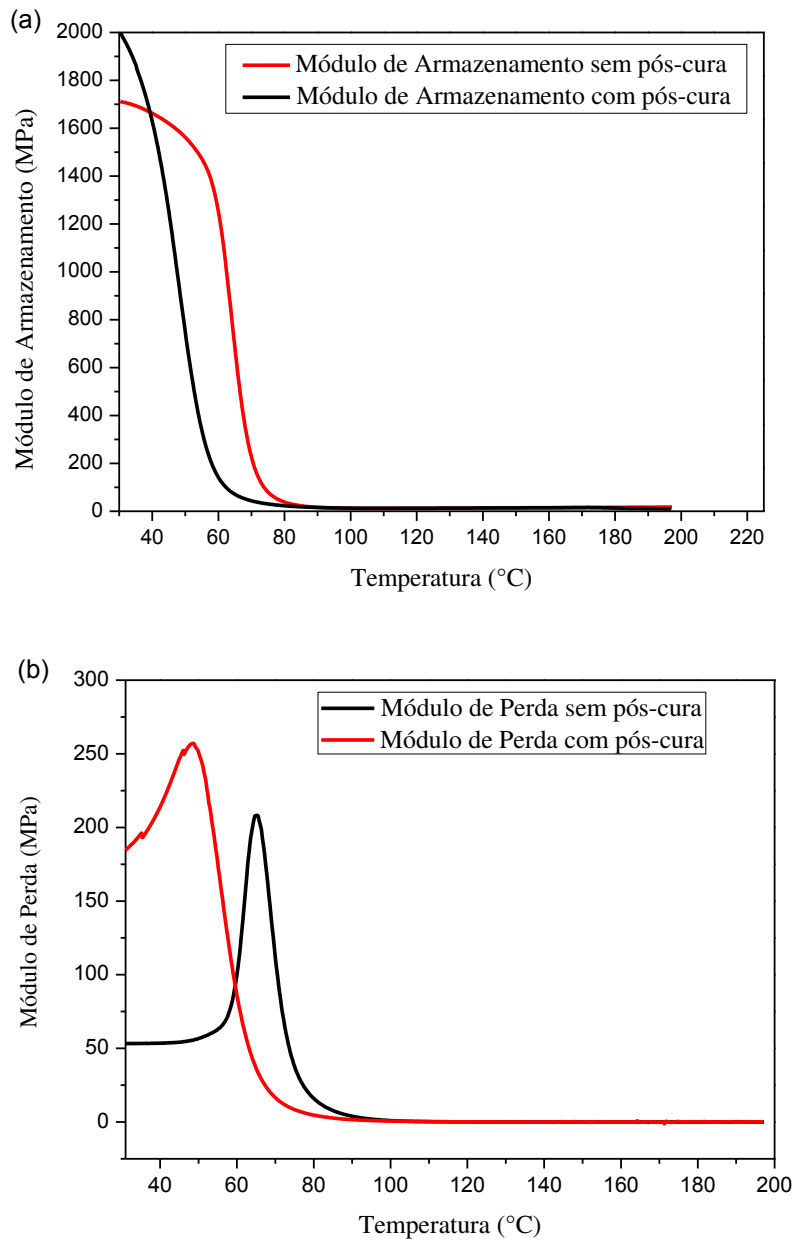


Figura 23 - Curvas dos módulos de armazenamento (a) e perda (b) obtidos por DMA da resina epóxi.

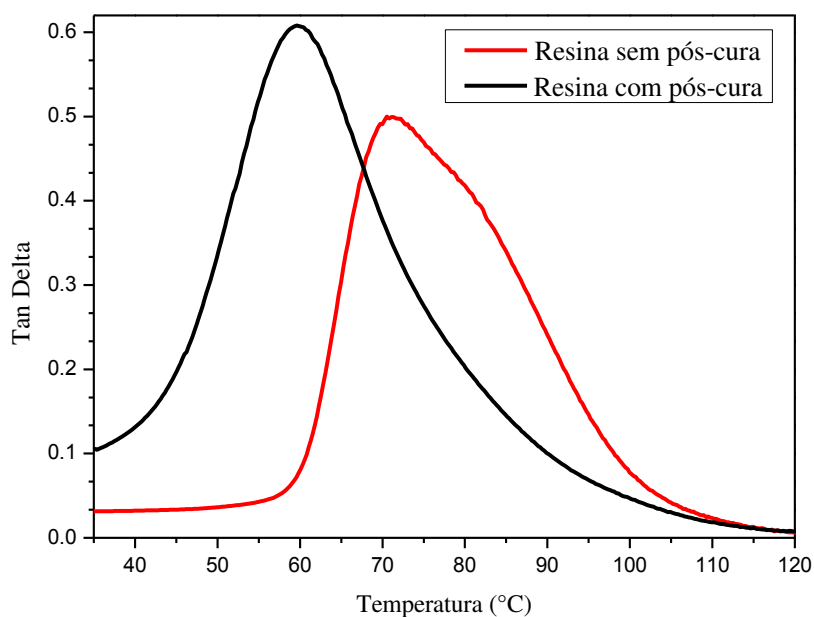


Figura 24 - Curvas de Tan delta obtidas por DMA da resina epóxi.

5.2. Propriedades dos Compósitos

5.2.1 Efeito do envelhecimento higrotérmico a 50 °C e 80 °C

No presente trabalho foram utilizadas as temperaturas de 50 e 80 °C, pois de acordo com Botelho et al. [2005] quando é realizado estudo de envelhecimento higrotérmico em temperaturas acima da T_g (neste caso a T_g é 60 °C conforme a Figura 24) o dano é muito mais severo. Por meio das Figuras 25 e 26, pode-se observar a absorção de água durante o período do ensaio (ASTM D5229) para média de três amostras submersas em água destilada. A absorção de água consiste em um processo de difusão no qual as moléculas de água são transportadas das áreas de alta concentração de umidade para as áreas de baixa concentração de umidade.

Na temperatura de 50 °C (Figura 25) a absorção foi de aproximadamente 0,9% ao final do tempo de envelhecimento e seguiu a 2ª Lei de Fick [Wang et al., 2016]. Na temperatura de 80 °C (Figura 26) diferentemente da Figura 25, na

metade deste período é observado uma desorção de água tal como aconteceu com Julien et al [2008]. De acordo com Julien et al. [2008] no estudo de absorção da água a difusão da água foi acelerada com o aumento da temperatura e seguiu a Lei de Arrhenius.

Na Figura 26 observou-se que a partir do sexto dia existe uma redução na absorção de água do compósito, a qual pode ser atribuída a um processo duplo de absorção (rápida) com acumulação em um bolsão interno, localizado na interface fibra/matriz, e descarga (lenta) desse bolsão. Também pode se tratar de um fenômeno de adsorção/desorção [Upadhyay e Prucz, 2002], ou ainda, de acordo com Nakai et al. [2000], pode haver dissolução da matriz com o passar do tempo [Ray e Rathore, 2014]. De acordo com Lin [2006] a desorção é mais rápida em altas temperaturas, e sempre existe uma pequena quantidade de umidade residual na resina epóxi a qual pode ser removida pelo aquecimento da resina epóxi a uma temperatura muito alta. Este fenômeno foi atribuído à ligação química da umidade com as moléculas de epóxi.

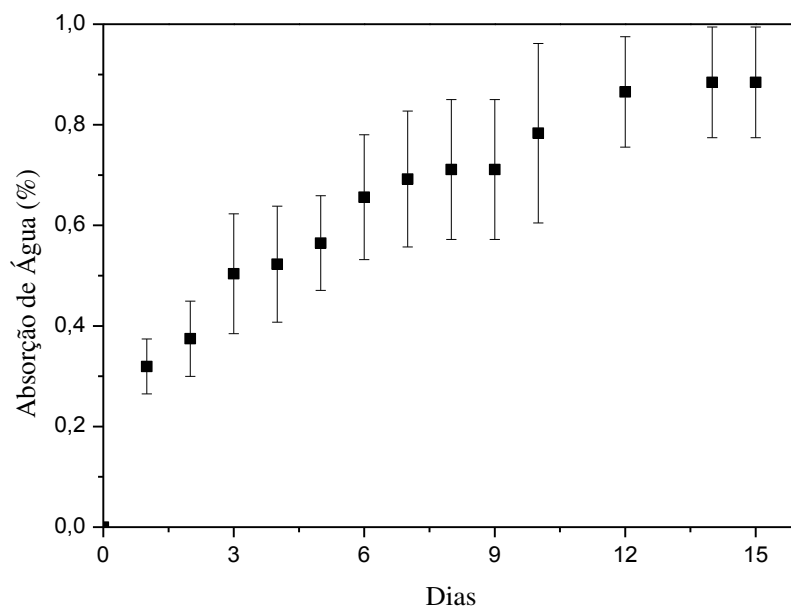


Figura 25 - Absorção de água do compósito envelhecido a 50 °C.

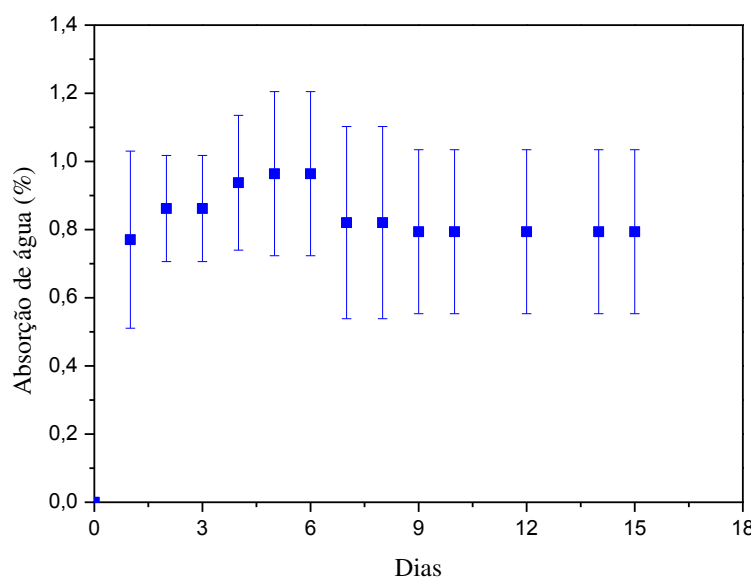


Figura 26 - Absorção de água do compósito envelhecido a 80 °C.

Nas Figuras 27 e 28 estão apresentados os valores médios de resistência short-beam para as amostras envelhecidas a 50 e 80 °C respectivamente. Este ensaio é dependente das propriedades da matriz polimérica e da adesão interfacial fibra/matriz. Ao compararmos os resultados obtidos entre as amostras sujeitas ao envelhecimento higrotérmico a 50 °C com 80 °C é observado uma tendência oposta com o período, sendo para 50 °C uma redução, e para 80 °C um aumento desta propriedade.

Em relação à temperatura de 50 °C (Figura 27), para as amostras de 90° observou-se uma variação que pode ser atribuída à plastificação da matriz polimérica, visto que a mesma é predominante no arranjo de orientação das fibras deste compósito, que reduzem a resistência ao cisalhamento. No caso das amostras orientadas a 0°, existe uma combinação da perda de adesão fibra/matriz com a plastificação da matriz [Barjasteh e Nutt, 2012], caracterizando degradação física conforme a Figura 30a. Barjasteh e Nutt [2012] estudaram o envelhecimento higrotérmico (60°C/ 85% R.H.) de rods (compósito com geometria cilíndrica) híbridos vidro/carbono/epóxi, sendo o material do núcleo fibra de carbono, em um período de 4 meses e também observaram um decréscimo na resistência short-

beam, o que foi principalmente oriundo da plastificação da matriz pois ele verificou em seções polidas do compósito, que não houve perda de adesão fibra/matriz e nem micro-trincas na matriz [Barjasteh e Nutt, 2012], isso provavelmente porque foi utilizado um ambiente mais ameno comparado ao utilizado neste trabalho. A redução da resistência short-beam é um indicativo de dano ocorrendo em nível interfacial, isto é, perda de adesão fibra/matriz e fissuras decorrentes da osmose, estes por sua vez resultam em um aumento da absorção de água [Kafodya et al., 2015]. Em relação à temperatura de 80 °C acredita-se que houve o predomínio da segunda reticulação da matriz polimérica já que houve degradação química (Figura 30b).

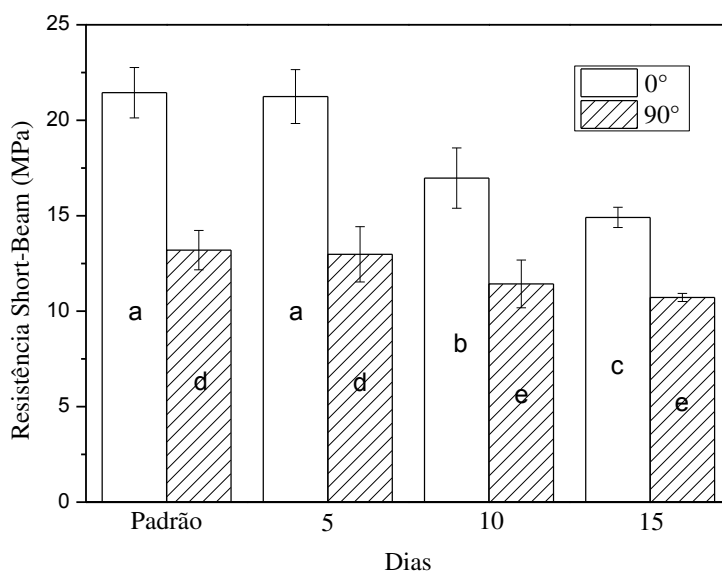


Figura 27 - Resistência short-beam dos compósitos envelhecidos a 50 °C.

Com o objetivo de ajudar na interpretação dos resultados foi realizada uma MO dos compósitos orientados a 0°, padrão (Figura 29) e após 15 dias de envelhecimento tanto para temperatura de 50 °C (Figura 30a) quanto para de 80 °C (Figura 30b), pois este seria o período mais crítico. Se analisarmos a região da matriz nestas microscopias observa-se que o compósito sujeito ao envelhecimento higrotérmico a 80 °C apresenta esta região em alto relevo, o que caracteriza uma degradação química.

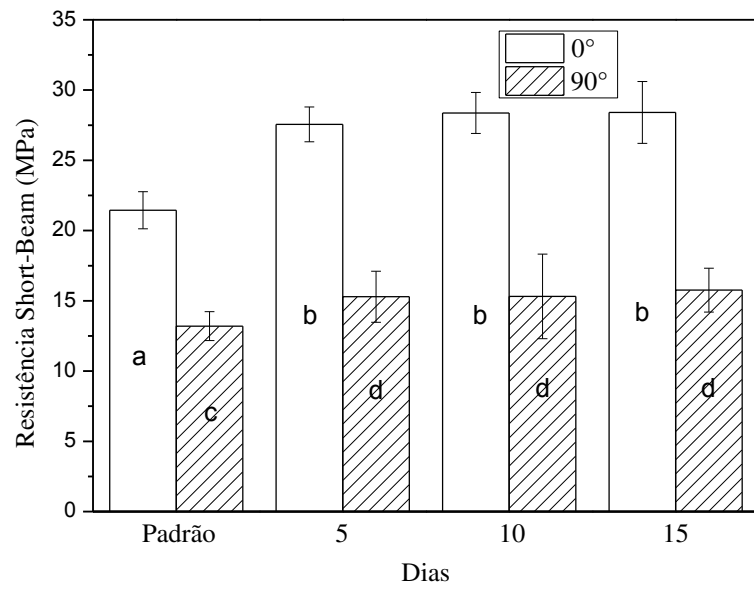


Figura 28 - Resistência short-beam dos compósitos envelhecidos a 80 °C.

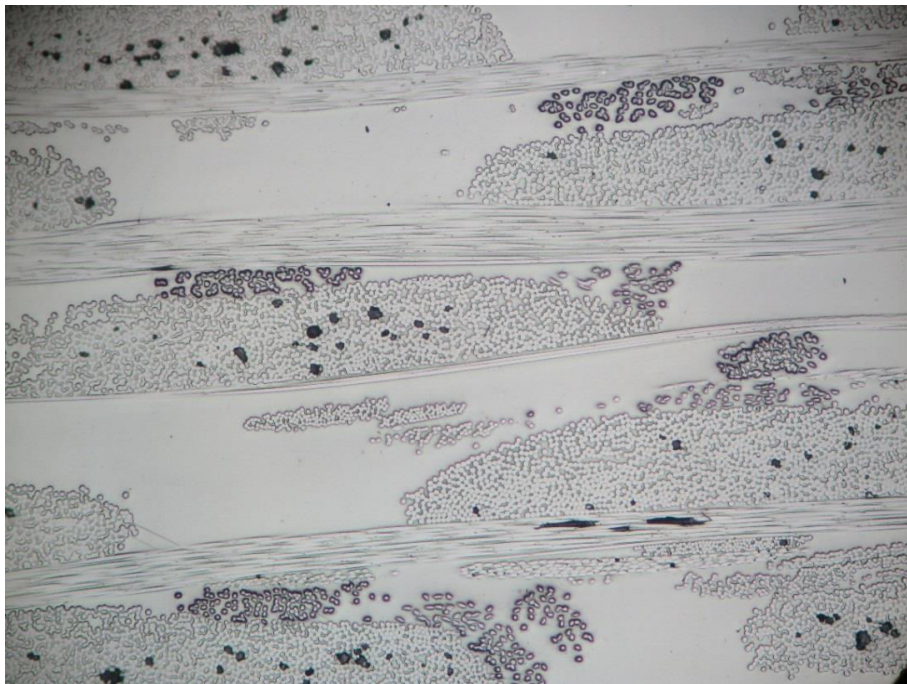


Figura 29 - Imagem do compósito padrão, obtida por MO (aumento de 50 vezes).

Dewimille e Bunsell [1983] estudaram compósitos unidirecionais de fibra de vidro/epóxi com posterior envelhecimento higrotérmico nas temperaturas de 22 °C (diversos anos), 50 °C (200 – 300 h), 80 °C (600 h) e 100 °C (10 h), e observaram através de microscopia óptica que as amostras envelhecidas a 22 °C e 50 °C não apresentaram uma mudança significativa em relação ao compósito padrão. No entanto, para as amostras envelhecidas a 80°C e 100 °C, a presença de água provocou deformação nas zonas ricas em resina ocasionando enfraquecimento na vizinhança da interface destas zonas devido a tensões maiores facilitando a falha. Dewimille e Bunsell [1983] também observaram que estas zonas ricas em resina possuem uma maior resistência à penetração da trinca em contraste ao compósito padrão. O compósito imerso a 100 °C apresentou um dano maior que o imerso a 80 °C, dano este observado através de trincas criadas em zonas ricas em resina devido a diferenças no coeficiente de expansão dos componentes e o efeito da distribuição de fibras não uniforme no compósito.

Na Tabela 3 pode-se observar o módulo de cisalhamento e a resistência ao cisalhamento no plano das amostras submetidas ao envelhecimento higrotérmico a 50 °C e 80 °C. Nas duas temperaturas houve um decréscimo do módulo de cisalhamento com a degradação, pois a matriz pode ter sofrido plastificação induzida pela água, entretanto, as amostras que estavam no envelhecimento higrotérmico a 80 °C tiveram uma queda superior nesta propriedade devido à maior absorção de água (Figuras 25 e 26) no decorrer do período. Julien et al. [2008] observou que para um compósito vidro/epóxi, de mesma espessura e temperatura, o que estava imerso em água destilada absorveu um percentual de água superior ao que estava em um ambiente de 100% de umidade relativa e isto refletiu na redução do módulo de cisalhamento do compósito.

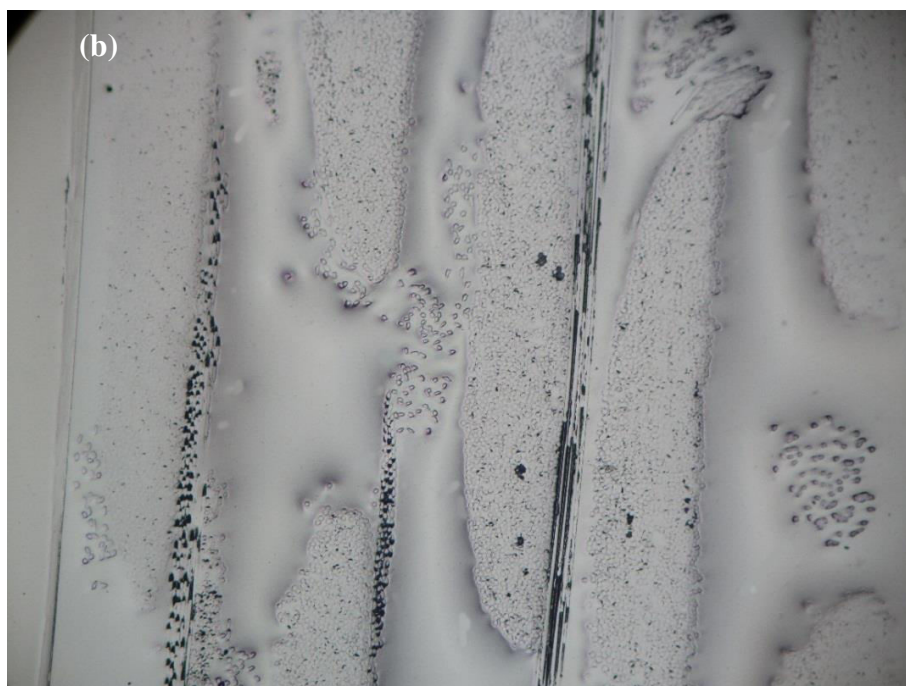
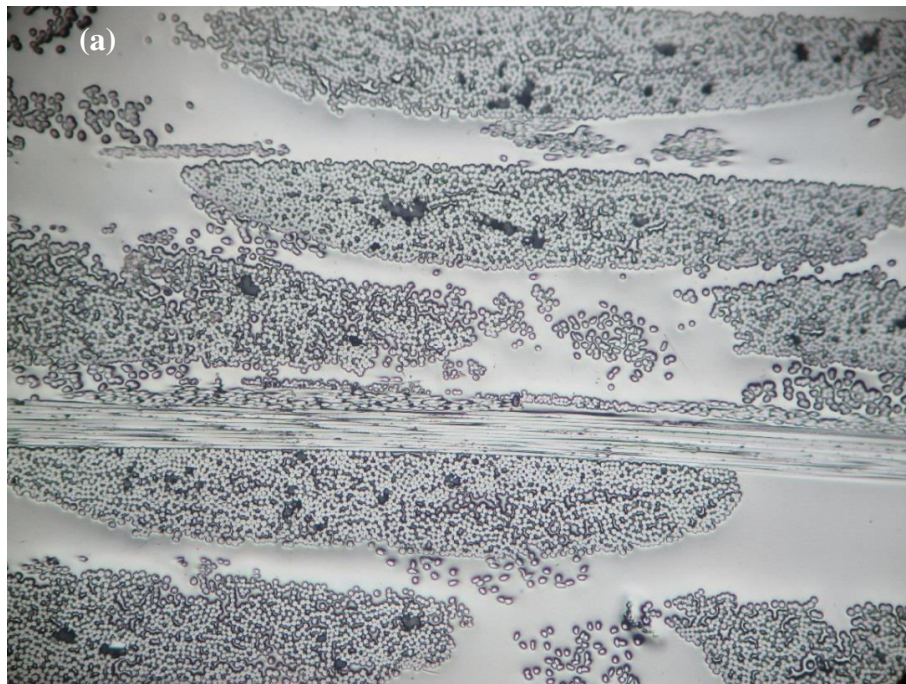


Figura 30 - Imagens dos compósitos com envelhecimento à 15 dias/50 °C (a) e 15 dias/80 °C (b) obtidas por MO (aumento de 50 vezes).

Em relação à resistência ao cisalhamento no plano, na temperatura de 50 °C (Tabela 3) houve um decréscimo desta propriedade durante todo período de

estudo, o que pode ser devido à plastificação da matriz polimérica [Botelho et al., 2006]. No entanto, para temperatura de 80 °C (Tabela 3) teve-se um decréscimo até o período de 5 dias, e para 10 e 15 teve-se um aumento da resistência, o que indicou início da degradação química, tal como a segunda reticulação da matriz polimérica. De acordo com Yun et al. [2012], a diminuição de resistência ao cisalhamento no plano é proporcional à perda de adesão fibra/matriz.

Tabela 3 - Propriedades de cisalhamento no plano para os compósitos envelhecidos a 50 °C e 80 °C.

Dias	50 °C		80 °C	
	τ_{12} (MPa)*	Módulo (GPa)**	τ_{12} (MPa)*	Módulo (GPa)**
Padrão	38,5 ± 1,1 ^a	2,71 ± 0,04	38,5 ± 1,1 ^e	2,71 ± 0,04
5	23,4 ± 1,1 ^b	2,59 ± 0,06	11,1 ± 0,7 ^f	2,52 ± 0,04
10	17,8 ± 0,9 ^c	2,52 ± 0,05	39,3 ± 1,2 ^e	2,29 ± 0,03
15	14,4 ± 1,8 ^d	2,25 ± 0,04	37,7 ± 2,9 ^e	2,17 ± 0,04

* Medido por ensaio double V-notched.

** Medido com o Sonelastic.

Através da análise de DMA pode-se ver a curva do módulo de armazenamento (E') a partir da qual foi possível obter informações a respeito da rigidez do material. Essa propriedade é muito sensível às mudanças estruturais, tais como a massa da matriz polimérica, a densidade de reticulação e a adesão interfacial fibra/matriz. O módulo de perda (E'') é a medida da energia dissipada ou perdida na forma de calor. Essa propriedade indica o comportamento viscoelástico da resina, e é mais sensível aos movimentos moleculares. O pico do E'' caracteriza o grau de reticulação, a degradação e a estabilidade térmica. O fator de amortecimento (Tan Delta) é sensível às mudanças estruturais que ocorrem em nível molecular durante o envelhecimento. O máximo na curva da Tan Delta indica

um processo de relaxação que está relacionado ao movimento de pequenos grupos e cadeias de moléculas dentro da estrutura polimérica, os quais estão inicialmente congelados, e geralmente um aumento deste pico está relacionado a um maior grau de mobilidade molecular [Sawpan et al., 2012].

Por meio da Figura 31, pode-se observar grande diferença entre E' na região vítrea, obtidas para os compósitos orientados a 0° (Figura 31a) e 90° (Figura 31b), e deve-se ao fato de que o ensaio foi baseado em uma configuração de flexão em 3 pontos. Ao comparar os compósitos orientados a 0° , pode-se ver a influência de dois fatores: o primeiro trata da perda de adesão interfacial que pode ser observada do decréscimo do E' na região vítrea para as amostras de 5 dias/80 °C e 10 dias/80 °C (comparado ao compósito padrão), e o segundo fator trata da reticulação da matriz polimérica, que pode ser observada na amostra 15 dias/80 °C, pelo aumento do E' na região vítrea do compósito. Já para as amostras de 90° , houve um único fator predominante, a segunda reticulação da matriz polimérica.

De acordo com a Figura 32, o E'' tanto para o compósito orientado a 0° (Figura 32a) quanto ao de 90° (Figura 32b), o valor foi menor para os compósitos sem envelhecimento (padrão), e entre esses, os de 90° possuem um E'' menor. Essa propriedade está relacionada ao grau com o qual uma cadeia polimérica pode se mover em relação às outras e, portanto, espera-se um aumento de mobilidade desde que a ligação intramolecular ou intermolecular seja rompida ou ocorra pobre adesão fibra/matriz [Botelho et al., 2005] [Sawpan et al., 2012]. Justificando com isso a maior dispersão entre os resultados das amostras 0° envelhecidas que são mais dependentes da adesão fibra/matriz no carregamento. Além disso, a absorção de água dos compósitos induz a dissolução dos componentes de maior mobilidade, ou seja, aqueles de baixa massa molecular. Outro fator que pode acontecer é a plastificação que também é observada em ambos (0° e 90°) [Botelho et al., 2005; Apicella et al., 1982].

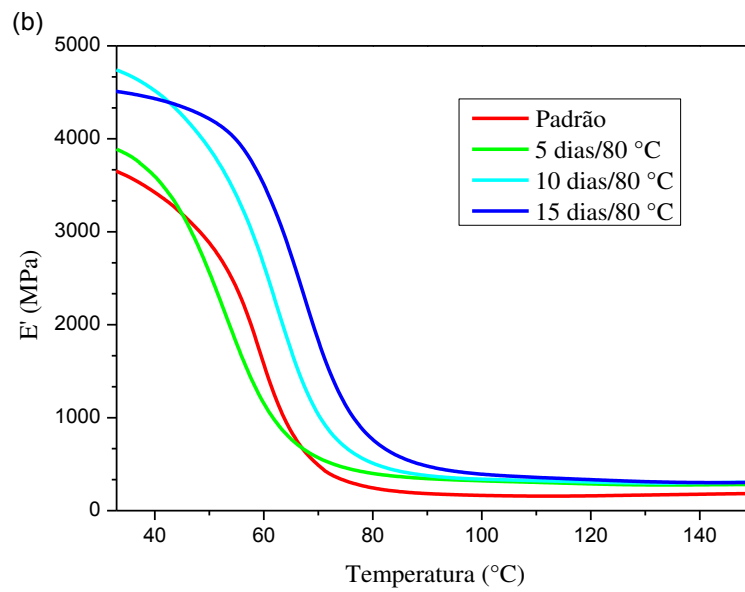
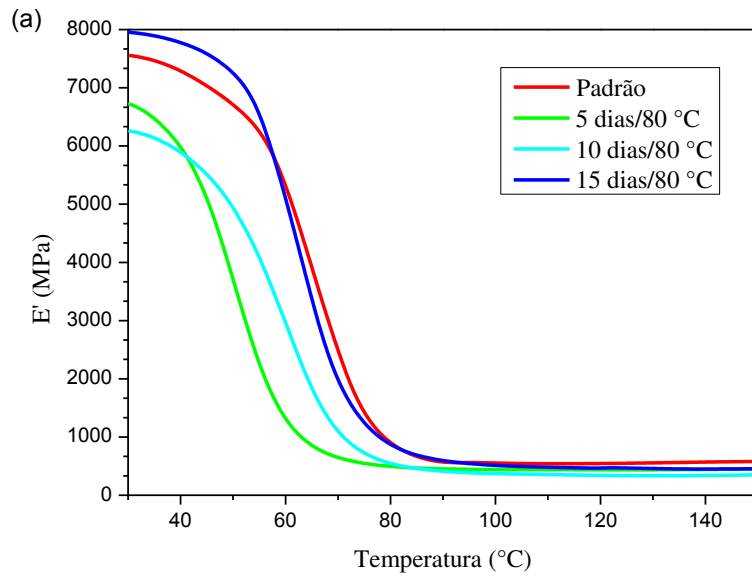


Figura 31 - Curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos orientados a 0° (a) e 90° (b).

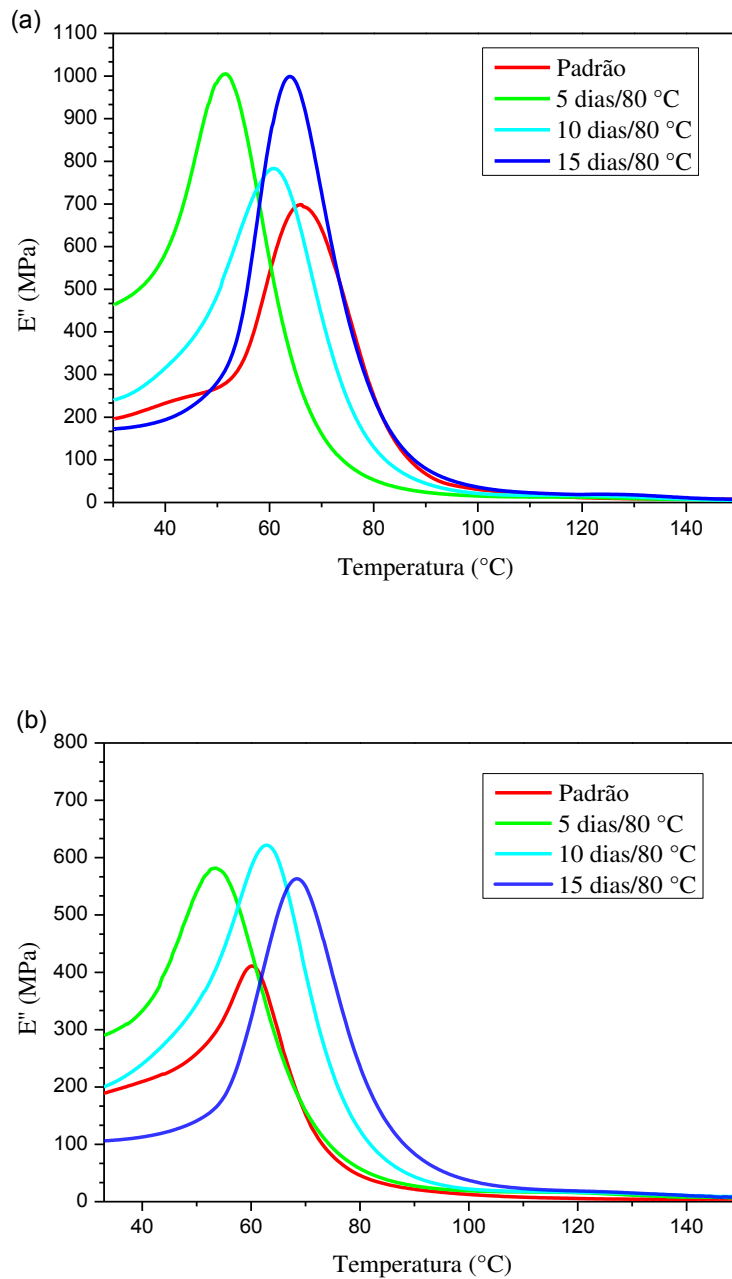


Figura 32 - Curvas de módulo de perda (E'') dos compósitos orientados a 0° (a) e 90° (b).

Na Figura 33 pode-se observar que, tanto nos compósitos orientados a 0° (Figura 33a) quanto aos orientados a 90° (Figura 33b), a amostra padrão apresenta o menor pico de Tan Delta, pois há pouca mobilidade da cadeia

polimérica. E entre as que sofreram envelhecimento tem-se à de 15 dias/ 80 °C com o menor pico de Tan Delta o que pode ser característico de uma segunda reticulação da cadeia polimérica.

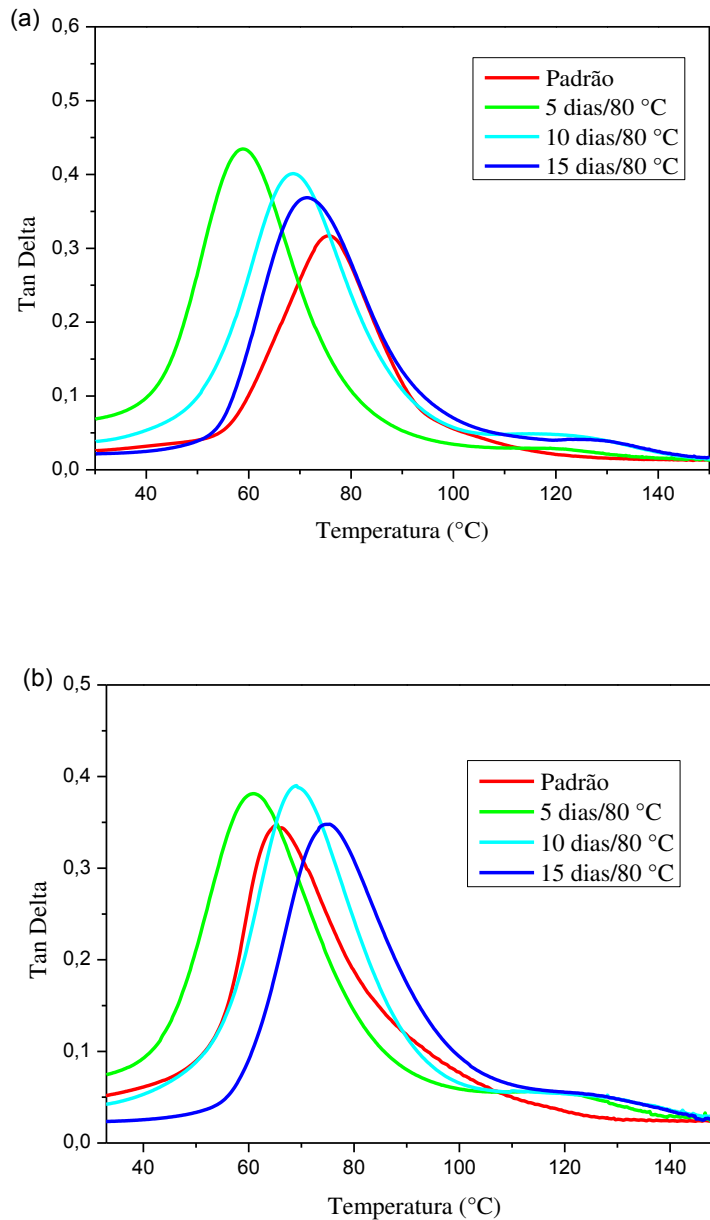


Figura 33 - Curvas de Tan Delta dos compósitos orientados a 0° (a) e 90° (b).

Quando a umidade é absorvida pelos compósitos através de difusão, pela presença de vazios micro-estruturais e pela natureza físico-química da resina, a

distribuição de umidade localizada não é geralmente uniforme. Portanto esses efeitos formam um número de fases localizadas devido à absorção de umidade e cada fase tem uma T_g localizada, e isso amplia a região de transição vítrea em relação ao material não envelhecido [Khan et al., 2010]. A T_g dos compósitos (Tabela 4) foi definida através da temperatura máxima do pico de Tan Delta, e como pode ser visto na Tabela 4 não existe uma tendência clara de variação da T_g . É importante conhecer a T_g do compósito porque pela mesma definimos a sua temperatura de serviço [Kalidass & Balaji, 2014].

Tabela 4 – Valores de T_g obtidos para os compósitos através do pico da curva de Tan Delta.

	T_g da amostra 0°	T_g da amostra 90°
Padrão	76 °C	65 °C
5 dias/80 °C	59 °C	61 °C
10 dias/80 °C	69 °C	69 °C
15 dias/80 °C	72 °C	75 °C

Na termogravimetria (TG) (Figura 34) o primeiro estágio na curva dos materiais que foram submetidos a envelhecimento refere-se à perda de umidade ($\approx 5\%$ em massa até 100 °C). O próximo estágio é a degradação da matriz do compósito (em ≈ 450 °C). Como a análise TG basicamente relata a decomposição do material com a temperatura (neste caso), teoricamente as condições de envelhecimento do compósito, não influenciaram o percentual residual mássico, no entanto foi encontrada uma discrepância entre as amostras analisadas, o que pode ser justificado pelo fato de tratar-se de um material composto de duas fases e a quantidade de massa utilizada neste ensaio está na ordem de 20 mg. Assim, para

explicar a diferença entre os compósitos, foi realizada calcinação em uma mufla até uma temperatura de 600 °C/ 4 h, sendo estas condições suficientes para existir somente fibra de vidro ao término, e justificar que a fração mássica de fibra de vidro entre as amostras é similar de acordo com os resultados obtidos na Tabela 5.

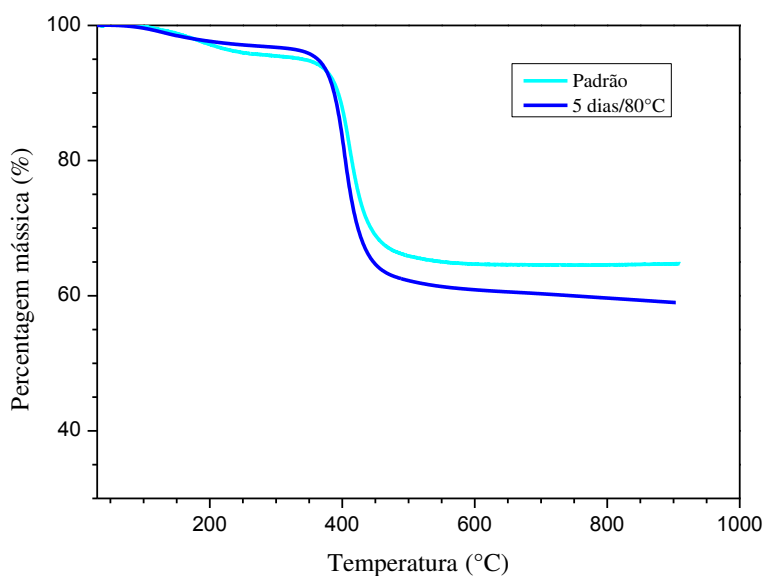


Figura 34 – Curva TG dos compósitos.

Tabela 5 - Percentual mássico de fibra dos compósitos.

Padrão	5 dias	10 dias	15 dias
49	48	53	49

Na Figura 35 comparando a resina (sem fibra) não envelhecida com a envelhecida (15 dias a 80 °C) observa-se que a primeira não mostrou tendência à estabilidade na faixa analisada, o que pode ser justificado caso a absorção de água neste tempo/ temperatura tenha causado a formação de microtrincas na resina

[Wolfrum et al., 2009], onde a água se localizou e assim levando mais tempo para estabilizar.

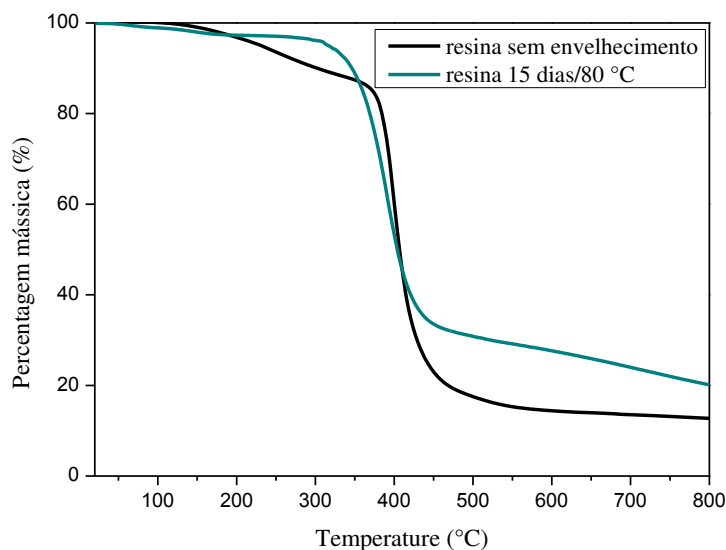


Figura 35 – Curva TG comparativa entre a resina sem envelhecimento e a envelhecida a 80 °C.

As Figuras, 36 e 37, apresentam os valores médios de resistência à tração dos compósitos antes e após envelhecimento nas temperaturas de 50 °C e 80 °C respectivamente. Comparando σ_1 e σ_2 nas duas temperaturas, pode-se observar que, com o envelhecimento, é mais pronunciado o decréscimo de σ_1 , o que se atribui à maior influência das propriedades interfaciais em relação a matriz [Barjasteh e Nutt, 2012]. Além disso, nas Figuras 36 e 37 pode-se ver que a maior temperatura ocasionou maior perda de resistência à tração.

Ao compararmos os compósitos padrão (Figura 38a) e o compósito que ficou imerso em água destilada a 50 °C (Figura 38b) com o imerso a 80 °C (Figura 38c), após análise da fratura de tração por MEV foi verificado a presença de perda de adesão fibra/matriz no compósito envelhecido a 80 °C/15 dias.

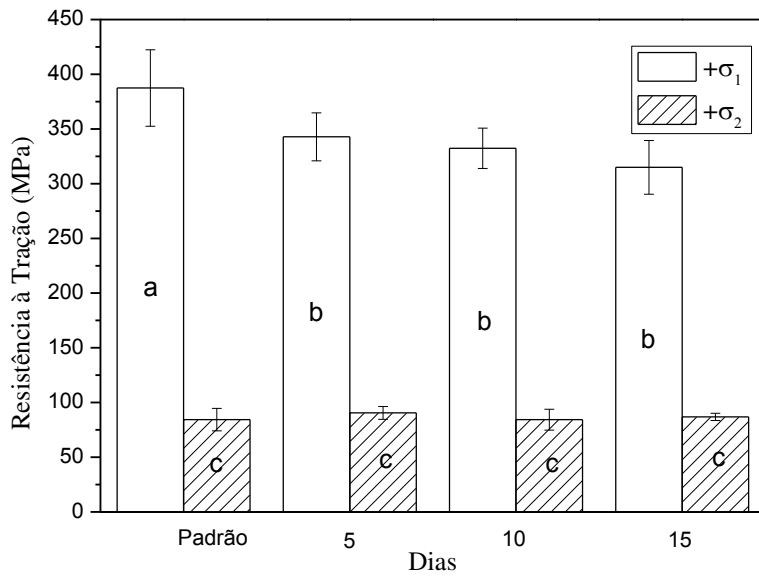


Figura 36 - Resistência à tração dos compósitos envelhecidos a 50 °C.

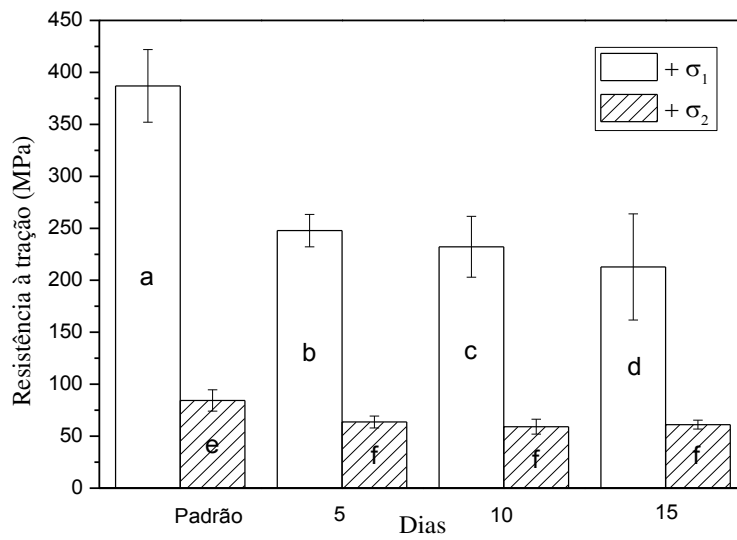


Figura 37 - Resistência à tração dos compósitos envelhecidos a 80 °C.

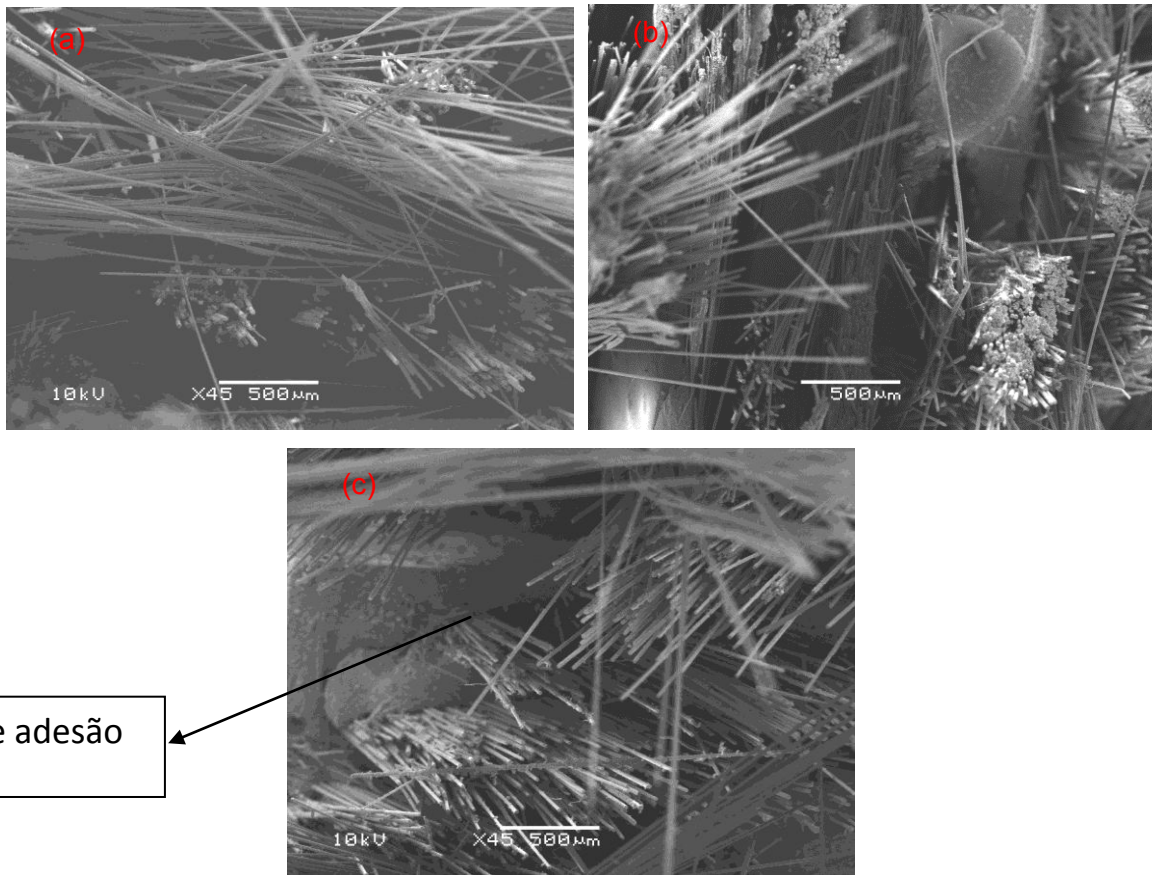


Figura 38 - Imagens MEV dos compósitos fraturados em tração: (a) 0°/sem envelhecimento, (b) 0°/15 dias (50 °C) e (c) 0°/15 dias (80 °C).

A Tabela 6 apresenta a identificação do modo de falha em tração dos compósitos estudados sem envelhecimento (padrão) e com envelhecimento nas duas temperaturas (15 dias), sendo esta a condição mais agressiva. Comparando os resultados pode ser observado que a configuração 90° apresentou modo de falha mais uniforme, provavelmente porque em um ensaio de tração a fibra suporta uma parte maior da carga e a falha é relacionada à quebra da fibra ou perda de adesão fibra/matriz, a falha acompanhando a direção da fibra e conseqüentemente todas as falhas no compósito orientado a 90° foram lateral (L). Em compensação as amostras orientadas a 0° tiveram um modo de falha variado.

Tabela 6 - Tipo de falha em tração dos compósitos sem e com envelhecimento para 15 dias.

Corpo de prova	Padrão	0°		Padrão	90°	
		15 dias (50 °C)	15 dias (80 °C)		15 dias (50 °C)	15 dias (80 °C)
1	XGM	AGM	OGM	LWT	LUU	LAT
2	XUM	OGM	OWT	LAT	LAT	LGT
3	DWT	AUT	DAT	LAT	LGM	LWT
4	DUT	OGM	DGM	LAT	LAT	LGT
5	AUT	OAT	DAT	LUT	LGM	LUT
6	DGM	XGM	AGM	LGM	LAT	LGT
7	XGM	AUU	GIT	LGM	LGM	LGT

**Nomenclature:*

First letter: X: Explosive, D: Edge delamination, A: Angled, O: Other, L: Lateral, G: Grip/tab;

Second letter: G: Gage, U: Unknown, W: < 1 W from grip/tab, A: At grip/tab, I: Inside grip/tab;

Third letter: M: Middle, T: Top, U: Unknown.

Na Figura 39 observa-se o módulo de elasticidade médio dos compósitos envelhecidos a 50 °C. Tanto para E_1 quanto para E_2 não há uma mudança no módulo com o decorrer do período, o que pode ser explicado pelo fato de o envelhecimento na temperatura de 50 °C estar abaixo da T_g da matriz polimérica.

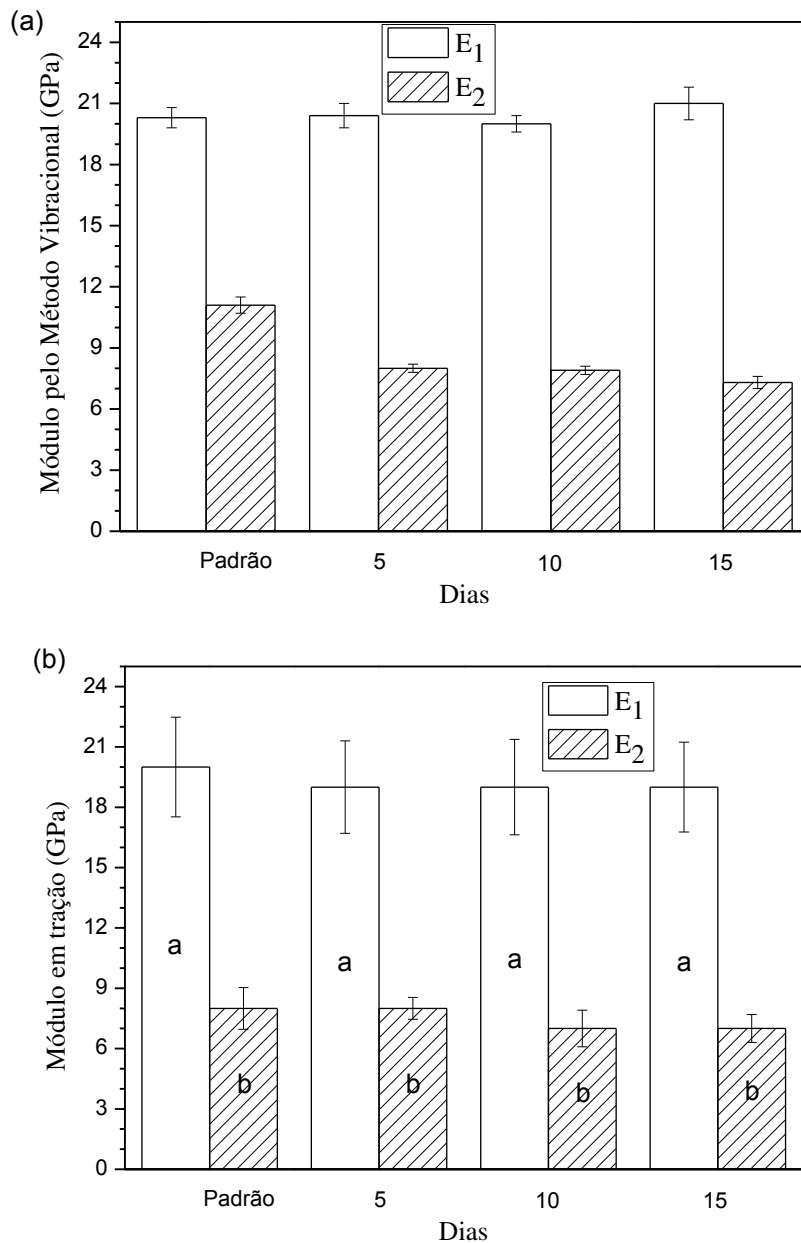


Figura 39 - Módulo em tração dos compósitos envelhecidos a 50 °C a partir do método vibracional (a) e do ensaio de tração (b).

Já a Figura 40 representa o valor médio do módulo em tração dos compósitos envelhecidos a 80 °C, novamente para E₁ não existe alteração de acordo com a Anova, já em E₂ o valor médio do módulo apresenta diferença ao compararmos a amostra padrão com as demais porque quando se refere às amostras orientadas a 90° existe uma maior dependência das propriedades da matriz. Assim, o fato do compósito estar em um ambiente de alta umidade e

temperatura que plastifica eficazmente a matriz acelerando a sub- T_g , isto é, o processo de relaxação do polímero ao equilíbrio termodinâmico pode estar relacionado [Martin, 2008].

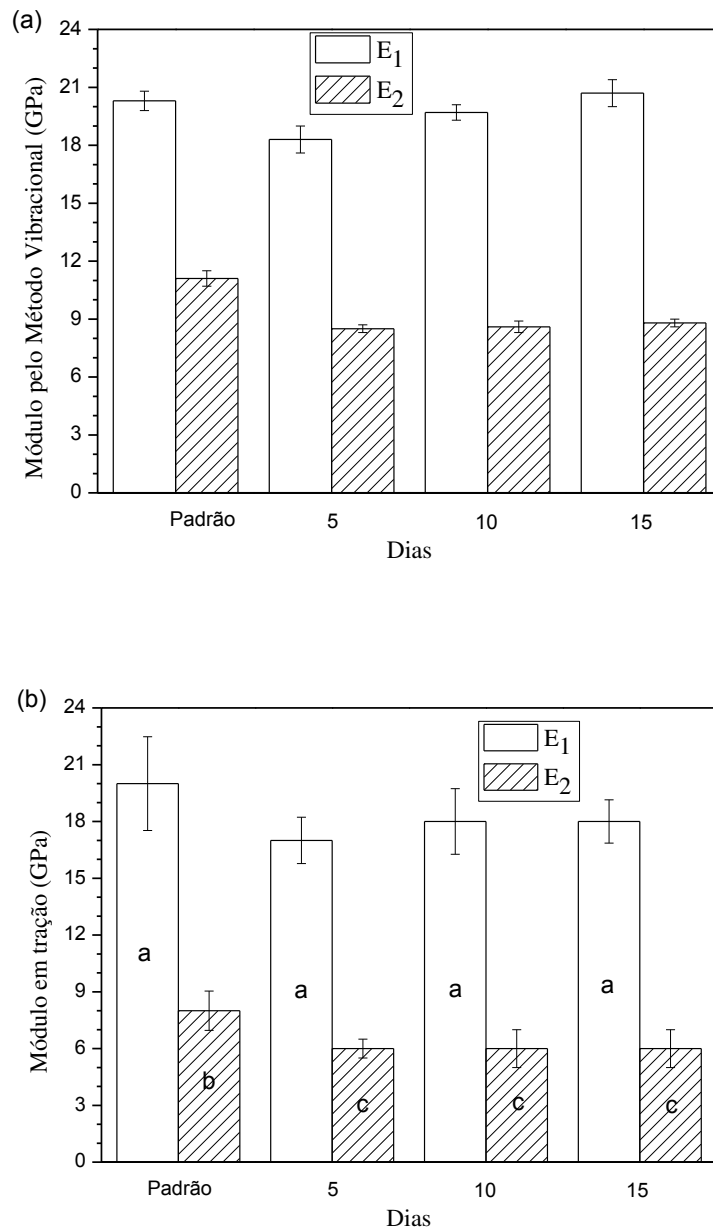


Figura 40 - Módulo em tração dos compósitos envelhecidos a 80 °C a partir do método vibracional (a) e do ensaio de tração (b).

Existe uma diferença entre os módulos, dependendo da técnica de obtenção, tanto na Figura 39 quanto 40 esta diferença é esperada, pois tem-se uma técnica quase estática (ensaio de tração) e uma técnica dinâmica (sonelastic) devido à diferença no tempo de teste e conseqüentemente uma diferença na deformação. De acordo com Divós e Tanaka [1997] quando se trata de uma técnica dinâmica é natural encontrar valores até 10% superior à técnica estática devido à diferença no tempo de teste e conseqüentemente à diferença na deformação.

As Tabelas, 7 e 8, apresentam os coeficientes de Poisson (ν_{12} e ν_{21}) para as amostras envelhecidas a 50°C e 80°C respectivamente, nesta pode-se ver através da Anova que não há mudança no decorrer do período para esta propriedade. Para o cálculo do ν_{21} foi utilizada a Equação (5). De acordo com Okoli e Smith [2000], para um regime dominado pela fibra (que é este caso), a insensibilidade do coeficiente de Poisson torna-se evidente visto que as propriedades dos compósitos poliméricos são muito mais sensíveis à rigidez da fibra que da matriz, o que pode explicar a pouca variação no coeficiente de Poisson entre as amostras envelhecidas, mas com a Anova esta diferença foi insignificante. Foulc et al. [2005] também estudaram o envelhecimento de compósitos reforçados com fibra de vidro e verificaram uma redução no coeficiente de Poisson.

$$\nu_{21} = \nu_{12} \frac{E_2}{E_1} \quad (5)$$

Tabela 7 - Coeficiente de Poisson dos compósitos envelhecidos a 50 °C.

	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias
ν_{12}	0,25 ± 0,02 ^a	0,23 ± 0,02 ^a	0,23 ± 0,02 ^a	0,22 ± 0,02 ^a
ν_{21}^*	0,091	0,096	0,084	0,081

*Calculado a partir da Equação 5

Tabela 8 - Coeficiente de Poisson dos compósitos envelhecidos a 80 °C.

	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias
ν_{12}	$0,25 \pm 0,02^a$	$0,23 \pm 0,01^a$	$0,22 \pm 0,02^a$	$0,21 \pm 0,01^a$
ν_{21}^*	0,091	0,081	0,073	0,070

* Calculado a partir da Equação 5

Nos resultados de resistência à compressão na temperatura de 50 °C (Figura 41), as amostras apresentaram uma queda no decorrer do tempo de envelhecimento, o que provavelmente está relacionado à plastificação da matriz e perda de adesão fibra/matriz (amostras orientadas a 0°). No entanto, para temperatura de 80 °C (Figura 42) as amostras orientadas a 90° não apresentaram mudança tão acentuada, como em 0° e na temperatura de 50 °C, para esta propriedade. Portanto, para as amostras envelhecidas na temperatura de 80 °C acredita-se que os fatores dominantes foram à segunda reticulação da matriz polimérica, perda da adesão fibra/matriz (0°/15 dias) e a dissolução da matriz polimérica, como indica o gráfico de absorção de água (Figura 26).

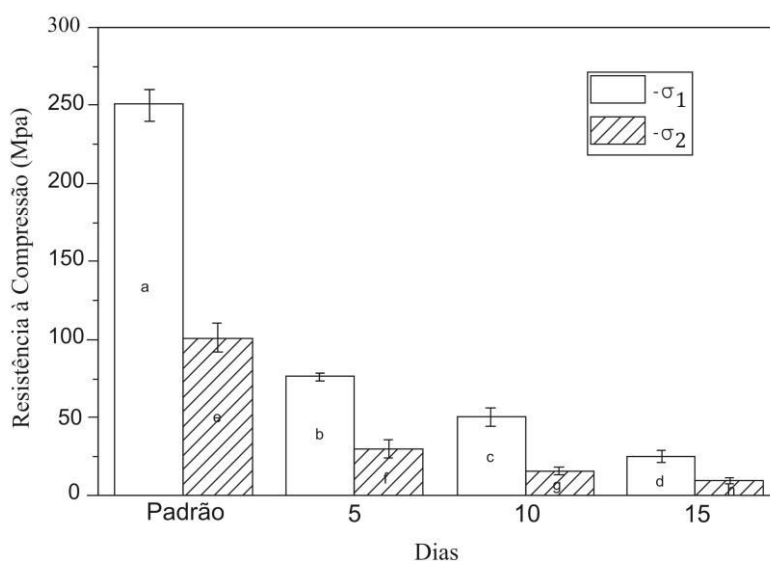


Figura 41 - Resistência à compressão dos compósitos envelhecidos a 50 °C.

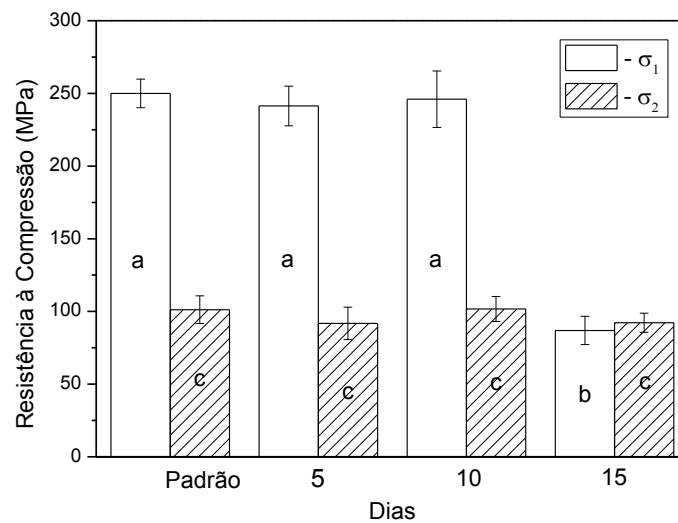


Figura 42 - Resistência a Compressão dos Compósitos Envelhecidos a 80 °C.

Nas Tabelas 9 e 10, pode-se verificar o tipo de falha das amostras de compressão. Em relação à temperatura de 50 °C (Tabela 9) observou-se um tipo de falha em geral uniforme para cada família de compósito e a maior ocorrência de falha foi por brooming e buckling, sendo esta última precipitada pelo enfraquecimento da interface devido à redução da resistência da adesão fibra/matriz. Em um modo geral a falha migra de brooming para buckling no envelhecimento a 50 °C.

Em relação à temperatura de 80 °C não está claro uma tendência em relação ao tipo de falha, mas as amostras orientadas a 90° apresentaram o tipo de falha similar visto que as mesmas dependem principalmente das propriedades da matriz. De acordo com Potter e Purslow [1983], nas amostras sem envelhecimento geralmente a falha acontece dentro da matriz e nas que sofrem envelhecimento higtotérmico a falha ocorre na interface fibra/matriz. Helbling et al. [2006] em seu pultrudado unidirecional fibra de vidro/éstervinilica, a partir de um período de 18 meses imerso em água destilada a uma temperatura de 60 °C, a amostra 0°/15 dias/80 °C apresentou como característica a falha tipo brooming o que o levou a concluir que está relacionado à perda de adesão fibra/matriz e ao bulk da resina [Helbling et al., 2006].

Tabela 9 - Tipo de falha em compressão observada nas amostras padrão e envelhecidas a 50 °C.

CPs	0°				90°			
	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias
1	HGV	BGM	EGV	BGT	HGB	BGT	EGM	EGM
2	HGB	BGM	EGV	BGM	BGM	EGM	EGM	EGM
3	HGV	BGT	EGV	BGB	HAT	BGM	EGM	EGM
4	HAT	BGM	EGM	BVT	HAT	BGBT	EGM	EGB
5	BGM	BGM	EGB	BGM	BGM	BGM	EGM	EGM

**Nomenclatura:*

Primeira letra: H: Through-thickness, D: Delamination, E: Euler buckling, B: Brooming;

Segunda letra: G: Gage, A: At grip/tab, V: Various;

Terceira letra: V: Various, B: Bottom, T: Top, M: Middle.

Tabela 10 - Tipo de falha em compressão das amostras padrão e envelhecidas a 80 °C.

CPs	0°				90°			
	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias
1	HGV	HAT	HGM	BAT	HGB	OGM	OGM	OBM
2	HGB	BGM	BGM	BAT	BGM	OGM	HAT	OGM
3	HGV	HGM	HAT	BAB	HAT	OGM	OGM	OTM
4	HAT	BAT	OGM	BAT	HAT	OGM	OGM	OGM
5	BGM	OGM	OGM	BGM	BGM	OGM	OGM	OGM

**Nomenclature:*

First letter: H: Through-thickness, B: Brooming, O: Other;

Second letter: G: Gage, A: At grip/tab;

Third letter: V: Various, B: Bottom, T: Top, M: Middle

5.2.2. Envelhecimento sob condições de carregamento mecânico

Antes da fabricação do dispositivo para manter a viga em flexão, foi realizado ensaio de flexão (Figura 43). Este teste foi executado para poder estimar a deflexão máxima que se pode submetê-lo sem comprometer a vida útil do compósito gerando uma falha prematura. A partir da curva força versus flecha verifica-se que até aproximadamente 4 mm no dispositivo mecânico não deve haver danos decorrente da força concentrada na superfície do corpo-de-prova. O segundo método utilizado foi o teste prático colocando as amostras (dimensões de 270 × 15 × 2,9 mm) com flechas de 6, 10 e 14 mm durante 1 h, ao retirá-las foi observado deformação plástica e falhas, como pode ser verificado na Figura 44 (a-b). Após estas duas verificações optou-se por utilizar a flecha de 4 mm.

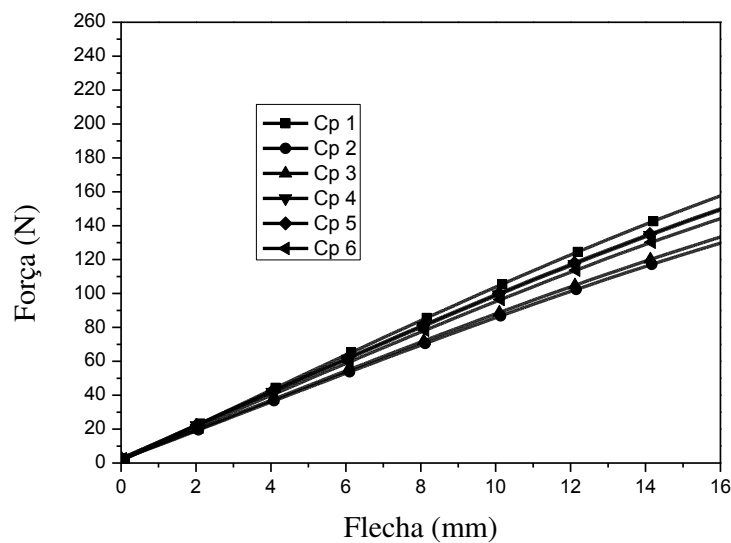


Figura 43 - Curvas de força × flecha para compósitos orientados a 0°.

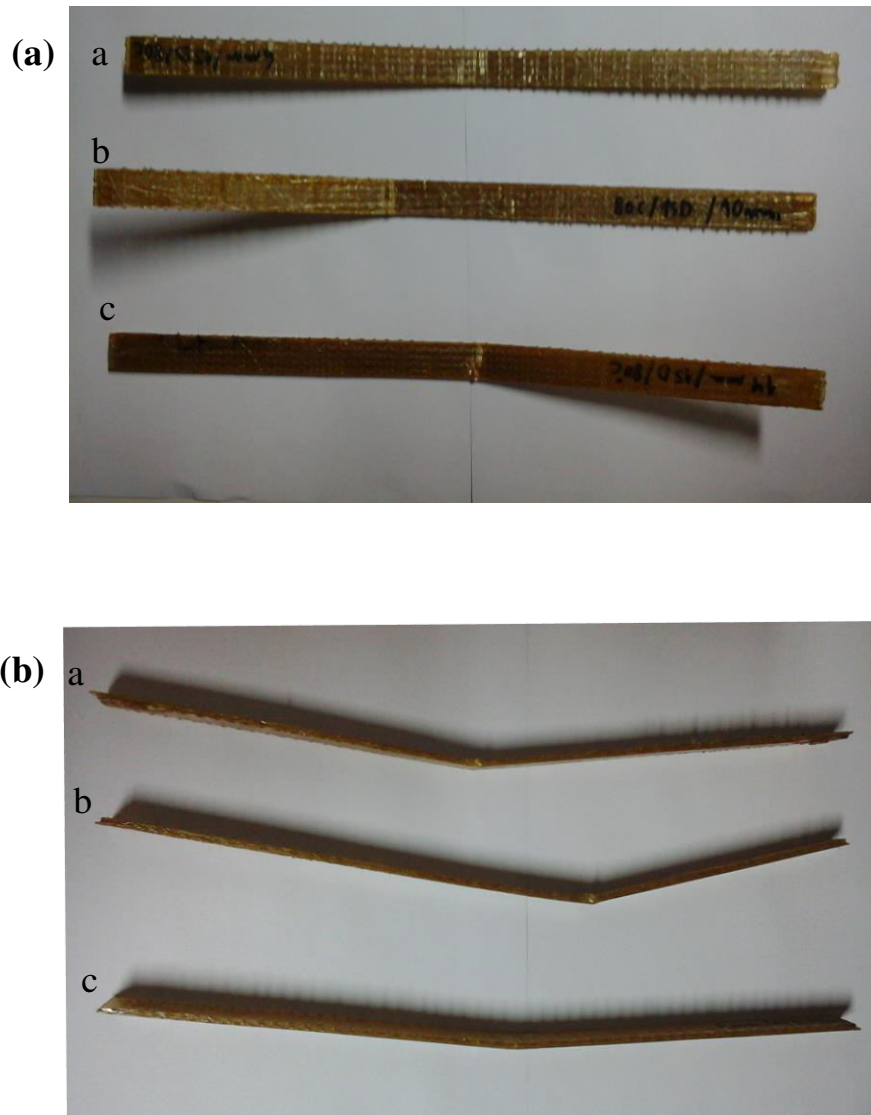


Figura 44 - Imagem da vista superior (a) e lateral (b) das amostras que estavam sujeitas a uma flecha de 6 (A), 10 (B) e 14 mm (C).

Na resistência short-beam (Figura 45) pode-se ver um leve decréscimo na amostra orientada a 0° e 90° no período de 5 dias, entretanto esta resistência voltou a subir igualando-se a amostra padrão, acredita-se que isto possa ter ocorrido devido há um leve deslocamento das fibras com a aplicação da flecha, no dispositivo mecânico, com posterior recuperação devido ao tempo de relaxamento/recuperação do material, voltando a cair para o período de 15 dias. A

Figura 46 apresenta a microscopia óptica característica de falha por short-beam deste tipo de envelhecimento que é semelhante ao compósito padrão onde não fica claro o tipo de fratura.

Conforme Xian et al. [2012] quando o compósito está submetido a um carregamento mecânico em flexão, as tensões em tração permitem um aumento do volume livre e as tensões em compressão permitem uma redução do volume livre nas respectivas regiões. Estas alterações de volume livre refletem nas propriedades viscoelásticas do material [Martin, 2008], assim, o aumento do módulo em cisalhamento (Tabela 11) pode ser explicado pela mudança de volume livre.

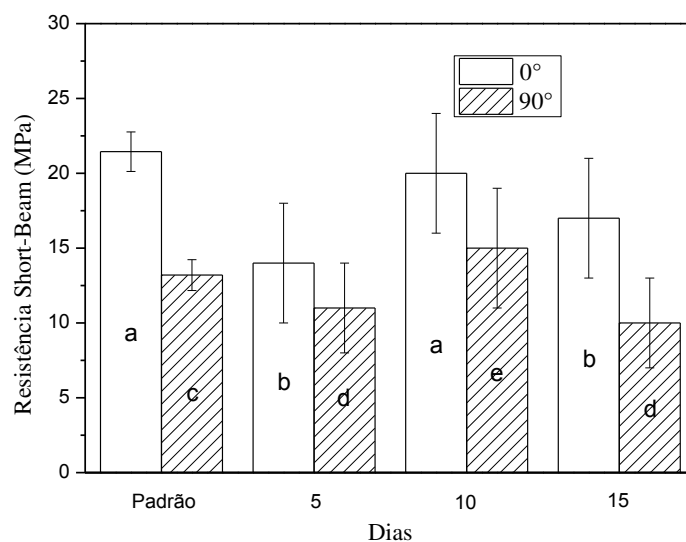


Figura 45 - Resistência short-beam dos compósitos carregados mecanicamente.

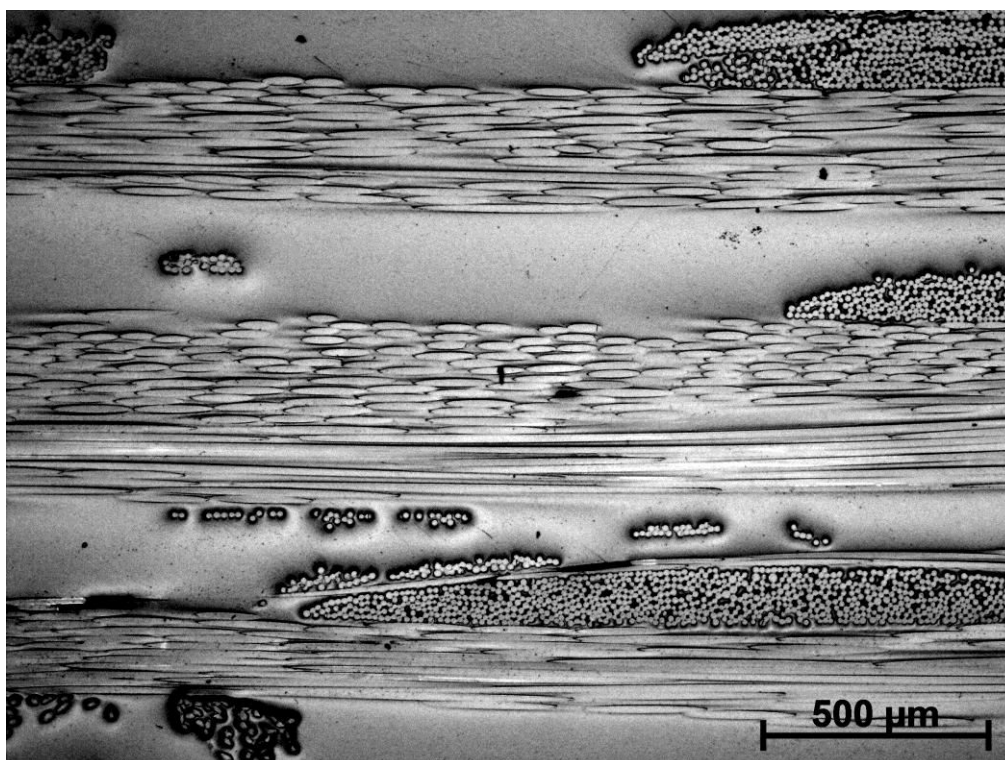


Figura 46 - Falha por cisalhamento short-beam do compósito carregado mecanicamente por 15 dias (aumento de 50 vezes).

Tabela 11- Propriedades de cisalhamento no plano para os compósitos carregados mecanicamente.

Dias	Módulo (GPa)*
Padrão	2,71 ± 0,04
5	3,51 ± 0,04
10	3,50 ± 0,07
15	3,93 ± 0,08

* Medido com o Sonelastic.

Na resistência à tração (Figura 47) foi observada uma leve queda com o carregamento mecânico no compósito orientado a 0°, que se manteve com 10, mas em 15 dias caiu mais um pouco, acredita-se assim que durante o carregamento

mecânico apesar de estar no regime elástico possa ter ocorrido um dano na interface resultante de tensões em cisalhamento, o que já não foi observado para 90° devido à diferente disposição do reforço no compósito em relação à barra central no dispositivo.

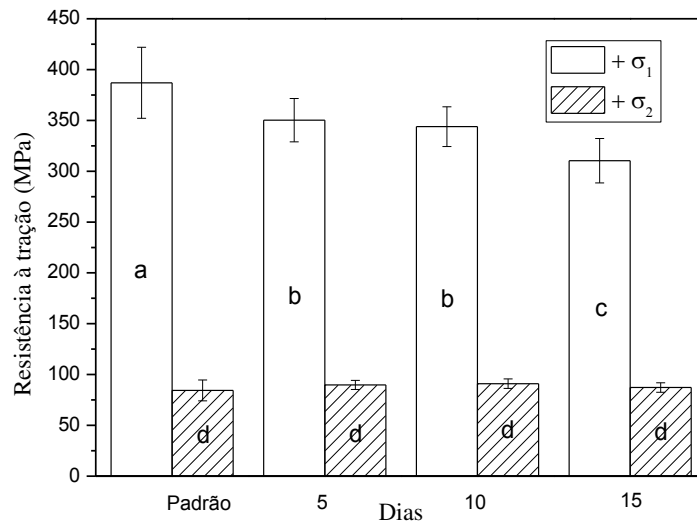


Figura 47 - Resistência à tração dos compósitos carregados mecanicamente.

Em relação ao módulo de elasticidade, tanto para o obtido pelo método vibracional (Figura 48a) como para o obtido pelo ensaio de tração (Figura 48b), tal como na resistência à tração também houve uma queda com o período, acredita-se que isto também possa ter ocorrido devido a um dano na interface resultante de tensões em cisalhamento que possam ter provocado um escoamento na matriz, visto que para esta propriedade o E_2 apresentou uma variação maior com o período de acordo com a Anova.

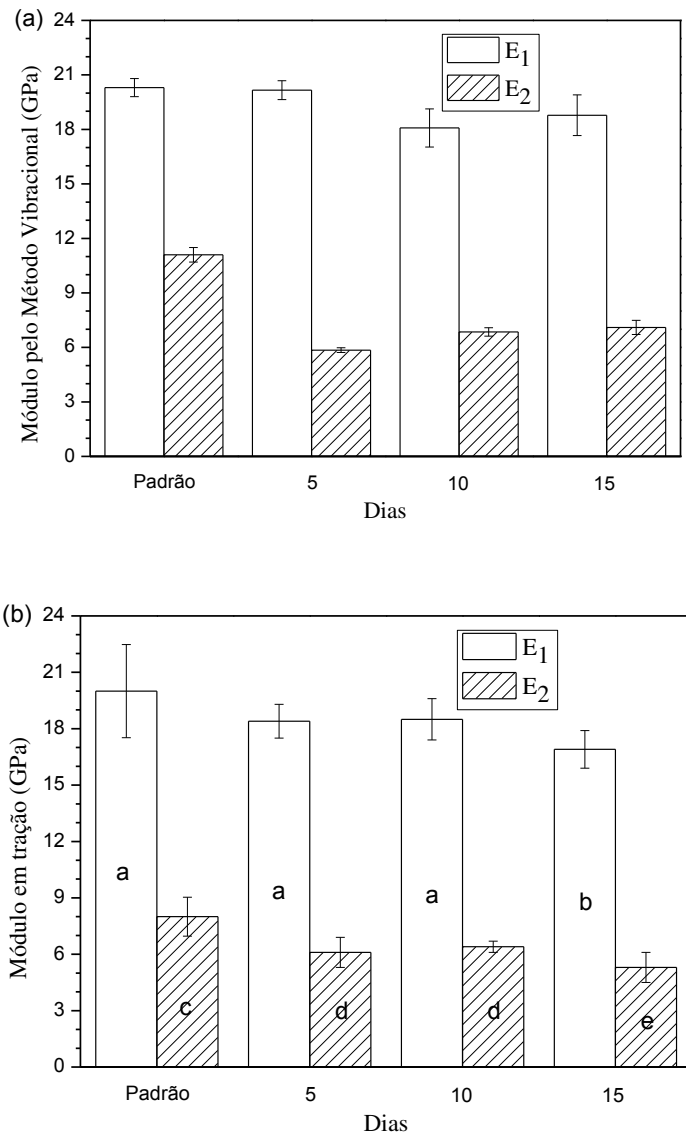


Figura 48 - Módulo em tração dos compósitos carregados mecanicamente a partir do método vibracional (a) e do ensaio de tração (b).

O coeficiente de Poisson (Tabela 12) obtido com a utilização do extensômetro no ensaio de tração, considerando os desvios padrões pode-se dizer que foi mantido com o período de estudo.

Tabela 12 - Coeficiente de Poisson dos compósitos carregados mecanicamente.

	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias
ν_{12}	$0,25 \pm 0,02^a$	$0,28 \pm 0,05^a$	$0,27 \pm 0,03^a$	$0,25 \pm 0,03^a$
ν_{21}^*	0,09	0,09	0,09	0,08

*Calculado a partir da Equação 5

Em relação ao tipo de falha em tração (Tabela 13), se comparar aos da Tabela 6 (Tipo de falha em tração no envelhecimento higrotérmico), pode-se dizer que o primeiro apresentou uma uniformidade no tipo de falha tanto para 0° (Figura 49) quanto para 90° .



Figura 49 - Falha em tração (ASTM D3039) das amostras que sofreram carregamento mecânico.

Tabela 13 - Tipo de falha em tração das amostras sem e com carregamento mecânico.

CPs	0°			90°				
	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias
1	XGM	DUB	DUT	DGM	LWT	LGM	LGM	LGM
2	XUM	DUB	DUT	DUT	LAT	LGM	LGM	LGM
3	DWT	DUT	DUT	DGM	LAT	LGM	LGM	LGM
4	DUT	XGM	DIT	DUB	LAT	LGM	LGM	LGM
5	AUT	XUT	DUT	XUM	LUT	LGM	LGM	LGM
6	DGM	DGM	DUT	DUM	LGM	LGM	LGM	LGM
7	XGM	DUU	XVT	XUV	LGM	LGM	LGM	LGM

**Nomenclatura:*

Primeira letra: X: Explosive, D: Edge delamination, A: Angled, L: Lateral;

Segunda letra: G: Gage, U: Unknown, W: < 1 W from grip/tab, A: At grip/tab, I: Inside grip/tab, V: Various;

Terceira letra: M: Middle, T: Top, U: Unknown, B: Bottom, V: Various.

Na resistência à compressão (Figura 50) as famílias em 0° e 90° apresentaram uma queda com o período de estudo, acredita-se que isto também possa ter ocorrido devido a um dano na interface resultante de tensões em cisalhamento que possam ter provocado um escoamento na matriz, visto que para esta propriedade o E_2 apresentou uma variação maior com o período de acordo com a Anova. Quanto ao tipo de falha em compressão (Tabela 14) pode-se dizer que foi uniforme se considerarmos somente os períodos de envelhecimento.

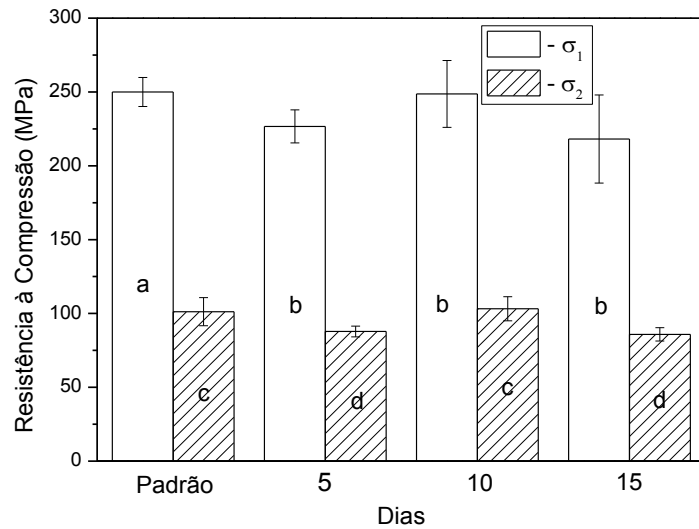


Figura 50 - Resistência à compressão dos compósitos carregados mecanicamente.

Tabela 14 - Tipo de falha em compressão observada nas amostras padrão e com carregamento mecânico.

CPs	0°				90°			
	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias
1	HGV	HGM	HGM	HGM	HGB	HAT	HAT	HGM
2	HGB	HAT	HGM	HGB	BGM	BMG	BMG	HAT
3	HGV	HGB	HGB	HGM	HAT	HAT	BGM	HAT
4	HAT	HGM	HAT	HAT	HAT	HGM	HAT	HGB
5	BGM	HGB	HGB	HGM	BGM	HAT	HGB	HGM

*Nomenclatura:

Primeira letra : H: Through-thickness, B: Brooming ;

Second letter: G: Gage, A: At grip/tab;

Third letter: V: Various, B: Bottom, T: Top, M: Middle

5.2.3. Envelhecimento sob condições de carregamento combinado

Os resultados em tração para um envelhecimento combinado (15 dias/ 80 °C com uma flecha de 2 mm) não foram muito significativos ($+\sigma_1$ de $246,34 \pm 4,48$ MPa e $+\sigma_2$ de $65,8 \pm 2,58$ MPa, E_1 de $18,00 \pm 2,37$ GPa e E_2 de $6,65 \pm 2,01$ GPa) em relação ao compósito só envelhecido higrotermicamente. De acordo com Xian et al. [2012] quando o compósito (epóxi/fibra de vidro) é submetido a um baixo nível de deformação em flexão (25% da deformação de ruptura) a absorção de água (na temperatura de 25 °C) causa mudança no volume livre do compósito. No entanto, se a deformação for alta (40% da deformação de ruptura) deve ocorrer perda de adesão fibra/matriz e delaminação central do compósito, além de um novo caminho de difusão da água e maior absorção. Este foi o fator decisivo para seleção da flecha de 4 mm. No carregamento combinado em flexão, as tensões de tração permitem o aumento do volume livre, e assim, o aumento do percentual de água e do coeficiente de difusão da água, por outro lado as tensões em compressão diminuem a quantidade de volume do sistema resultando num decréscimo da quantidade de água e do coeficiente de difusão [Xian et al, 2012].

Os compósitos submetidos ao carregamento combinado após os períodos de 5, 10 e 15 dias, apresentaram um aspecto de ausência de resina na superfície do compósito que está em contato com o cilindro de carregamento central. Karbhari et al. [2007] verificou por meio deste tipo de carregamento combinado que o mesmo gera trincas na matriz entre as fibras e perda de adesão fibra/matriz, e que a quantidade máxima de umidade aumenta com o aumento da flecha. Karbhari et al. [2007] também afirma que o ingresso da umidade no compósito ataca a interface fibra/matriz resultando em perda de adesão e “limpeza” da superfície da fibra com menor aderência de resina. De acordo com Helbing et al. [2006] em carregamentos em flexão severos, a grande absorção de umidade pela espessura do compósito gera altas tensões em tração hidrostática ao longo e pela linha de centro causando uma separação no midplane.

Na resistência short-beam (Figura 51), além da segunda reticulação da resina, devido ao carregamento mecânico tem-se a criação de micro-trincas no compósito. O que facilita a entrada da água acelerando a perda da propriedade. Kafodya et al. (2015) e Karbhari et al. (2007) estudaram esta propriedade mas

encontraram uma queda da resistência em relação ao compósito sem envelhecimento (temperatura máxima de 24°C), o que pode indicar que a segunda reticulação da resina apesar de não sobressair em relação às microtrincas resultou em um aumento na resistência.

Como o carregamento mecânico, a falha característica deste ensaio foi a delaminação, só que neste caso ela foi mais acentuada (Figura 52). Acredita-se que isto possa ter ocorrido porque quando o compósito é carregado em flexão através deste tipo de dispositivo pode ocorrer afastamento entre as lâminas do compósito, favorecendo a absorção de água e conseqüentemente a plastificação da matriz [Helbling et al., 2006]. Ao comparar os resultados obtidos para as amostras sujeitas ao carregamento higrotérmico (Figura 28) com as sujeitas ao carregamento combinado (Figura 51) observa-se que a primeira apresentou um aumento da resistência short-beam com o tempo em relação à amostra padrão (0° ou 90°) já no envelhecimento combinado durante todo período estudado as amostras envelhecidas apresentaram uma resistência média inferior à amostra padrão, assim acredita-se que no período de 5 dias a plastificação da matriz tenha se sobressaído em relação à segunda reticulação da matriz e que a trinca nas amostras sujeitas ao carregamento combinado tenha originado um efeito deletério na resistência short-beam.

Conforme Xian et al. [2012] quando o compósito está submetido a um carregamento mecânico em flexão, as tensões em tração permitem um aumento do volume livre e as tensões em compressão permitem uma redução do volume livre nas diferentes regiões. Em consequência disto, tem-se uma maior facilidade de penetração da água no interior do compósito. Alterações de volume livre refletem nas propriedades viscoelásticas do material conforme Martin [2008], e é de se esperar que no carregamento combinado (Tabela 15) tenha-se um módulo em cisalhamento inferior ao módulo em cisalhamento no carregamento mecânico (Tabela 11) visto que no carregamento higrotérmico a 80 °C (Tabela 3) obteve-se um decréscimo do módulo em cisalhamento com o passar dos dias.

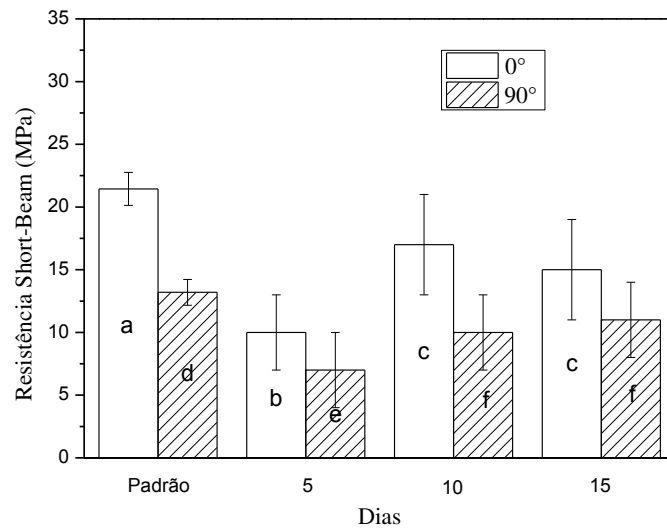


Figura 51 - Resistência short-beam dos compósitos submetidos ao carregamento combinado.

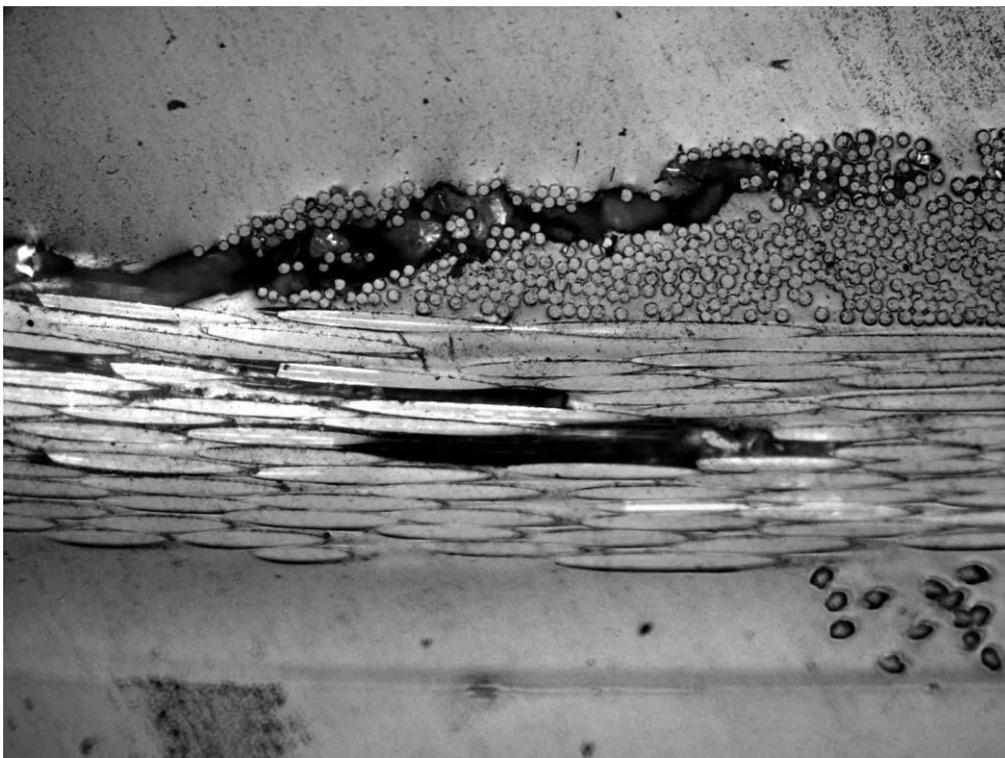


Figura 52 - Falha por cisalhamento short-beam do compósito sujeito ao carregamento combinado por 15 dias (aumento de 50 vezes).

Tabela 15 - Propriedades de cisalhamento no plano dos compósitos submetidos ao carregamento combinado.

Dias	Módulo (GPa)*
Padrão	2,71 ± 0,04
5	3,51 ± 0,04
10	3,36 ± 0,09
15	3,43 ± 0,06

* Medido com o Sonelastic.

À exceção de Kafodya et al. [2015] que observou um leve aumento na resistência à tração com o período de envelhecimento justificado por tensões residuais oriundas do processamento de pultrusão e o ciclo de cura do compósito. Em acordo com este trabalho (Figura 53), Helbing et al. [2006], Xian et al. [2012] e Karbhari et al. [2007] observaram um decréscimo na resistência à tração independente da temperatura da água e da flecha utilizada, sendo o aumento da flecha um fator mais influente. Entre os períodos de envelhecimento tal como Helbing et al. [2006], Xian et al. [2012] e Karbhari et al. [2007] foi observado um decréscimo na resistência à tração em relação ao compósito sem envelhecimento, no entanto de acordo com a Anova para o período de 15 dias tem-se um leve aumento que pode ser referente a segunda reticulação da matriz polimérica, pois diferente dos três trabalhos citados este foi realizado em alta temperatura (80 °C). O aumento do volume livre no compósito [Xian et al, 2012], devido às tensões de tração quando em flexão, no carregamento combinado pode ter permitido um aumento da umidade no interior do compósito, o que resultou numa maior queda da resistência (Figura 53) quando comparado ao compósito sujeito ao carregamento higrotérmico (Figura 37) devido a maior perda de adesão fibra/matriz e delaminação.

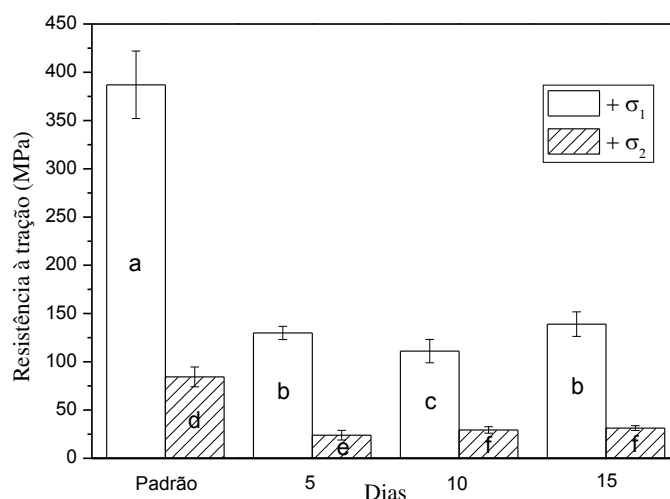


Figura 53 - Resistência à tração dos compósitos submetidos ao carregamento combinado.

Quanto ao tipo de falha dos compósitos em tração (Tabela 16), pode-se dizer que tanto as amostras orientadas a 0° quanto a 90° apresentaram um tipo de falha similar (lateral) provavelmente devido ao fato do cilindro central no dispositivo induzir a falha naquela região. Esta maior uniformidade da falha pode ser atribuída em parte à degradação da ligação fibra-matriz, podendo haver *pull-out* de fibra e a superfície das fibras macias, sendo indicativo de pobre resistência à adesão superficial devido ao aumento de degradação no nível do bulk da resina e da interface [Helbling et al., 2006]. Levando-se em consideração a possibilidade de ter havido perda de adesão no compósito devido ao carregamento combinado (flexão/higrotérmico), pode-se esperar uma leve queda do coeficiente de Poisson (Tabela 17).

Tal como Karbhari et al. [2007], foi observada uma leve queda em módulo independente da técnica utilizada para medir (sonelastic (Figura 54a) ou extensômetro (Figura 54b)) quando comparado a resistência à tração, sendo estes valores similares ao envelhecimento higrotérmico a 80°C .

Tabela 16 - Tipo de falha em tração dos compósitos sem e com carregamento combinado.

CPs	0°				90°			
	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias
1	XGM	LGM	LGM	LAT	LWT	LWT	LGM	LGM
2	XUM	LGM	LGM	LAT	LAT	LIT	LGM	LGM
3	DWT	LGM	LGM	LGM	LAT	LGM	LAT	LGM
4	DUT	LGM	LGM	LGM	LAT	LAT	LGM	LGM
5	AUT	LGM	LAT	LAT	LUT	LGM	LGM	LGM
6	DGM	LAB	LGM	LWT	LGM	LGM	LAT	-
7	XGM	LAB	LAT	LAT	LGM	LGM	LGM	-

Tabela 17 - Coeficiente de Poisson dos compósitos submetidos ao carregamento combinado.

	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias
ν_{12}	$0,25 \pm 0,02^a$	$0,16 \pm 0,04^b$	$0,17 \pm 0,03^b$	$0,14 \pm 0,03^b$
ν_{21}^*	0,09	0,03	0,04	0,03

*Calculado a partir da Equação 5

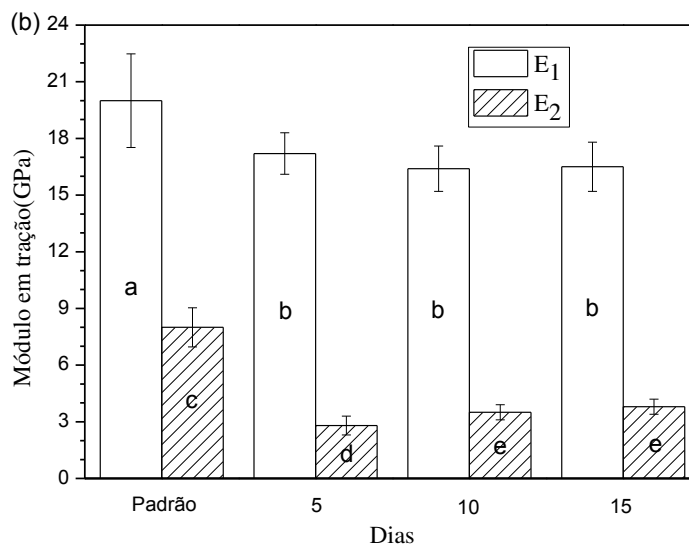
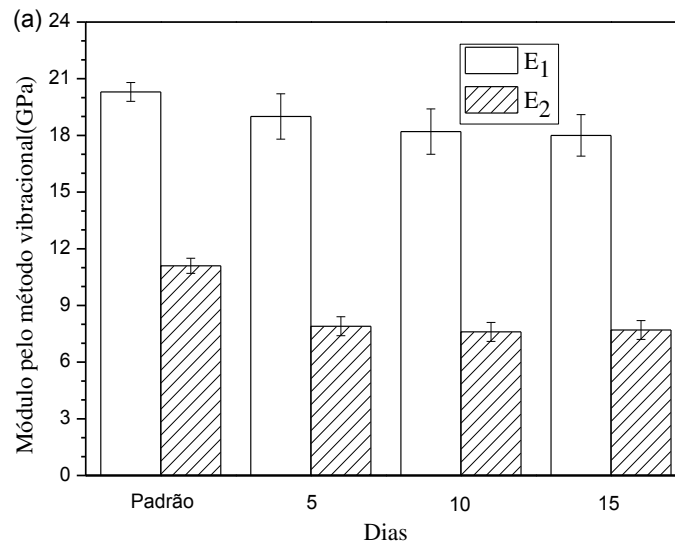


Figura 54 - Módulo em tração dos compostos submetidos ao carregamento combinado a partir do método vibracional (a) e do ensaio de tração (b).

Na resistência à compressão (Figura 55), tal qual a resistência à tração, a presença de microtrincas e perda de adesão fibra matriz oriundas do carregamento combinado afetou fortemente a resistência do compósito envelhecido quando comparado ao padrão. A Tabela 18 apresenta os tipos de falhas encontrados. O aumento do volume livre no compósito [Xian et al, 2012] devido às tensões em tração no carregamento combinado pode ter permitido um aumento da umidade no interior do compósito, o que resultou numa maior queda da resistência à compressão (Figura 55) quando comparado ao compósito sujeito

ao carregamento higrotérmico (Figura 42) devido à maior perda de adesão fibra/matriz e delaminação.

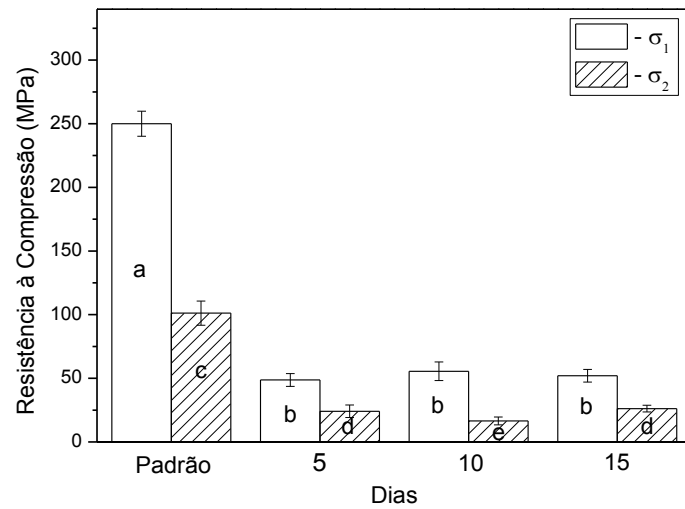


Figura 55 - Resistência à compressão dos compósitos submetidos ao carregamento combinado.

Tabela 18 - Tipo de falha em compressão observada nas amostras padrão e submetidas ao carregamento combinado.

CPs	0°				90°			
	Padrão	5 dias	10 dias	15 Dias	Padrão	5 dias	10 dias	15 dias
1	HGV	HGM	HGM	HGM	HGB	HAT	HAT	HGM
2	HGB	HAT	HGM	HGB	BGM	BMG	BMG	HAT
3	HGV	HGB	HGB	HGM	HAT	HAT	BGM	HAT
4	HAT	HGM	HAT	HAT	HAT	HGM	HAT	HGB
5	BGM	HGB	HGB	HGM	BGM	HAT	HGB	HGM

*Nomenclatura:

Primeira letra: H: Through-thickness, B: Brooming, E: Euler buckling, M: Multi-mode;

Segunda letra: G: Gage, A: At grip/tab;

Terceira letra: V: Various, B: Bottom, T: Top, M: Middle

5.2.4. Comparação entre os tipos de Envelhecimento

Um dos principais objetivos deste trabalho foi verificar a importância ou não de estudar o envelhecimento combinado, visto que o mesmo geralmente envolve um custo maior, pois depende do tamanho da estrutura a ser analisada, da possibilidade de simular um envelhecimento acelerado de uma estrutura, de máquinas para realizar os ensaios compatíveis com o tamanho, geometria e resistência do compósito a ser analisado, entre outros. Neste capítulo será realizada uma comparação entre o compósito padrão, com envelhecimento higrotérmico (80 °C), só carregado mecanicamente e com o carregamento combinado no período de 15 dias, das propriedades de resistência à compressão, short-beam e à tração, foram selecionadas estas propriedades porque como foi observado nas seções 5.2.1., 5.2.2., e 5.2.3., foram as mais sensíveis a este estudo.

Uma comparação em termos percentuais da perda de resistência à tração média (Figura 56) tanto para amostra orientada a 0° quanto para amostra orientada a 90°, se adicionarmos a perda de resistência com o carregamento mecânico à perda de resistência com o envelhecimento higrotérmico obter-se-á um resultado diferente do envelhecimento combinado para amostra de 90°; no entanto para amostra de 0° foram similares. Para 90° teremos uma diferença de 40%, sendo o valor maior obtido com uma redução de 63% no envelhecimento combinado.

Ao realizar uma comparação em termos percentuais da perda de resistência à compressão média (Figura 57) tanto para amostra orientada a 0° quanto para amostra orientada a 90°, se adicionarmos a perda de resistência com o carregamento mecânico à perda de resistência com o envelhecimento higrotérmico obter-se-á um resultado diferente do envelhecimento combinado somente para amostra orientada a 90°. Para 90° teremos uma diferença de 50%, sendo a perda no carregamento combinado superior e com valor igual a 74% em relação ao compósito padrão. Ao comparar em termos percentuais da mudança de resistência short-beam média (Figura 58) tanto para amostra orientada a 0° quanto para amostra orientada a 90°, se adicionarmos a variação percentual da resistência com

o carregamento mecânico a variação percentual da resistência com o envelhecimento higrotérmico obter-se-á um resultado diferente do envelhecimento combinado para amostra a 0° (43% a mais no carregamento combinado) e 90° (29% a mais no carregamento combinado).

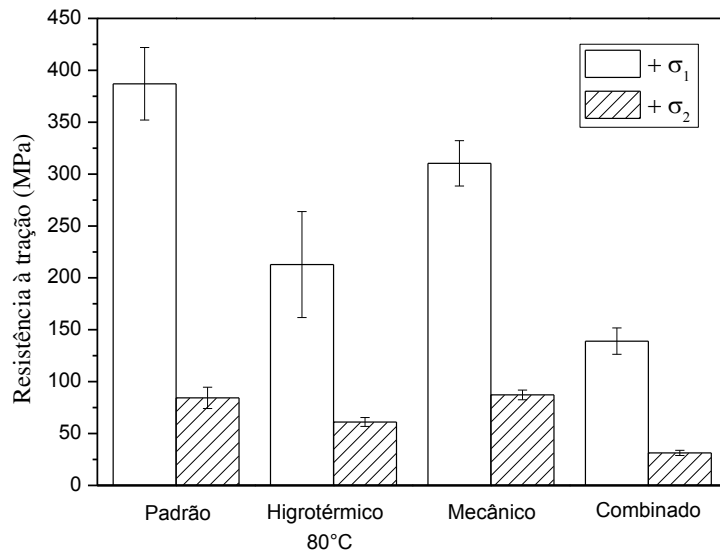


Figura 56 - Resistência à tração do compósito padrão e dos diferentes tipos de envelhecimento em um período de 15 dias.

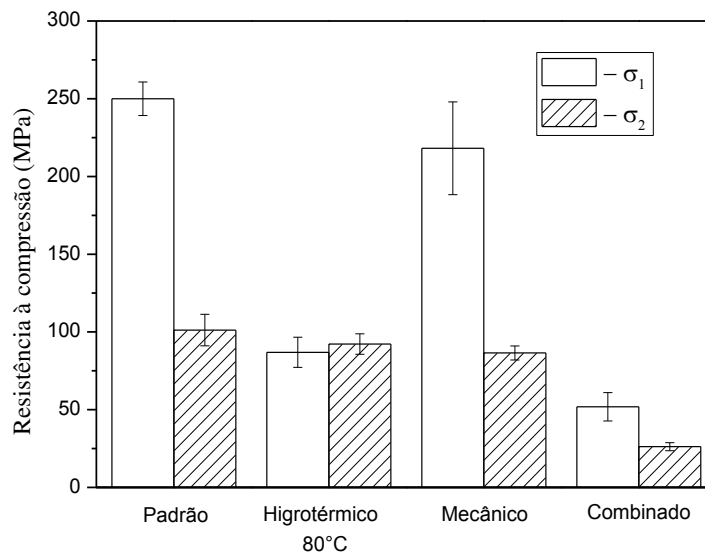


Figura 57 - Resistência à compressão do compósito padrão e dos diferentes tipos de envelhecimento em um período de 15 dias.

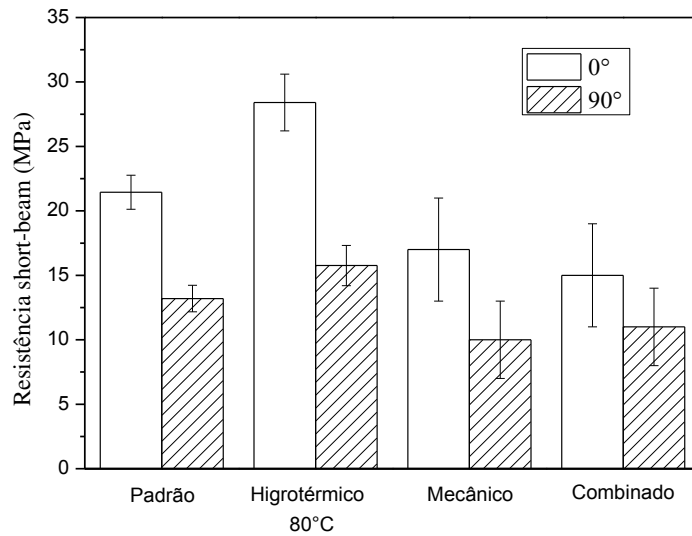


Figura 58 - Resistência short-beam do compósito padrão e dos diferentes tipos de envelhecimento em um período de 15 dias.

Após esta comparação entre os envelhecimentos isolados e o envelhecimento combinado, fica evidente que não se deve desconsiderar um tipo de envelhecimento por causa de custo ou dificuldade de ensaiar o produto posteriormente, visto que na maioria das vezes a diferença foi superior a 10% neste trabalho. Se na elaboração de um projeto decidi-se por estudar o comportamento de um produto sem considerar todos os fatores externos que o mesmo estará sujeito no futuro, ou iremos negligenciar em termos de segurança ou iremos superdimensionar um compósito estrutural, contudo ambos podem tornar o produto mais caro.

6. CONCLUSÕES

No ensaio de absorção de água, só foi encontrado um período de saturação para amostra imersa na temperatura de 80 °C.

Através da resistência short-beam ficou evidenciado que em 50 °C existe degradação física e que para 80 °C pode haver degradação química.

Para o envelhecimento higrotérmico as propriedades de cisalhamento no plano e compressão apresentaram maior sensibilidade ao envelhecimento acelerado independente da temperatura/tempo utilizados.

No ensaio de tração, a resistência foi muito mais afetada que o módulo elástico pela degradação higrotérmica (água a 50 °C e 80 °C) e o envelhecimento combinado, o que leva a concluir que a perda da adesão interfacial fibra/matriz foi mais evidente que a degradação da matriz.

Diferentemente do ensaio em tração, na análise dinâmico-mecânica das amostras submetidas ao envelhecimento higrotérmico ficou bem clara a mudança nos módulos de armazenamento e perda o que pode ser devido ao menor tempo de relaxação da matriz polimérica.

Ao comparar os resultados obtidos no módulo de cisalhamento para as amostras sujeitas ao envelhecimento higrotérmico na temperatura de 50 °C com as de 80 °C vê-se que nesta última houve uma queda abrupta ao final dos 15 dias, o que pode evidenciar a maior plastificação do material. Em contrapartida, ao introduzir o carregamento mecânico em flexão houve um aumento do módulo comparado ao compósito padrão, assim acredita-se que a alteração do volume livre nas regiões trativas e compressivas do compósito, tenha aumentado o módulo em cisalhamento.

Em relação ao carregamento mecânico, na ausência da água na temperatura ambiente, na maioria das propriedades houve uma redução em relação ao compósito padrão, todavia esta redução foi mais amena quando comparada aos compósitos sujeitos ao envelhecimento higrotérmico a 80 °C, exceto na resistência short-beam que o compósito submetido ao envelhecimento higrotérmico a 80 °C resultou em uma maior resistência provavelmente devido à segunda reticulação da matriz.

Os valores encontrados para o envelhecimento combinado são diferentes dos valores encontrados quando se sobrepõem os envelhecimentos isolados nas propriedades estudadas.

Para a metodologia utilizada neste trabalho pode-se concluir que para algumas propriedades não se pode substituir o estudo dos meios de deterioração do compósito simultaneamente pelo estudo individual. Portanto, independente da estrutura, o ideal é estudar o comportamento do material como se estivesse na situação de uso final.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo similar a este, mas com um período maior de análise.
- Estudar outros tipos de envelhecimento combinado, com diferentes carregamentos mecânicos.
- Desenvolvimento de um modelo matemático para o estudo de envelhecimento combinado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABMACO. **Materiais, Processos, Aplicações, Desempenho e Tendências:** Abmaco, Associação Brasileira de Materiais Compósitos (ABMACO), Compósitos 1, 2008.

ABRAHAM, D.; MATTHEWS, S.; MCILHAGGER, R. **A comparison of physical properties of glass fibre epoxy composites produced by wet lay-up with autoclave consolidation and resin transfer moulding.** Composites Part A, vol.29a, nº7, p. 795-801 (1998).

AKIL, H.M.; OMAR, M.F.; MAZUKI, A.A.M.; SAFIEE, S.; ISHAK, Z.A.M.; BAKAR, A.A. **Kenaf fiber reinforced composites: A review.** Materials and Design, vol. 32, p. 4107–4121 (2011).

APICELLA, A.; MIGLIARESI, C.; NICODEMO, L.; NICOLAIS, L.; IACCARINO, L.; ROCCOTELLI, S. **Water sorption and mechanical properties of a glass-reinforced polyester resin.** Composites, vol. 13, nº4, p.406-410 (1982).

APICELLA, A.; MIGLIARESI, C.; NICOLAIS, L.; IACCARINO, L.; ROCCO, S.; TEL, L. I. **The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure.** Composites, vol. 14, nº4, p.387-392 (1983).

ATCP. **Manual de Instalação e Operação Suporte ajustável para barras e cilindros modelo SA-BC.** ATCP Engenharia Física (2014), acessado www.atcp.com.br.

AWAJA, F.; ARHATARI, B.; WIESAUER, K.; LEISS E.; STIFTER, D. **An investigation of the accelerated thermal degradation of different epoxy resin composites using X-ray microcomputed tomography and optical coherence tomography.** Polymer Degradation and Stability, vol. 94,p.1814–1824(2009).

BARJASTEH, E.; NUTT, S.R. **Moisture absorption of unidirectional hybrid composites.** Composites: Part A, vol. 43, p.158-164 (2012).

BOTELHO, E.C.; COSTA, M.L.; PARDINI, L.C.; REZENDE, M.C. **Processing and hygrothermal effects on viscoelastic behavior of glass fiber/epoxy composites.** Journal of Materials Science, vol.40, p.3615-3623 (2005).

BOTELHO, E.C.; PARDINI, L.C.; REZENDE, M.C. **Hygrothermal effects on the shear properties of carbon fiber/epoxy composites.** Journal of Materials Science, vol. 41, p.7111–7118 (2006).

BRINSON, L. C.; GATES, T. S. **Effects of Physical Aging on Long Term Creep of Polymers and Polymer Matrix Composites.** J. International Journal Solids Structures, vol. 32, p. 827-846 (1995).

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros : Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2ª ed. São Paulo: Artlieber, 2006.

CELINA, M. C. **Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction.** Polymer Degradation and Stability, vol. 98, nº12, p. 2419-2429 (2013).

COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A. **Informativo Técnico-Científico ITC-ME/ATCP Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização.** ITC03-ATCP (2010).

CUNHA, J.A.P.; COSTA, M.L.; REZENDE, M.C. **Influência de diferentes condições higrotérmicas na resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi modificada.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 3, p. 193-201(2006).

DANIEL, I.M.; ISHAI, O. **Engineering Mechanics of Composite Materials.** 1ª ed. New York: Oxford University Press, 1994.

DE PAOLI, M-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** 1ª ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2009.

DEWIMILLE, B.; BUNSELL, A.R. **Accelerated ageing of a glass fibre-reinforced epoxy resin in water.** Journal Composites, vol. 14(1), p. 35-40 (1983).

DIBENEDETTO, A.T. **Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review.** Materials Science and Engineering A, vol.302, p. 74-82 (2001).

DIVÓS, F.; TANAKA, T. **Effects of creep on modulus of elasticity determination of wood.** Journal of Vibration and Acoustics, vol. 122, p. 89-92 (1997).

FELIPE, R.C.T.S. **Envelhecimento ambiental acelerado em prf a base de tecidos híbridos kevlar/vidro: propriedades e instabilidade estrutural.** Defesa: 9/2012. 189 páginas. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – RN.

FOULC, M.P.; BERGERET, A.; FERRY, L.; IENNY, P.; CRESPIY, A. **Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites.** Polymer Degradation and Stability, vol.89, p.461-470 (2005).

GU, H. **Degradation of glass fibre/polyester composites after ultraviolet radiation.** *Materials and Design*, vol. 29, n^o7, p.1476-1479 (2008).

HEINRICH, C.; ALDRIDG, M.; WINEMAN, A.S.; KIE, J.; WAAS, A.M.; SHAHWAN, K.W. **The role of curing stresses in subsequent response, damage and failure of textile polymer composites.** *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol.61, n^o5, p.1241-1264 (2013).

HELBLING, C.; ABANILLA, M.; LEE, L.; KARBHARI, V.M. **Issues of variability and durability under synergistic exposure conditions related to advanced polymer composites in the civil infrastructure.** *Composites: Part A*, vol. 37, p. 1102–1110 (2006).

HIBBELER, R.C. **Resistência dos Materiais.** 7^a ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.

HYER, M.W. **Stress Analysis of Fiber-Reinforced Composite Materials.** 1^a ed. Lancaster, Pennsylvania: DEStech Publications, 2009.

JIN, F-L.; LI, X.; PARK, S-J. **Synthesis and application of epoxy resins: A review.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, p. 1–11 (2015).

JULIEN, M.; BUNSELL, A.; CASTAING, P.; RENARD, J. **Characterisation and modelling of aging of composites.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, n^o2, p. 428–438 (2008).

KAFODYA, I.; XIAN, G.; LI, H. **Durability study of pultruded CFRP plates immersed in water and seawater under sustained bending: Water uptake and effects on the mechanical properties.** *Composites: Part B*, vol. 70, p. 138–148 (2015).

KALIDASS, R.; BALAJI, S. **Tensile test for environmental effect on glass fiber composite materials.** *The International Journal of Engineering And Science (IJES)*, vol. 3(1), p. 23-27 (2014).

KARBHARI, V.M.; STACHOWSKI, C.; WU, L. **Durability of pultruded e-glass/vinylester under combined hygrothermal exposure and sustained bending.** *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 19, p. 665-673 (2007).

KAW, A. K. **Mechanics of Composite Materials.** 2^a ed. USA: CRC Press, 2006.

KHAN, L.A.; NESBITT, A.; DAY, R.J. **Hygrothermal degradation of 977-2A carbon/epoxy composite laminates cured in autoclave and Quickstep.** *Composites: Part A*, vol. 41, n^o8, p. 942-953 (2010).

LEE, G.-W.; LEE, N.-J.; JANG, J.; LEE, K.-J.; NAM, J.-D. **Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites**. Composites Science and Technology, vol. 62, n^o1, p.9-16 (2002).

LIN, Y.C. **Investigation of the Moisture-Desorption Characteristics of Epoxy Resin**. Journal of Polymer Research, vol. 13, p. 369-374 (2006).

MAHMOOD, A.; WANG, X.; ZHOU, C. **Generic stiffness model for 3D woven orthogonal hybrid composites**. Aerospace Science and Technology, vol. 31, p. 42-52 (2013).

MARTIN, R. **Ageing of composites**. 1^a ed. USA: CRC Press, 2008.

MIRACLE, D.B.; DONALDSON, S.L. **ASM Handbook – Volume 21 Composites**. 1^a ed. USA: ASM International, 2001.

MENEZES, A.; GOMES, M.G.; FLORES-COLEN, I. **In-situ assessment of physical performance and degradation analysis of rendering walls**. Construction and Building Materials, vol. 75, p. 283-292 (2015).

MOUZAKIS, D.E.; ZOGA, H.; GALIOTIS, C. **Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs)**. Composites Part B Engineering, vol. 39, n^o3, p. 467-475 (2008).

NAKAI, A.; IKEGAKI, S.; HAMADA, H.; TAKEDA, N. **Degradation of braided composites in hot water**. Composites Science and Technology, vol. 60, p. 325-331 (2000).

NAVARRO, R.F. **Aspectos da Degradação de Polímeros**. 2^a ed. Paraíba: Editora da Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

NEUMANN, S.; MAROM, G. **Free-volume dependent moisture diffusion under stress in composite materials**. Journal of Materials Science, vol. 21, p. 26-30 (1986).

OKOLI, O.I.; SMITH, G.F. **The effect of strain rate and fiber content on the Poisson's ratio of glass/epoxy composites**. Composite Structures, vol.48, p.157-161 (2000).

PAILLOUS, A.; PAILLER, C. **Degradation of multiply polymer-matrix composites induced by space environment**. Composites, vol.25, n^o4, p.287-295 (1994).

PARDINI, L.C.; PERES, R.J.C. **Tecnologia de Fabricação de Pré-Impregnados para Compósitos Estruturais Utilizados na Indústria Aeronáutica**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Abril/Junho, p. 32-42 (1996)

PARDINI, L.C. **Preformas para Compósitos Estruturais**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 10, nº2, p. 100-109 (2000).

PERKIN ELMER. **Characterization of electronic materials using thermal analysis**. Disponível em: http://www.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/APP_009909_01_Characterization_of_Electronic_Materials_Using_Thermal_Analysis.pdf. Acesso em: 2 de março de 2017.

POTTER, R. T.; PURSLOW, D. **The environmental degradation of notched CFRP in compression**. Composites, vol. 14, p. 206-225, nº3 (1983).

RAY, B.C. **Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites**. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 298, nº1, p.111-117 (2006).

RAY, B.C.; RATHORE, D. **Durability and integrity studies of environmentally conditioned interfaces in fibrous polymeric composites: Critical concepts and comments**. Advances in Colloid and Interface Science, vol. 209, p. 68-83 (2014).

RIEGEL, I.C.; FREITAS, L.L.; SAMIOS, D. **Envelhecimento físico de sistemas DGEBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA)**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jul/Set (1999).

RIOS, A.S. **Estudo do envelhecimento acelerado de materiais compósitos revestidos com poliuretano aplicado em aerogeradores**. Defesa: 05/2012. 164 páginas. Dissertação (Mestrado) – Departamento de engenharia metalurgica e de materiais, Universidade Federal do Ceará – CE.

RODRIGUES, L.P.S. **Efeitos do envelhecimento ambiental acelerado em compósitos poliméricos**. Defesa: 12/2007. 127 páginas. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – RN.

SAWPAN, M.A.; HOLDSWORTH, P.G.; RENSHAW P. **Glass transitions of hygrothermal aged pultruded glass fibre reinforced polymer rebar by dynamic mechanical thermal analysis**. Materials and Design, vol. 42, p. 272-278 (2012).

SHAH, A.A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. **Biological degradation of plastics: A comprehensive review**. Biotechnology Advances, vol. 26, p. 246 – 265 (2008).

SHOKRIEH, M.M.;BAYAT,A. **Effects of ultraviolet radiation on mechanical properties of glass/polyester composites.** Journal of Composite Materials,vol. 41, N° 20, p.2443-2455(2007).

SOEIRA, L. E. **Projeto e elaboração de um dispositivo para remodelagem de fibras como subsistema do processo de enrolamento filamentar.** Defesa: 24/07/2009. 86 páginas. Dissertação (Mestrado) – Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – SP.

SURATHI, P.; KARBHARI, V.M. **Hygrothermal effects on durability and moisture kinetics of fiber-reinforced polymer composites.** 6/2006.294 pages. Interim Report. Department of Structural Engineering, University of California – CA.

TARRÍO-SAAVEDRA, J.; NAYA, S.; FRANCISCO-FERNÁNDEZ, M.; ARTIAGA, R.; LOPEZ-BECEIRO, J. **Application of functional ANOVA to the study of thermal stability of micro–nano silica epoxy composites.**Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 105 (1), p. 114–124(2011).

TEÓFILO, E.T.; SILVA, E.S.; SILVA, S.M.L.; RABELLO, M.S. **Falha por stress cracking em híbridos PET/argila.** Polímeros, vol. 24, n° 6, p. 694-702(2014).

TSOTSIS, T.K.; KELLER, S.; LEE, K.; BARDIS, J.; BISH, J.**Aging of polymeric composite specimens for 5000 hours at elevated pressure and temperature.** Composites Science and Technology, vol. 61, p. 75-86 (2001).

UPADHYAY, P.C.; PRUCZ, J.**Parametric Damage Modelling of Composites Due to Moisture Absorption.** Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol. 2, p. 198-210 (2002).

VAUTHIER, E.; ABRY, J. C.; BAILLIEZB, T.; CHATEAUMINOIS, A. **Interactions between hygrothermal ageing and fatigue damage in unidirectional glass/epoxy composites.** Composites Science and Technology, vol. 58, p. 687-692, 1998.

VAZQUEZ, A.; AMBRUSTOLO, M.; MOSCHIAR, S.M.; REBOREDO, M.M.; GERARD, J.F.**Interphase modification in unidirectional glass-fiber epoxy composites.** Composites Science and Technology, vol. 58 (3-4), p. 549-558 (1998).

VENTURA, A. M. F. M.**Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas.**Ciência & Tecnologia dos Materiais, Vol. 21, n° 3/4, p. 10-19 (2009).

VIVAS, V. **Influência da degradação ambiental no comportamento mecânico e balístico de compósitos produzidos com fibra de polietileno de ultra alto peso molecular.** Defesa: 16/12/2013. 216 páginas. Dissertação (Mestrado) - Instituto Militar de Engenharia – RJ.

WALKER, P. M. B. **Chambers Materials Science and Technology Dictionary.** 3^a ed.: Chambers Harrap Publishers, 1993.

WANG, M.; XU, X.; JI, J.; YANG, Y.; SHEN, J.; YE, M. **The hygrothermal aging process and mechanism of the novolac epoxy resin.** Composites Part B, vol. 107, p.1-8 (2016).

WHITE, J.R. **Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect.** Comptes Rendus Chimie, vol. 9, n^o 11/12, p.1396-1408 (2006).

WOLFRUM, J.; EIBL, S.; LIETCH, L. **Rapid evaluation of long-term thermal degradation of carbon fibre epoxy composites.** Composites Science and Technology, vol. 69, n^o3/4, p.523-530 (2009).

XIAN, G.; LI, H.; SU, X. **Effects of immersion and sustained bending on water absorption and thermomechanical properties of ultraviolet cured glass fiber-reinforced acrylate polymer composites.** Journal of Composite Materials, vol. 47, n^o18, p.2275-2285 (2012).

YOUSSEF, G.; FRE´OUR, S.; JACQUEMIN, F. **Stress-dependent Moisture Diffusion in Composite Materials.** Journal of Composite Materials, vol. 43 (15), p. 1621-1637 (2009).

YUN, Z.; XIAOQUAN, C.; BAIG, Y. **Effect of Stitching on Plain and Open-hole Strength of CFRP Laminates.** Chinese Journal of Aeronautics, vol. 25, p. 473-484 (2012).

ZHOU, J.; LUCAS, J. P. **Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy.** Polymer, vol. 40, p. 5505–5512 (1999).

APÊNDICES

APÊNDICE A - Imagem Ilustrativa do Dispositivo Mecânico

