



Universidade Federal de Sergipe
Pró-reitoria de Pós-graduação e Pesquisa



Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Ana Angélica dos Santos Faro

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
COMPÓSITOS HÍBRIDOS À BASE DE RESINA EPÓXI/FIBRA VISANDO À
PRODUÇÃO DE JUNTAS POR ENROLAMENTO FILAMENTAR

São Cristóvão
Sergipe – Brasil
Março de 2012

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
COMPÓSITOS HÍBRIDOS A BASE DE RESINA EPÓXI/FIBRA VISANDO A
PRODUÇÃO DE JUNTAS POR ENROLAMENTO FILAMENTAR.

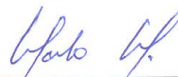
ANA ANGÉLICA DOS SANTOS FARO

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Profª. Ledjane Silva Barreto, Drª.



Prof. Marcelo Massayoshi Ueki, Dr.



Prof. Wilton Walter Batista, Dr.



Profª. Verônica Maria de Araújo Calado, Drª.



Prof. Marcelo Andrade Macedo, Dr.

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

MARÇO/2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

F237p Faro, Ana Angélica dos Santos
Preparação, caracterização e comportamento mecânico de compósitos híbridos à base de resina epóxi/fibra visando à produção de juntas por enrolamento filamentar / Ana Angélica dos Santos Faro ; orientadora Ledjane Silva Barreto. – São Cristóvão, 2012.
86 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2012.

1. Compósitos poliméricos. 2. Resina epóxi. 3. Mecânica dos materiais. 4. Tubos e tubulações. 5. Conexões. 6. Juntas. I. Ledjane Silva Barreto. II. Título.

CDU 678.686

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS
HÍBRIDOS À BASE DE RESINA EPÓXI/FIBRA VISANDO À PRODUÇÃO DE JUNTAS POR
ENROLAMENTO FILAMENTAR

Ana Angélica dos Santos Faro

Março/2012

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ledjane Silva Barreto

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

As junções representam uma descontinuidade na homogeneidade do material que resulta em tensões localizadas, onde frequentemente se inicia a falha, tornando-se inevitável sua introdução em sistemas de tubulação. O uso extensivo de materiais compósitos em sistemas de tubulação ainda é limitado. E isso se deve à necessidade do estudo de materiais considerando as fibras utilizadas e seus arranjos, da resina a ser empregada, do comportamento mecânico dos materiais empregados e das técnicas de processamento, além do desenvolvimento de juntas para conexões das tubulações de compósito e o comportamento da junção até a falha. Este trabalho visa preparar, caracterizar e avaliar o desempenho de compósitos híbridos à base de resina epóxi/fibra utilizando como carga pó de coco e avaliar a viabilidade de produção de juntas por enrolamento filamentar. Foram produzidos corpos de prova poliméricos a partir de dois sistemas à base de epóxi (DGEBA) com diferentes ciclos de cura contendo diferentes porcentagens de carga. Em seguida, foram produzidos compósitos híbridos unidirecionais resina/carga/fibra de vidro “E” e resina/carga/fibra de carbono. A caracterização dos materiais e o efeito da adição da carga foram realizados através de ensaios mecânicos de tração, análises térmicas (calorimetria diferencial de varredura, termogravimetria e análise dinâmico-mecânica), infravermelho com transformada de Fourier, microscopia óptica e eletrônica de varredura. Por fim, foram realizados ensaios hidrostáticos de pressão interna das juntas em conexão de tubos compósitos. A presença da carga nos sistemas epóxi modifica as propriedades mecânicas e viscoelásticas e os modos de falha, porém não afeta o perfil de degradação nem o ciclo de cura das resinas. O compósito híbrido com fibra de carbono e resina de cura ambiente apresentou melhora nas propriedades de tração, em torno de 37,5%, devido à adição de 10% de carga, o que não foi verificado para os demais compósitos. As juntas produzidas com fibra de vidro do “E” e resina epóxi apresentaram desempenho 13% menor, em média, que o tubo padrão, e o modo de falha típico foi o vazamento, variando-se o local da falha.

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF HYBRID
COMPOSITE FOR THE PRODUCTION OF JOINTS BY FILAMENT WINDING

Ana Angélica dos Santos Faro

March/2012

Advisors: Ledjane Silva Barreto

Department: Materials Science and Engineering

Joints represent a discontinuity in the homogeneity of the material that results in localized tensions which often starts failure becoming inevitable introduced in piping systems. The extensive use of composite materials in piping systems is still limited and this is due to the need to study new types of joints for composite pipes connections, and the study of fibers used and their arrangement, the resin to be used, and mechanical behavior of materials and joints to failure. The work aims to prepare, characterize and evaluate the performance of the hybrid composites based on epoxy resin / fiber using coir dust as filler for application in production of joints by filament winding. Specimens were produced from two polymer systems based on epoxy (DGEBA) with different cure cycles containing different percentages of filler. Then, unidirectional hybrid composites were produced: resin/filler/glass "E" fiber and resin/filler/carbon fiber. The characterization of materials and the effect of the addition of filler were carried out using tensile tests, thermal analysis (differential scanning calorimetry, thermogravimetry and dynamic mechanical analysis), Fourier transform infrared, optical microscopy and scanning electron microscopy. Finally, composite joints were produced using the technique of filament winding, and their performance in connection composite tubes tested under hydrostatic pressure. The presence of filler at epoxy resins modifies the viscoelastic and mechanical properties, and failure modes, but does not affect the degradation profile and the cycle of cure. The hybrid composite of carbon fiber and epoxy resin cured at room temperature showed improvement in tensile properties, about 37.5%, for the addition of 10% filler, which is not observed for the other composites. The joints produced with glass "E" fibers and epoxy resin had a performance 13% lower, on average, than the standard tube, and the typical failure mode was leakage varying the failure's location.

Sumário

1. Introdução.....	2
2. Estado da Arte	5
3. Objetivos	13
3.1. Objetivo geral	13
3.2. Objetivos específicos	13
4. Processamento e experimentos.....	14
4.1. Etapa 1: Estudo do sistema polimérico	14
4.1.1. <i>Preparação dos corpos de prova</i>	14
4.1.2. <i>Caracterizações</i>	16
4.2. Etapa 1: Produção e caracterização de compósitos híbridos.....	17
4.2.1. <i>Preparação dos compósitos híbridos</i>	17
4.2.2. <i>Caracterização dos compósitos híbridos</i>	19
4.3. Etapa 2: Preparação e caracterização das juntas.....	20
4.3.1. <i>Preparação das juntas protótipo</i>	21
4.3.2. <i>Caracterização hidrostática das juntas protótipo</i>	23
5. Resultados e discussão.....	24
5.1. Avaliação da influência da adição de carga nas propriedades térmicas e mecânicas de resinas epóxi de cura ambiente e de cura a quente	24
5.1.1. <i>Caracterização do Sistema epóxi de cura ambiente</i>	25
5.1.2. <i>Sistema epóxi de cura a quente</i>	39
5.2 – Produção e caracterização de compósitos híbridos unidirecionais	50
5.2.1 – <i>Produção e caracterização de compósitos híbridos de fibra de vidro “E”</i>	50
5.2.2 – <i>Produção e caracterização de compósitos híbridos de fibra de carbono</i>	56
5.2.3 – <i>Considerações sobre a produção e caracterização dos compósitos</i>	63
5.3 – Etapa 2: Produção de tubos e juntas protótipo pelo processo de enrolamento filamentar e caracterização hidrostática dos sistemas de tubulação	64
6. Conclusões	71
7. TrabalhosFuturos.....	73
Referências Bibliográficas	74
Anexos	81
Apêndice	82

Introdução

CAPÍTULO 1

Muitas tubulações utilizadas em infraestrutura são construídas em aço. Entretanto, grandes quantias de dinheiro são gastas para reduzir a exposição desses materiais a ambientes corrosivos. Nos Estados Unidos o custo direto anual em corrosão no sistema de distribuição de gás gira em torno de 5 bilhões de dólares e o correspondente custo de corrosão para os sistemas de água potável e esgoto em torno de 36 bilhões de dólares por ano [1]. Gastos similares são observados em muitos países que utilizam esses sistemas de tubulação. No Brasil, o maior problema está relacionado com os vazamentos das redes de tubulação ao longo das junções. Esses vazamentos totalizam uma perda de quase 45% da água dos sistemas de distribuição, isso devido ao *déficit* tecnológico na estrutura dos sistemas e aos materiais empregados nas tubulações de água [2].

Um caminho para vencer esses problemas é utilizar um material com boa resistência à corrosão, como polímeros reforçados por fibras em substituição ao uso do aço. Esses materiais representam uma alternativa atrativa para sistemas de tubulação e de transporte de fluidos sujeitos a ambientes internos ou externos severos, podendo ser aplicados em diversos setores da indústria química e de petróleo (*onshore* e *offshore*) e na área civil, aeronáutica e automobilística, já que eles também são mais leves, possuem maior resistência à fadiga, podem ser projetados para melhorar a resposta estrutural e mecânica e são melhores isolantes térmicos.

Porém, o uso extensivo de materiais compósitos em sistemas de tubulação ainda é limitado e isso se deve, em parte, à ausência de soluções satisfatórias para junção de seus subcomponentes e insuficiente conhecimento quanto ao comportamento de falha. As junções representam uma descontinuidade na homogeneidade do material que resulta em tensões localizadas onde frequentemente se inicia a falha, tornando-se inevitável sua introdução em sistemas de tubulação. Muitos fatores controlam a escolha da técnica de junção a ser utilizada e o material empregado em sua confecção, incluindo o material do tubo, a extensão da junta, fatores geométricos e aplicação do sistema de tubulação [3].

As resinas mais utilizadas em aplicações estruturais na indústria são as epoxídicas, as fenólicas e as poliésteres. As resinas epóxi são termorrígidas de alto desempenho, utilizadas como matérias-primas em vários setores industriais, especialmente na produção de compósitos avançados, devido a sua alta resistência à tração, à excelente resistência química e à corrosão, boa estabilidade dimensional, além de boa adesão a vários substratos [4-6]. No entanto, essas resinas tendem a ser frágeis devido à formação de ligações cruzadas durante o processo de cura.

A adição de carga a sistemas poliméricos tem por finalidade aumentar a resistência à fratura sem sacrificar a resistência mecânica. A fragilidade dos sistemas epóxi é comumente melhorada pela adição de diferentes materiais, como borrachas líquidas reativas [7; 8], termoplásticos de engenharia funcionalmente terminados, diluentes dúcteis reativos ou partículas inorgânicas [7; 8], que reagem ou interagem com a matriz epóxi, deixando as cadeias mais flexíveis. Nesse sentido, na escolha de um tenacificante deve-se considerar a natureza química da carga que favoreça uma melhor adesão entre as fases do compósito, por exemplo.

No trabalho de Byung Chul Kim *et. al.* (2008) [9] foi utilizado negro fumo como carga em resina epóxi com o propósito de melhorar a tenacidade à fratura do polímero. Uma melhora em torno de 23% foi alcançada com a adição de 3% de negro fumo. Essa melhora nas propriedades mecânicas se dá devido ao aumento da imobilização da propagação de trincas, por conta dos mecanismos de tenacificação em escala nanométrica, como os efeitos de imobilização e ramificação de trincas, os quais se intensificam com o aumento da quantidade de negro fumo adicionada à matriz.

Ho Sung Kim *et. al.* (2001) [10] estudaram o comportamento de fratura e impacto de compósitos epóxi/microesferas de vidro oca em termos de tenacidade à fratura, fractografia, propriedades de flexão e força de impacto. As frações volumétricas de microesferas dos compósitos variaram de 0 a 65%. A presença de espaço vazio nas esferas ocas não é suficiente para compensar uma possível contribuição do mecanismo de imobilização de trincas. A modificação da superfície de fratura com o aumento da fração de microesferas em comparação com a resina pura é o provável responsável pela redução na tenacidade à fratura dos compósitos com alta fração de microesferas.

Atualmente, um aspecto relevante na produção de materiais está relacionado à busca de sistemas alternativos que incorporem em sua concepção variáveis ambientais. Dessa forma, na concepção de projetos de materiais torna-se crescente o interesse no uso de fontes renováveis e aproveitamento de resíduos industriais. Esses sistemas alternativos constituem-se em uma motivação para avaliar o uso do resíduo orgânico proveniente das indústrias de beneficiamento da fibra do coco, denominado pó de coco, que apresenta cerca de 60-70% da matéria-prima original, podendo, portanto, ser classificado como um subproduto do setor. O subproduto possui potencial como agente tenacificante, pois é constituído em grande parte por cadeias celulósicas que possuem grupos hidroxila disponíveis capazes de interagir com os grupos presentes na cadeia polimérica.

As considerações anteriores mostram demandas e necessidades de estudos de materiais, inclusive buscando materiais alternativos, que necessariamente implicam a necessidade de avaliar a técnica de processamento visando à confecção das juntas.

Atualmente, a técnica utilizada para conexão de tubulações de compósito é a técnica de laminação manual. Contudo, essa técnica apresenta inconvenientes, como falta de reprodutibilidade e longos tempos de instalação [11].

A técnica de enrolamento filamentar é uma técnica de laminação segundo a qual fibras de reforço contínuas, impregnadas com resina, são posicionadas de maneira precisa e com a orientação necessária para compor uma forma oca no arranjo necessário para construção da estrutura planejada. A utilização dessa técnica na produção de juntas de compósito fornece exatidão geométrica elevada, qualidade de produto constante e frações de volumétrica de fibras relativamente elevadas, sendo sua principal vantagem a habilidade de fabricar compósitos com alta razão resistência-peso [12-13].

O presente estudo tem por finalidade caracterizar e avaliar o desempenho de compósitos híbridos à base de resina epóxi-fibra, utilizando como carga micropartículas de pó de coco e visando a sua aplicação na produção de juntas, utilizando o processo de enrolamento filamentar

Estado da Arte

CAPÍTULO 2

As resinas mais utilizadas em aplicações estruturais na indústria são as epoxídicas, as fenólicas e os poliésteres. Porém, devido a seu baixo custo, fácil processabilidade, boas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas, boa resistência química e estabilidade dimensional, a resina epóxi é a mais solicitada em vários setores industriais. Elas são aplicadas na indústria eletroeletrônica, de embalagem, construção civil e transporte, e, especialmente, utilizadas em recobrimentos protetivos, adesivos, equipamentos para a indústria química, compósitos estruturais, laminados elétricos e encapsulados eletrônicos [14-17].

Dentre outras vantagens da resina epóxi, quando comparadas com outras resinas, esta a não formação de subprodutos ou voláteis durante a reação de cura, por isso a contração é baixa; podem ser curadas em uma larga faixa de temperaturas e o grau de ligações cruzadas pode ser controlado. Dependendo da estrutura química dos agentes de cura (endurecedores) e das condições de cura, as propriedades da resina epóxi curada são versáteis, incluindo excelente resistência química e ao calor, alta resistência adesiva, baixa contração, boa resistência ao impacto, dureza, alto isolamento elétrico [18].

Os sistemas epóxi são classificados, geralmente, pela sua temperatura de cura, isto é, sistemas de baixa temperatura e de alta temperatura. Sistemas epóxi que requerem temperaturas de cura superiores a 120°C pertencem ao grupo de sistemas de alta temperatura e envolvem endurecedores como aminas cicloalifáticas ou aromáticas, polifenóis, isocianatos e anidridos carboxílicos. Por outro lado, sistemas epóxi que curam a temperatura ambiente ou em temperaturas inferiores a 120°C são ditas de baixa temperatura e utilizam tipicamente endurecedores à base de aminas alifáticas secundárias e primárias, poliaminoamidas ou tióis [19-20]. O tipo do endurecedor utilizado determina o tipo de reação de cura que ocorre, influencia a cinética da cura, o ciclo de processamento (viscosidade em função do tempo) e o ponto de gel, que irão afetar as propriedades do material após a cura.

Os sistemas epóxi, depois de curados, apresentam um inconveniente: sua fragilidade, que acarreta em pobre tenacidade a fratura, pobre resistência à propagação de trincas e baixa resistência ao impacto. Essa fragilidade inerente tem limitado sua aplicação em campos que requerem alto impacto e resistência à fratura, como plásticos reforçados, matriz para compósitos e recobrimentos. Tal fragilidade está associada a sua estrutura com alto grau de ligações cruzadas, que absorvem quantidades de energia insignificantes durante o processo de fratura, o que pode ser resolvido pela redução da densidade de ligações cruzadas na rede epóxi ou pela modificação das resinas disponíveis comercialmente pela adição de componentes secundários. Esta é a razão pela qual a tenacificação de resinas epóxi é extensivamente estudada [21].

Uma variedade de agentes tenacificantes é utilizada para modificar resinas epóxi, pois eles fornecem tenacidade à fratura aos sistemas. Geralmente, os modificadores são classificados em quatro tipos: borrachas líquidas reativas, termoplásticos de engenharia funcionalmente terminados, diluentes dúcteis reativos e partículas inorgânicas, como carga de vidro, alumina triidratada e sílica [21-22].

A adição de tenacificadores à matriz polimérica para produção de compósitos tem sido estudada. No estudo de Shafi-Ullah et. al. (2009) [23] para a adição de diferentes porcentagens (1-5% em peso) de argila do tipo montmorilonita foi adicionada a resina epóxi à base de DGEBA para produção de laminados compósitos unidirecionais de fibra de carbono. Para os testes de tração quase-estáticos, um efeito potenciador foi observado para a adição dos diferentes teores de argila com aumentos de tenacidade à fratura quase-estática em torno de 23% para o compósito com 5% de argila comparado com o compósito puro. Contudo, para a tenacidade à fratura por impacto valores de incorporação de argila acima de 3% apresentam um efeito negativo. Parece que a tenacidade a fratura quase-estática é menos sensível à aglomeração de argila do que a tenacidade à fratura por impacto.

Sohel Rana et. al. (2011) [24] estudaram o efeito de nanofibras de carbono (CNF) dispersas em matriz epóxi (0%, 0,1%, 0,5% e 1% em peso) no reforço de laminados de fibra de carbono. Foi observado que as propriedades de tração são melhoradas significativamente com a incorporação de CNF até 0,5%. Em comparação com o laminado carbono/epóxi puro, o módulo de elasticidade e a resistência à tração

aumentaram 37% e 18%, respectivamente, para uma dispersão de 0,5% de CNF. A melhora nas propriedades mecânicas é atribuída às propriedades melhoradas da matriz, e a uma interface muito forte entre as fibras de carbono e a matriz epóxi, a exemplo do compósito com três fases.

A influência de alguns parâmetros como densidade de ligações cruzadas, compatibilidade entre o modificador e a matriz epóxi e o tamanho da partícula e distribuição dos modificadores na matriz são importantes para a eficácia da tenacificação, e afetam as propriedades térmicas e mecânicas finais das resinas epóxi [18; 25-26]. No entanto, a adição desses diferentes modificadores afeta o desempenho mecânico, químico e/ou físico dessas resinas, incentivando a busca por diferentes materiais para essa finalidade.

As propriedades mecânicas de polímeros contendo cargas particuladas são altamente dependentes do tamanho da partícula, da interface partícula-matriz e da quantidade de partículas. Propriedades como módulo de elasticidade podem ser imediatamente melhoradas pela adição de micro e nanopartículas, especialmente se as partículas possuem maior rigidez que a matriz polimérica. Entretanto, a resistência à fratura é fortemente dependente da transferência de tensão entre as partículas e a matriz. Para partículas bem aderidas, a tensão aplicada pode ser efetivamente transferida das partículas para a matriz, o que melhora a resistência; porém a fraca adesão leva à redução da resistência [27].

O inconveniente das resinas termorrígidas é a sua pobre resistência à propagação de trincas. A adição de partículas inorgânicas tem se mostrado efetiva na tenacificação desses polímeros, mas a tenacidade não é tão aumentada como quando ao polímero são adicionadas partículas de borracha. Comparadas com as partículas de borracha, as partículas inorgânicas agem melhor no aumento do módulo de elasticidade e da dureza [27].

No trabalho de Bugnicourt *et al.* (2007) [28] foi estudada a influência da adição de duas sílicas pirogênicas com tamanho submicro a dois sistemas epóxi (com temperatura de transição vítrea alta e outro com temperatura de transição vítrea baixa) nas propriedades mecânicas. Esses pesquisadores observaram que após a adição de sílica pirogênica todas as propriedades mecânicas são melhoradas quando comparadas com a matriz pura. Entretanto, os melhoramentos nas propriedades são

maiores para o sistema com temperatura de transição vítrea baixa do que para o de transição vítrea alta. A adesão da carga ao sistema polimérico é o fator mais importante, sendo possível, dessa forma, aumentar a rigidez, e simultaneamente, a tenacidade, ao contrário da tendência tradicional da adição de partículas em tamanho micro a sistemas poliméricos. Porém, a adição desses diferentes modificadores afeta o desempenho mecânico, químico e/ou físico dessas resinas, incentivando a busca por diferentes materiais para essa finalidade.

Kamel (2007) [29], em sua revisão, aborda aspectos acadêmicos e industriais da preparação, caracterização, propriedades dos materiais e processamento de polímero/celulose ou nanocompósitos celulose/celulose. Isto por que materiais celulósicos têm grande potencial, como nanomateriais, pois eles são abundantes, renováveis e possuem uma estrutura nanofibrilar. Uma aplicação sugerida seria a utilização de *whiskers* de celulose como agentes de reforço mecânico de polímeros eletrolíticos para aplicações em baterias de lítio, porém a quantidade de carga adicionada deve ser inferior a 10%, pois quantidades superiores decrescem significativamente a condutividade iônica.

Atualmente, um aspecto relevante na produção de materiais está relacionado à busca de sistemas alternativos que incorporem em sua concepção variáveis ambientais. E assim é crescente o interesse no uso de fontes renováveis e/ou o aproveitamento de resíduos industriais na concepção dos projetos de materiais e produtos. Esses sistemas constituem-se em uma motivação para avaliar o uso do resíduo orgânico proveniente das indústrias de beneficiamento da fibra do coco, denominado pó de coco, que apresenta cerca de 60-70% da matéria-prima original, podendo, pois, ser classificado como um subproduto do setor. Esse subproduto possui potencial no uso como agente tenacificante, pois é constituído em grande parte por cadeias celulósicas que possuem grupos hidroxila disponíveis capazes de interagir com os grupos presentes na cadeia polimérica.

No Brasil, o coqueiro é uma planta de grande importância socioeconômica, especialmente para a indústria de alimentos e óleos, onde existem 290.515 hectares de área plantada, principalmente na região Nordeste, que geram anualmente cerca de 3,84 milhões de toneladas de resíduo (folhas, cascas e cachos) [30-31].

A fibra possui um mercado já bem estabelecido na indústria de carpetes, estofamento de carros, escovas, placas usadas como isolantes térmicos e acústicos, placas de conglomerados, aditivo de gesso na construção civil, cordas, biomantas para contenção de erosão laminar, vasos e placas para cultivo de plantas ornamentais [31].

O pó residual da fibra de coco proveniente do beneficiamento da fibra ainda não tem mercado consolidado e representa uma matéria-prima abundante e renovável, que vem sendo descartada e queimada. Esse pó tem a mesma composição básica da fibra, e seu principal uso é como adubo. A introdução desse subproduto em mercados tecnológicos é um desafio viável devido ao baixo custo, pela quantidade de resíduo gerada e pela suas características químicas e estruturais.

A fibra e o pó são constituídos basicamente de três componentes: celulose, lignina e poliose (conhecida como hemicelulose) [32]. A celulose consiste de uma cadeia linear com muitas unidades de *celobiose* (unidade repetitiva da celulose), as quais apresentam tendência em estabelecer ligações de hidrogênio intra e intermoleculares devido à presença de grupos funcionais $-CH_2OH$ e $-OH$ na sua estrutura [32-33].

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de verificar o efeito do tamanho de partícula de diferentes tenacificadores nas propriedades de sistemas poliméricos. Yoshinobu *et. al.* (1991) [34] estudaram o efeito do tamanho da partícula no comportamento de fratura da resina epóxi incorporada com sílica de formato angular e com diferentes tamanhos (2-47 μm). Eles observaram um aumento na quantidade de energia necessária para a propagação da trinca com o aumento do tamanho de partícula. Isso ocorre porque a partícula maior obstrui o caminho e, conseqüentemente, diminui a velocidade de propagação da trinca, devido a trincas divergentes e fratura das partículas. Esses autores enfatizam que, além do tamanho, a forma das partículas também afeta a resistência. De fato, a forma tornou-se mais irregular com o aumento do tamanho da partícula. Entretanto, para o seu estudo não foi possível distinguir entre os efeitos do tamanho de partícula e sua forma na tenacidade.

Os mecanismos de tenacificação de resinas epóxi com microcargas foram revisados por vários autores [35-37] e ficou provado que a presença de cargas em tamanho nanométrico apresentam um desempenho melhor do que com cargas em

tamanho micrométrico. No trabalho de Manwar Hussain *et. al.* (1996) [38] estes autores adicionaram 10% em volume de partículas nano e micrométricas de Al_2O_3 em resina epóxi. Eles observaram que a presença de partículas em escala nano e micro melhoram a resposta mecânica do polímero, embora melhores resultados sejam obtidos para os sistemas incorporados com partículas em tamanho nanométrico.

O uso de materiais compósitos tem bastante aceitação por apresentarem um bom caminho para obtenção de elementos estruturais com rigidez, resistência e menor peso. Entretanto, a introdução de carregamentos nesses compósitos através de junções, inserções e prendedores mecânicos é associada com considerável dificuldade, visto que isso resulta em menores propriedades de resistência. Assim, a interação entre os elementos compósitos e as partes a serem unidas frequentemente provam ser as áreas mais críticas no conjunto estrutural [39].

A utilização de materiais compósitos para produção de juntas necessita de atenção especial, pois as propriedades dos compósitos são significativamente influenciadas por inúmeros fatores e variáveis que precisam ser considerados ao se projetar um compósito, tais como tipo de matriz, tipo de reforço, interface fibra/matriz, arranjos distintos, combinações de fibras, fração volumétrica de fibra, de matriz e de vazios. Mas, se por um lado, a necessidade de ajuste dessas variáveis torna a modelagem matemática do comportamento mecânico difícil e trabalhoso, por outro pode possibilitar a liberdade no controle do processo de fabricação do material compósito, dotando-o de propriedades adequadas às necessidades, atendendo aos requisitos específicos do projeto pela produção de um material estrutural otimizado [40-41].

Quando se faz a junção de partes de compósito ou de compósitos com componentes metálicos, as técnicas mais comuns são a junção mecânica, por parafusamento ou rebitação, e a junção adesiva [42]. O desempenho dos diferentes tipos de junção mencionados é severamente influenciado pelas características em camadas dos materiais compósitos [43].

A junção adesiva é a técnica mais frequente e estruturalmente eficiente, pois não sofre a influência do peso dos componentes como na junção mecânica. A necessidade de produzir buracos no compósito para parafusar ou rebitar pode comprometer a integridade estrutural do compósito, uma vez que resulta em uma

descontinuidade na superfície. Já a junção adesiva resulta em uma melhor distribuição de tensões e transferência de carregamento, o que implica em um melhor desempenho em fadiga [42-44].

A junção adesiva pode falhar pelos seguintes modos: (I) Falha no aderente devido à flexão, tensão ou compressão (falha na seção do aderente), (II) falha na interface aderente-adesivo (falha de superfície), (III) falha coesiva (inteiramente dentro do adesivo) e (IV) falha do aderente fora do plano (esse modo de falha acontece somente em aderentes compósitos e ocorre na forma de falhas interlaminar e/ou intralaminar) [45]. As juntas de compósito apresentam um modo de falha transitório que varia de delaminação à falha do adesivo, a depender do diâmetro do tubo. Nos experimentos de simulação com elementos finitos para carregamentos estáticos, a uma temperatura ambiente, para juntas com diâmetros superiores a 220 mm, a falha tende a ocorrer no adesivo; porém para diâmetros inferiores ao citado a falha ocorre no compósito [44].

A junção do tipo adesiva em materiais compósitos, construída utilizando-se a técnica já estabelecida de laminação manual é o método mais largamente aplicado devido a sua flexibilidade e facilidade de instalação. Entretanto, a laminação manual possui alguns inconvenientes bem conhecidos, tais como falta de reprodutibilidade e longos tempos de instalação (especialmente para tubos de grande diâmetro) e mão de obra especializada, o que acarreta altos custos de montagem e produtos finais com qualidades variadas [11; 46]. Por isso existe a necessidade de um sistema de junção confiável que seja flexível, de fácil instalação e homogêneo em qualidade [11].

A técnica de enrolamento filamentar é um processo de laminação no qual fibras de reforço contínuas são posicionadas de maneira precisa e com a orientação necessária, de acordo com um padrão predeterminado para compor uma forma oca, fornecendo exatidão geométrica elevada, qualidade de produto constante e fração volumétrica de fibras relativamente elevadas, sendo sua principal vantagem a habilidade de fabricar compósitos com alta razão resistência-peso.

Para tanto, na produção de juntas utilizando a técnica de enrolamento filamentar é necessária a observação de alguns parâmetros importantes que influenciam o desempenho das junções, como comprimento de sobreposição dos

componentes, espessura dos componentes a serem aderidos, rigidez do componente ao longo de sua extensão, espessura e rigidez da camada adesiva [43].

Vários trabalhos contribuem para o estudo dos diferentes parâmetros necessários para uma junção mais eficiente. Por exemplo, Huysmans *et al.* [11] observaram que a borda da junta é uma área possível para falha por delaminação porque nessa localização ocorre concentração de tensões que podem levar ao desligamento do material. O afilamento da borda junta fornece uma transição mais suave para a transferência de carregamento entre o tubo e a junta, reduzindo o risco de delaminação. Hashim *et al.* [44] apresentaram a relação otimizada entre o diâmetro do tubo e o comprimento da sobreposição para junções de tubulações de grande diâmetro (100-400mm). Verificaram também que na junção de tubulações inferiores a 220mm a falha da junção tende a ocorrer no compósito, e para diâmetros superiores a esse valor a falha tende a ocorrer no adesivo. Nemes *et al.* [47] estudaram a influência da variação da espessura da camada adesiva sobre a distribuição e intensidade das tensões cisalhantes e ortoradiais. Constataram que com o aumento da espessura da camada adesiva de 0,05mm para 1mm os valores das duas tensões diminuem nas bordas livres da junção, onde essas tensões são ampliadas durante carregamento, e que a distribuição dessas tensões se torna mais uniforme.

Dentro do contexto apresentado, os pontos relevantes ao trabalho foram levantados e deram subsídios para o seu desenvolvimento. O problema das junções de tubulações de compósito, a fragilidade dos sistemas epóxi e a proposta de incorporação de resíduo orgânico de baixo valor agregado (pó do coco) denotam o caráter tecnológico e inovador do trabalho. No próximo capítulo daremos ênfase aos objetivos geral e específicos deste trabalho.

Objetivos

CAPÍTULO 3

3.1. Objetivo geral

✓ Preparar, caracterizar e avaliar o comportamento mecânico de compósitos híbridos à base de resina epóxi/fibra, utilizando como carga pó de coco, visando à sua aplicação na produção de juntas por enrolamento filamentar para conexão de tubulações de compósito.

3.2. Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a influência da adição de pó de coco nas propriedades térmicas e mecânicas de resinas epóxi de cura ambiente e cura a quente;
- ✓ Confeccionar e caracterizar compósitos híbridos unidirecionais do tipo: resina/fibra de carbono/pó de coco; resina/fibra de vidro E/pó de coco;
- ✓ Verificar o comportamento mecânico sob tração dos compósitos híbridos produzidos;
- ✓ Produzir tubos e juntas protótipos pelo processo de enrolamento filamentar;
- ✓ Testar o desempenho hidrostático sob pressão interna de sistemas de tubulação com e sem juntas;
- ✓ Caracterizar os mecanismos de falha dos sistemas de tubulação.

Processamento e experimentos

CAPÍTULO 4

Para facilitar o entendimento das atividades desenvolvidas na tese, as atividades gerais foram divididas em duas etapas (Figura 1): A primeira etapa com o intuito de verificar a viabilidade da utilização de pó de coco como carga para a tenacificação do polímero puro e na presença de fibras longas, e a segunda etapa com a finalidade de verificar a viabilidade da produção de juntas pelo processo de enrolamento filamental.

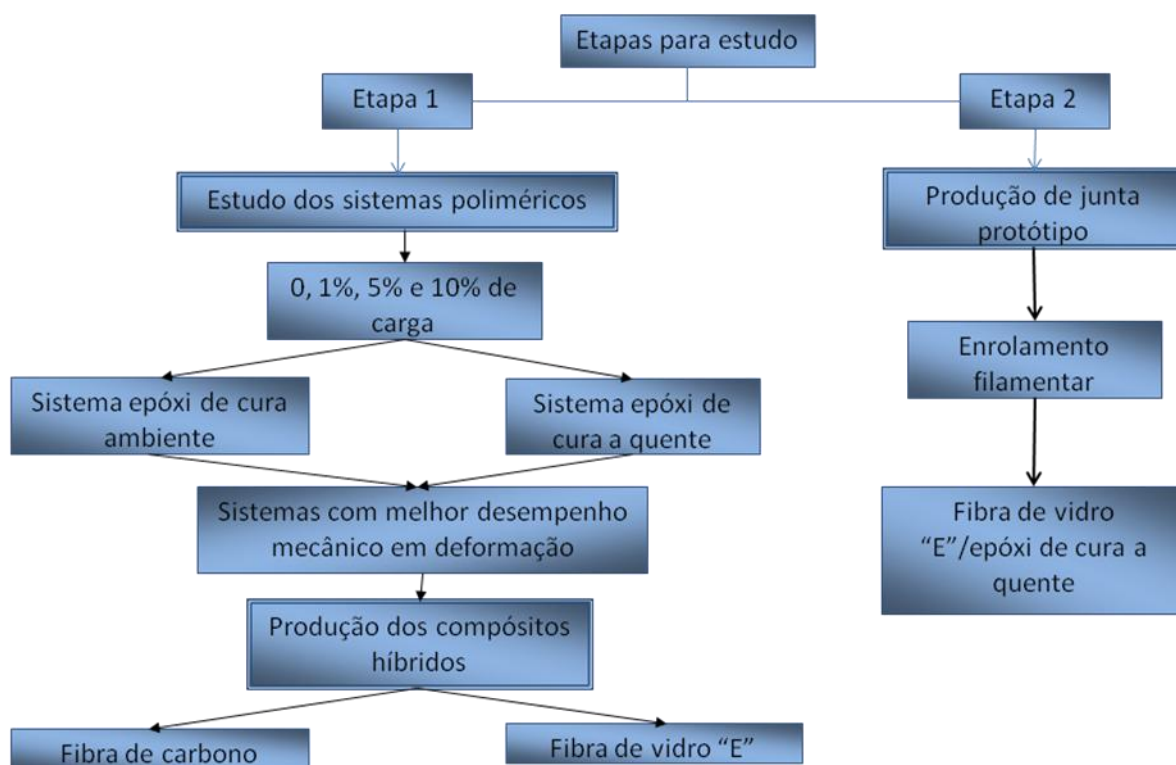


Figura 1 – Etapas de estudos das atividades desempenhadas no trabalho.

4.1. Etapa 1: Estudo do sistema polimérico

4.1.1. Preparação dos corpos de prova

Foram utilizados dois sistemas epóxi da Huntsman, um de cura ambiente e outro de cura a quente, ambos à base de diglicidil éter bisfenol A (DGEBA). As características dos sistemas poliméricos utilizados podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais características dos sistemas poliméricos utilizados.

	Sistema polimérico de cura a quente	Sistema polimérico de cura ambiente
Nome (base)	Araldite® MY750 DGEBA	Araldite® GY251 BR DGEBA
Endurecedor (base)	Aradur® HY-2918 (Anidrido)	Aradur™ 2969 (Poliamina aromática)
Proporção em peso^a	88%	69%
Acelerador	DY 062	-
Proporção em peso^b	2%	-
Viscosidade a 25°C	950 mPas	1300 mPas
Ciclo de cura	2h/80°C + 2h/120°C	Temperatura ambiente
Tempo de cura	4 horas	7 horas

^a proporção do endurecedor com base no peso da araldite

Fonte: Huntsman

^b proporção de acelerador com base no sistema, araldite + endurecedor.

A esses dois sistemas foram incorporadas diferentes proporções (1%, 5% e 10% em peso do sistema polimérico) de pó de fibra de coco, neste trabalho denominado de carga, proveniente da indústria de beneficiamento das fibras de coco no Estado de Sergipe. O pó de coco *in natura* foi seco durante 2h, a 110°C, moído em moinho planetário por um período de 30min, a 208rpm, e acondicionado sob vácuo em dessecador. A distribuição do tamanho de partícula da carga após o processo de moagem foi obtida utilizando-se um granulômetro da marca MALVERN, modelo HYDRO 2000 UM e as medidas feitas por espalhamento de luz utilizando a água como dispersante.

O pó de coco antes de ser incorporado aos sistemas poliméricos foi seco por 30min, a 110°C/2h. Em seguida, incorporado aos sistemas epóxi por homogeneização manual durante um período de 2min, seguido de um intervalo de descanso de 5min para eliminação de bolhas. Os sistemas com e sem incorporação de carga foram colocados em um molde de aço (Figura 2) previamente preparado com desmoldante e vedante. As dimensões e a geometria dos corpos de prova produzidos de acordo com a norma ISO 527-2 para ensaios de tração de polímeros podem ser vista na Figura 3. Seis corpos de prova foram testados para cada sistema polimérico, puro e com as diferentes incorporações.

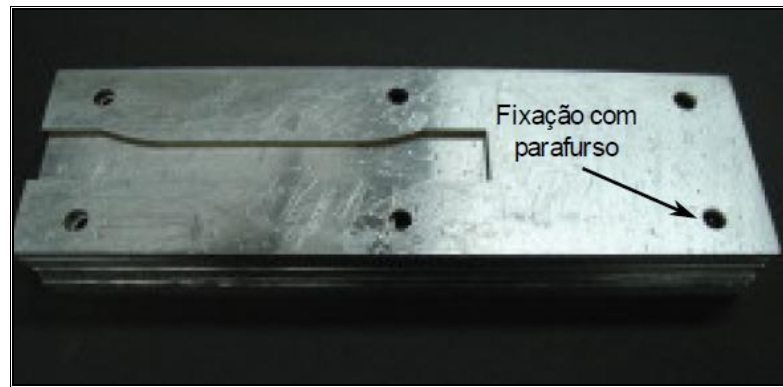


Figura 2 - Molde utilizado para a fabricação dos corpos de prova para ensaio de tração.

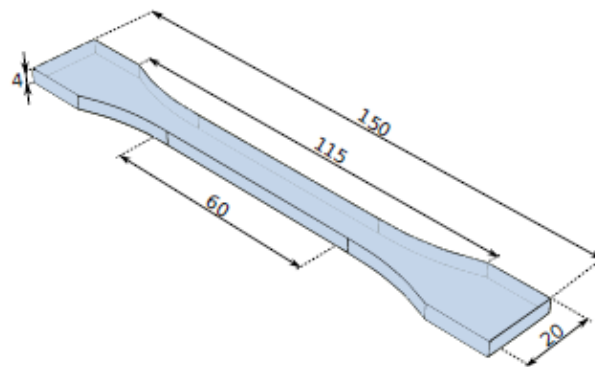


Figura 3 – Geometria e dimensões do corpo de prova para ensaio de tração de acordo com a Norma ISO 527-2.

4.1.2. Caracterizações

4.1.2.1. Ensaios mecânicos de tração

Testes estáticos de tração uniaxial foram realizados em uma máquina eletromecânica EMIC, modelo DL 10000, de acordo com a norma ISO 527-2, utilizando célula de carga de 5 kN e velocidade de deslocamento do travessão de 1,0 mm/min. O deslocamento longitudinal foi medido utilizando-se um extensômetro axial EMIC com distanciamento de 26,3 mm entre suas duas garras. Os corpos de prova foram testados 15 dias após sua confecção.

Análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM, modelo 6460LV e microscópio estereoscópio da marca Stemi, modelo SV6 KL 1500, com o auxílio de uma câmara digital, da marca Nikon, modelo Coolpix 4300, foram realizadas

para verificação dos modos e mecanismos de falha dos corpos de prova com e sem incorporação de carga após os ensaios mecânicos de tração.

4.1.2.2. Análises térmicas

Todos os sistemas após a cura foram submetidos a análises térmicas, por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA). Para as análises termogravimétricas foi utilizado um equipamento da TA instruments, modelo SDT 2960, com taxa de aquecimento de 10°C/min sob um fluxo contínuo de nitrogênio da temperatura ambiente até 700°C.

As análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer, modelo Pyris 6, em atmosfera de nitrogênio a uma faixa de aquecimento de 0° a 250°C a uma taxa de 10°C/min, na primeira corrida, seguido de resfriamento rápido e reaquecimento na mesma faixa de temperatura e taxa de aquecimento da corrida anterior.

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas em um equipamento da Pekin Elmer Instruments, Modelo 7e. As seguintes condições experimentais foram adotadas: frequência de oscilação de 1 Hz, amplitude de 10 μm , força estática de 330 mN e força dinâmica de 300 mN.

4.1.2.3. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Análises de infravermelho (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro da Perkin Elmer, numa faixa de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras utilizando pastilhas de KBr e modo de transmitância nas amostras após a cura e nos componentes individuais de cada sistema polimérico.

4.2. Etapa 1: Produção e caracterização de compósitos híbridos

4.2.1. Preparação dos compósitos híbridos

Foram utilizadas como reforço fibras de carbono STS 24k HTA-7C F301 da Tejin (Toho Tenax) de alta resistência, tendo como precursor a poliacrilonitrila (PAN) e superfície tratada para promover adesão com matrizes poliméricas. E reforço de fibras de vidro do tipo “E” Advantex® tipo30® - 111A da Owens Corning®. As principais

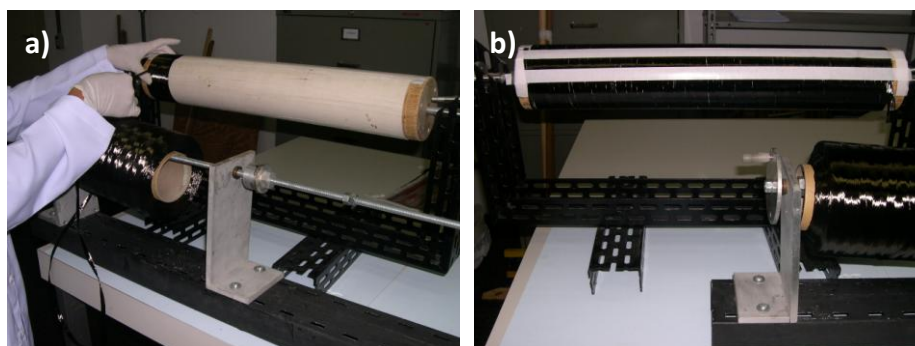
características das bobinas de fibras de carbono e de fibra de vidro “E” cedidas pelos fabricantes podem ser vistas na Tabela 2

Tabela 2 – Características das fibras utilizadas na produção dos laminados.

<i>Fibra de carbono</i>	
TEX Nominal	1600 g/km
Resistência à Tração	4070 MPa
Módulo de Elasticidade	240 GPa
Elongação	1.7 %
Densidade	1.75 g/cm ³
<i>Fibra de vidro “E”</i>	
TEX nominal	1100 g/km
*Resistência à tração	2,56 GPa
*Módulo de Elasticidade	80 GPa
*Resistência ao cisalhamento	69,8 MPa
Densidade	2.58 g/cm ³

* Em anidrido epóxi

A produção das camadas (lâminas) de fibras foi realizada pela técnica de enrolamento filamental manual, utilizando-se dispositivo constituído por um cilindro rotativo de PVC com uma base metálica. A produção das camadas é feita seguindo-se diferentes etapas, segundo ordem mostrada na Figura 4, iniciando-se pelo enrolamento da fibra sobre o cilindro a um ângulo de 90° com o seu eixo, colagem das fitas adesivas, corte das fibras e retirada da camada de fibra formada.



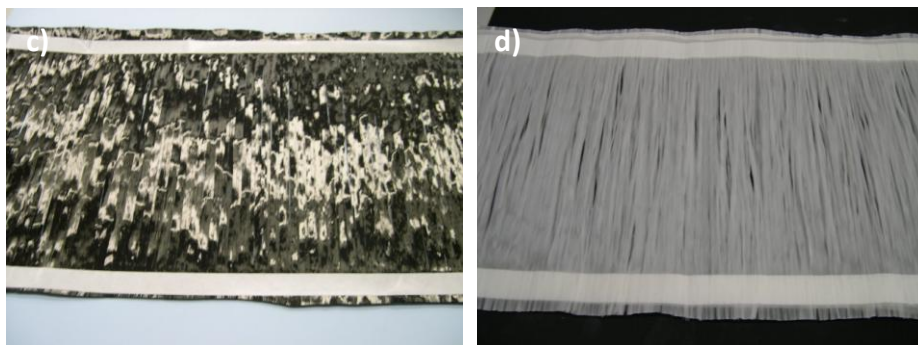


Figura 4 – Etapas da confecção das camadas de fibras para produção dos laminados: a) Enrolamento, b) fixação, c) e d) corte e retirada das camadas de fibra de carbono e fibra de vidro, respectivamente.

Os compósitos híbridos de fibra de carbono e de fibra de vidro “E” foram fabricados utilizando oito lâminas de fibra cada um, balanceadas e unidirecionais, com a mesma orientação 0° , ambos compósitos produzidos com matriz epóxi de cura ambiente e de cura a quente, pura e com adição de carga. A adição da carga aos laminados foi definida através do sistema que tivesse o melhor desempenho mecânico sob deformação para os dois sistemas poliméricos testados, pois uma boa deformação diminui a rigidez causada pela presença da junta no sistema de tubulação e acomoda melhor os efeitos causados pela compressão e descompressão do sistema de tubulação.

As fibras e a matriz polimérica foram reunidas utilizando-se o processo de laminação manual. Os compósitos híbridos foram então colocados para curar, o sistema de cura ambiente durante 7h, à temperatura ambiente, e o sistema de cura a quente em estufa, a 80°C por 2h e 120°C por 2h. A fração volumétrica teórica de fibras para cada compósito foi de 0,55, e a espessura média em torno de 2mm para os compósitos de fibra de carbono e 4mm para os compósitos de fibra de vidro.

4.2.2. Caracterização dos compósitos híbridos

4.2.2.1. Ensaio mecânicos de tração

Os corpos de prova usados nos testes de tração estáticos foram cortados dos laminados compósitos produzidos. A geometria e as dimensões dos corpos de prova são apresentadas na Figura 5. Oito corpos de prova foram testados para cada laminado

produzido. Os testes estáticos foram realizados em uma máquina eletromecânica EMIC, modelo DL 10000, de acordo com a norma ASTM D3039M, utilizando-se célula de carga de 10kN com uma taxa de deformação de 2mm/mim. O deslocamento longitudinal foi medido utilizando-se um extensômetro axial EMIC com distanciamento de 26,3mm entre suas duas garras modelo. Os corpos de prova foram testados 15 dias após a sua confecção.

A distribuição das fibras ao longo da direção longitudinal e transversal para os compósitos de fibra de carbono e compósitos de fibra de vidro foram realizadas em um microscópio óptico da marca OLYMPUSA, modelo BX60. Para tal, foram preparados cupons de tamanho 10 x 20 mm² a partir do embutimento das amostras (cortadas nas direções transversais e longitudinais) em resina epóxi, as quais em seguida foram lixadas e polidas.

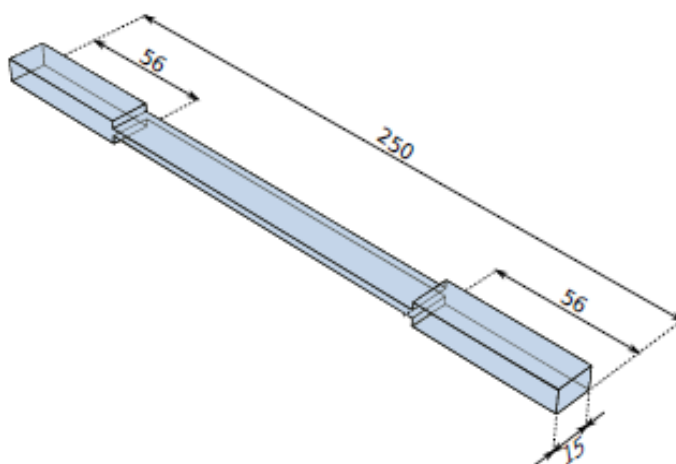


Figura 5 – Geometria e dimensões do corpo de prova para ensaio de tração de acordo com a ASTM D3039M.

A morfologia e modos de falha foram observados em microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM, modelo 6460LV. A preparação das amostras para análise em MEV consistiu em cobrir a região de fratura com uma fina camada de ouro e fazer uma ponte de corrente com cola prata.

4.3. Etapa 2: Preparação e caracterização das juntas

4.3.1. Preparação das juntas protótipo

Os parâmetros de confecção das juntas foram obtidos a partir de registros da literatura, e foram definidos considerando: simetria, diâmetro e comprimento da junta, comprimento da sobreposição e técnica de junção. Também foi levada em conta a técnica que seria utilizada na produção das juntas, processo de enrolamento filamentar, onde fatores como número de camadas, arranjo e angulação das fibras são de essencial importância na construção da forma desejada. A seguir são mostrados os parâmetros escolhidos para confecção da junta.

✓ Diâmetro da junta: O diâmetro interno da junta de 114,3mm foi decidido com base no trabalho de Hashim *et. al.* (1998) [40] onde se observou que a falha de junções com diâmetros inferiores a 200mm ocorre no compósito e não no adesivo, fato necessário para que a análise do desempenho da junta seja realizado com êxito. Outro fator importante na escolha deste diâmetro de junta é que este é também o diâmetro das tubulações de esgoto.

✓ Comprimento da junção: O comprimento da sobreposição necessária para uma ligação efetiva entre o tubo e junta foi determinado por Hashim *et. al.* (1998) [40] através da relação otimizada com o diâmetro da junta. Segundo os autores, para tubulações de 100mm ou 150mm de diâmetro o comprimento da sobreposição seria de 70mm e 80mm, respectivamente. De posse desse estudo e devido à aproximação numérica do diâmetro escolhido de 100mm a sobreposição para cada fração do tubo em relação à junta ficou definida por ter 70 mm em cada extremidade.

✓ Simetria e comprimento da junta: No estudo desenvolvido por Mortensen e Thomsen (2002) [30], a falta de simetria e balanceamento dos compósitos afeta fortemente o desempenho da junta adesiva. Com base nesse estudo foi definida a confecção de um filete, do mesmo material e confeccionado do mesmo modo, no momento da confecção das juntas, na região central da junta, com a finalidade de dar simetria no acoplamento das juntas com os tubos. Outra definição importante é que devido à adição do filete, o comprimento da junta seria de 150mm, 70mm para cada sobreposição e 10mm referente à largura do filete.

✓ Configuração estrutural das fibras: As juntas foram produzidas na configuração *sandwich* com camadas circunferenciais nas regiões interna e externa da junta e camadas helicoidais na região central. As camadas circunferenciais interna e externa

para fornecer resistência a pressões de colapso e explosão têm camadas igualmente distribuídas para maximizar a capacidade de dobra da pressão externa. As camadas helicoidais para melhorar a resposta combinada de tensão axial e flexão fornecem resistência axial e rigidez à junta [16; 18].

✓ Arranjo e angulação das fibras: O arranjo ficou definido por possuir quatro camadas circunferenciais a 88° , com duas camadas externas e duas camadas internas e quatro camadas helicoidais a $\pm 55^\circ$, $[88^\circ_2/\pm 55^\circ_4/88^\circ_2]$. O número de camadas foi definido através dos estudos realizados por Sobrinho (2009) [47] em tubos de compósito produzidos com resina epóxi e fibra de vidro “S” com 10 e 16 camadas que suportaram pressões internas de 791,70 psi e 3552,50 psi, respectivamente. As camadas helicoidais a $\pm 55^\circ$ foram definidas com base no melhor ângulo de carregamento para vasos de pressão, onde a pressão interna não induz somente a tensão circunferencial, mas induz também a uma tensão axial nas extremidades do tubo na proporção de 2:1 (2 circunferencial:1 axial). Esta condição de tensão dará uma tensão principal mais elevada a aproximadamente 55° do eixo, o que corresponde à direção de tensão máxima [48-49].

Com base no levantamento realizado quanto aos parâmetros da junta ficou definido que a junta adesiva do tipo luva seria produzida pela técnica de enrolamento filamental, na configuração *sandwich* com arranjo $[88^\circ_2/\pm 55^\circ_4/88^\circ_2]$, diâmetro interno de 114,3 mm, extensão de 150 mm com 70 mm de sobreposição em cada extremidade e filete central com 10 mm de largura. Na Figura 6 é possível observar as vistas e as dimensões da junta de acordo com os parâmetros definidos anteriormente.

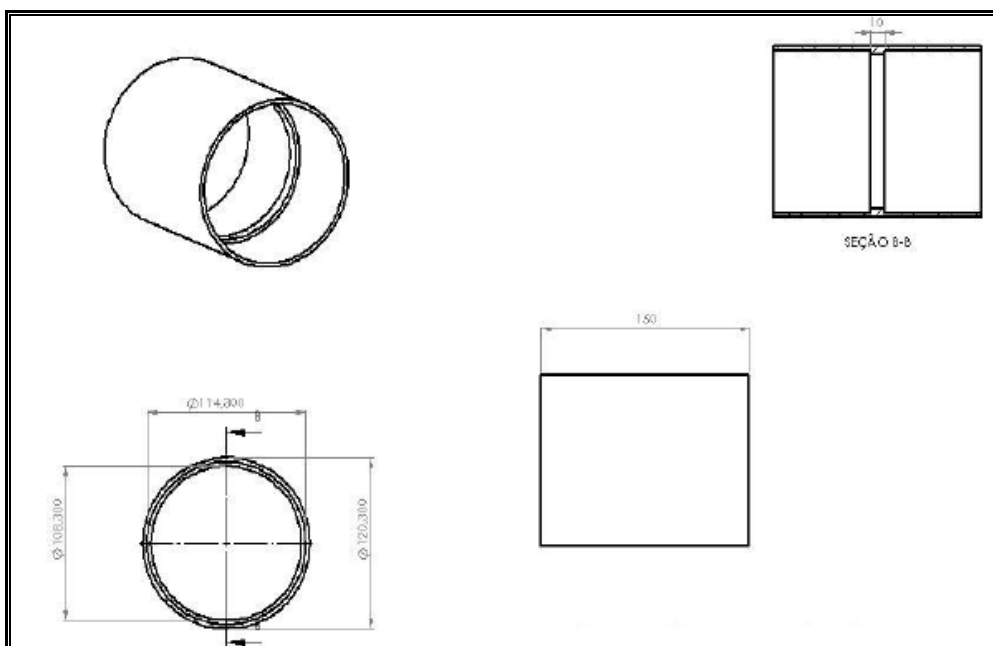


Figura 6 – Vistas e dimensões do projeto da junta de compósito.

Três juntas protótipos de material compósito foram produzidas com resina epóxi de cura a quente e fibra de vidro “E”, segundo parâmetros, em máquina de enrolamento filamentar de dois eixos da Tecservice para mandris entre 30 e 500mm de diâmetro e até 3m de comprimento. Foram produzidos também tubos compósitos com o mesmo material da junta, utilizando-se a mesma técnica para verificação da resistência hidrostática dos dois sistemas de tubulação: sistema 1 – Tubo sem junção (padrão) e sistema 2 – Tubo com junção.

4.3.2. Caracterização hidrostática das juntas protótipo

Os testes hidrostáticos de pressão interna foram realizados em um tubo padrão e em três composições montadas (tubo + junta). Os testes foram conduzidos em um equipamento montado no Laboratório de Compósitos (LaCom/COPPE/UFRJ) constituído de caixa em aço e Test Pac da Flutrol; este último, composto basicamente por uma bomba hidropneumática Haskel acionada a ar comprimido a qual gera pressões hidráulicas reguláveis de até 10.000Psi. O sistema de aquisição de dados foi feito por transmissor de pressão da Jonhis, modelo TP-110, utilizando um conversor USB-i485.

Resultados e discussão

CAPÍTULO 5

5.1. Avaliação da influência da adição de carga nas propriedades térmicas e mecânicas de resinas epóxi de cura ambiente e de cura a quente

Partindo-se das proposições mostradas no capítulo 2, de que o tamanho da partícula influencia nas propriedades finais do sistema polimérico, foi observada a necessidade da diminuição do tamanho da partícula da carga com o objetivo de aumentar a área superficial de contato para melhorar a interação com a resina e, conseqüentemente, melhorar a resposta mecânica, conforme sugerido por Sohel Rana et. al. (2011) [24]. Na Figura 7 é possível observar visualmente as características da carga *in natura* sem processamento e após o processo de moagem.



Figura 7 – Imagem do pó de coco *in natura* (como recebido) e após o processo de moagem.

Dessa forma, a primeira análise realizada antes do estudo dos sistemas poliméricos selecionados foi a caracterização do tamanho de partícula obtido após o processo de moagem do pó de coco. A Tabela 3 apresenta os valores, em porcentagem, das maiores frações de partícula obtidas da análise da distribuição do tamanho de partícula obtido para o processo de moagem realizado. Na tabela é

possível observar que a maior fração de partículas (65,49%) tem tamanhos que variam de 3,311 μ m a 17,378 μ m, caracterizando a carga como micrométrica.

Tabela 3 – Fração de tamanho de partícula obtido após moagem.

<i>Faixa de tamanho de partícula (μm)</i>	<i>Volume de partículas (%)</i>
0,479 – 2,884	19,39
3,311 – 17,378	65,49
19,963 – 39,811	13,38
45,709 – 79,433	1,45

Com a finalidade de facilitar o entendimento do trabalho e devido ao comportamento diferenciado entre os dois sistemas poliméricos selecionados para estudo, dois subtópicos foram gerados, um dissertando sobre o sistema epóxi de cura ambiente e outro sobre o sistema epóxi de cura a quente.

5.1.1. Caracterização do Sistema epóxi de cura ambiente

As propriedades mecânicas do sistema epóxi de cura ambiente foram obtidas de ensaios de tração uniaxial através da observação do comportamento tensão-deformação. Na Figura 8 podemos observar as curvas médias geradas para os diferentes sistemas produzidos. Nas curvas para os sistemas contendo 1% e 5% uma redução na deformação é observada em relação à curva do sistema puro, seguida de um leve aumento na tensão. Para o sistema com 10% de carga, um comportamento contrário aos demais sistemas contendo 1% e 5% de carga foi verificado. Um aumento na deformação do sistema, seguido de uma redução significativa na tensão, observado quando comparado com o sistema puro.

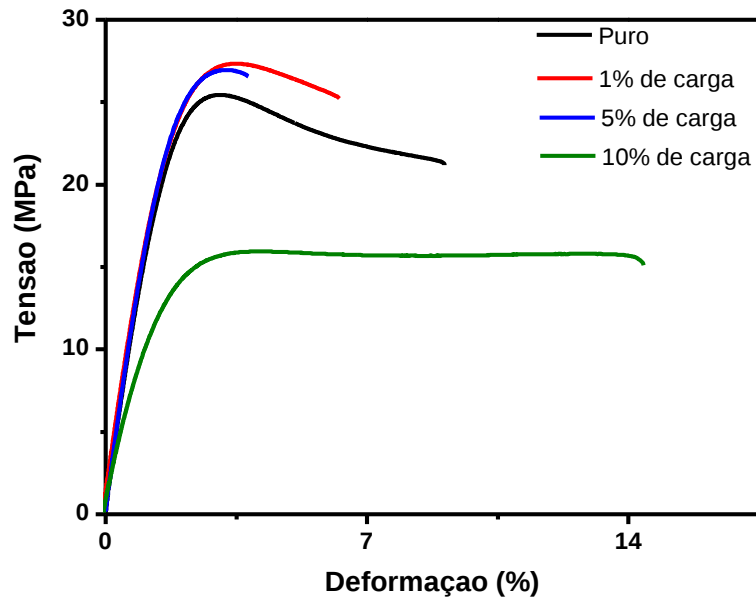
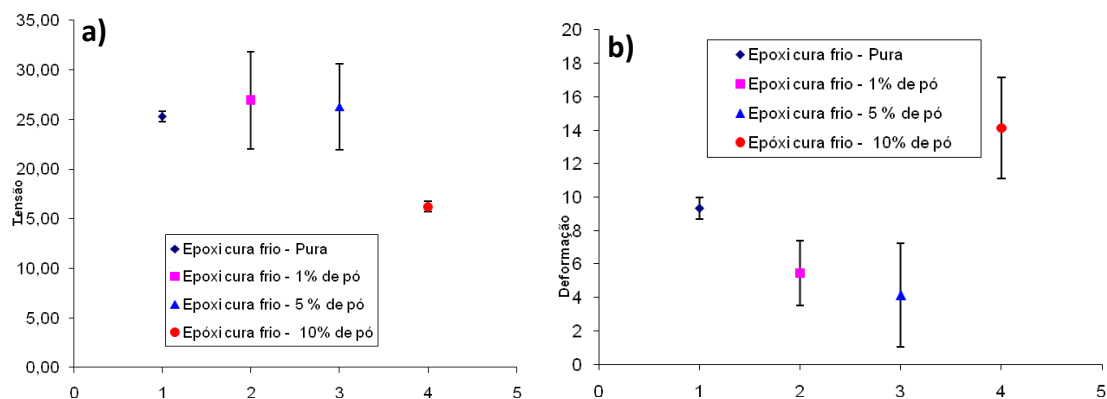


Figura 8 – Curvas tensão-deformação representativas características dos sistemas poliméricos de cura ambiente.

Na Tabela 4, os dados de tensão máxima, tensão de ruptura e deformação gerados do ensaio de tração podem ser vistos, além dos valores de módulo de elasticidade retirados da região linear do gráfico (inclinação da reta). A Tabela 4 mostra ainda os intervalos de confiança, utilizando-se a distribuição de *student* (t) com intervalo de confiança de 95%, para cada sistema estudado. Os gráficos das análises estatísticas contendo a média e variabilidade para cada propriedade estudada podem ser vistas na Figura 9.



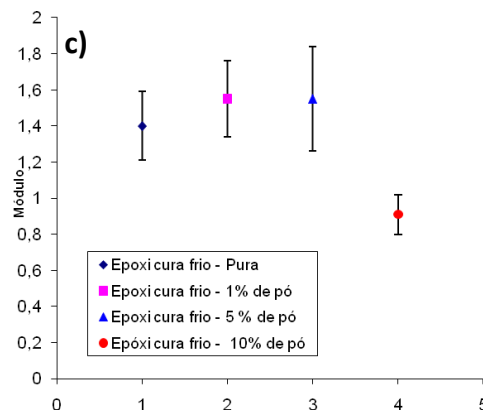


Figura 9 - Média e variabilidade para as propriedades de tensão (a), deformação (b) e módulo de elasticidade (c) dos sistemas poliméricos de cura ambiente.

Pela observação da análise estatística dos sistemas na Figura 9 pode-se inferir que para as propriedades de tensão máxima e módulo de elasticidade os sistemas puro e incorporado com 1% e 5% de carga são equivalentes estatisticamente, mostrando que a adição de carga apresentou diferença significativa em relação ao sistema incorporado com 10% de carga para essas propriedades, onde uma redução nos valores médios foi observada em relação aos demais sistemas.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas médias e intervalo de confiança dos sistemas poliméricos de cura ambiente.

Sistemas	Tensão máxima (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
<i>Puro</i>	$25 \pm 0,3$	$21 \pm 0,5$	$9,2 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,2$
<i>1%</i>	$27 \pm 2,0$	$25 \pm 4,9$	$5,5 \pm 1,9$	$1,6 \pm 0,2$
<i>5%</i>	$26 \pm 1,7$	$25 \pm 4,3$	$4,1 \pm 3,1$	$1,6 \pm 0,3$
<i>10%</i>	$16 \pm 0,3$	$15 \pm 0,5$	$13 \pm 3,0$	$0,9 \pm 0,1$

Para a propriedade de deformação, os sistemas incorporados com 1% e 5% de pó apresentaram-se equivalentes estatisticamente, mas o sistema puro e o incorporado com 10% de carga não apresentaram equivalência estatística, nem entre eles nem em relação aos sistemas incorporados com 1% e 5%. Sendo que o sistema incorporado com 10% de carga apresentou um aumento significativo na deformação, comparado a todos os outros sistemas, indicando que a maior porcentagem de carga causa um comportamento plastificante no sistema epóxi de cura ambiente. Esse

comportamento é acompanhado pela redução na tensão máxima de ruptura e módulo de elasticidade.

A redução nas propriedades de tensão e módulo de elasticidade, em consequência da melhora na deformação de sistemas poliméricos, também são observados quando tenacificadores com borracha e partículas inorgânicas (sílica e óxido de alumínio) são adicionados [24]. Por exemplo, para a mesma fração volumétrica (10%) a adição de tri-hidrato de alumínio a sistemas epóxi reduz a resistência à tensão, à medida que o tamanho de partícula varia de 1 μ m (58,0MPa) para 12 μ m (27,2MPa). Todavia, o aumento da porcentagem de esferas de vidro (10 para 30% em volume) melhora a resistência dos sistemas epóxi sem incorporação de 108MPa para 113, 119 e 128MPa (10%, 20% e 30%, respectivamente). Esta contradição se dá porque, além do tamanho e da quantidade da carga, a adesão interfacial carga/matriz também afeta significativamente a resistência dos polímeros [27].

A adição de nanopartículas de sílica e/ou nanopartículas de borracha diversifica as respostas mecânicas obtidas. Nanopartículas de sílica melhoram o módulo de elasticidade e a tenacidade à fratura com o aumento da quantidade de partículas; Nanopartículas de borracha melhoram mais significativamente a tenacidade à fratura, porém a adição dessas partículas causa uma redução significativa no módulo de elasticidade. Hibridização de nanopartículas de sílica e borracha em sistema epóxi fornecem o melhor balanço entre o módulo e a tenacidade [50].

A análise dinâmico-mecânica (DMA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. As relaxações normalmente estão associadas a mudanças conformacionais de grupos ou segmentos da cadeia polimérica, resultantes de rotações em torno de ligações químicas. O tempo de relaxação é uma medida da mobilidade das cadeias e depende da estrutura molecular, composição, flexibilidade das cadeias, massa molar do polímero, presença de plastificantes e grau de reticulação polimérica [51-52].

O módulo de elasticidade dinâmico é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma

de energia potencial ou elástica. Os polímeros exibem regiões características de viscoelasticidade que podem ser observadas no gráfico do módulo de elasticidade dinâmico em função da temperatura. As curvas do módulo de elasticidade dinâmico *versus* temperatura obtida das análises de DMA apresentando as regiões viscoelásticas dos polímeros de cura ambiente, puro e incorporados, podem ser vistas na Figura 9. Nesta figura 9 podemos verificar a presença das três regiões típicas de polímeros termorrígidos: Região vítrea (1), região de transição vítrea (2) e região borrachosa (3).

Os perfis viscoelásticos das amostras poliméricas contendo carga na Figura 10 apresentam módulos mais altos que a resina pura para a região vítrea, sendo que o módulo aumenta com o aumento da quantidade de carga adicionada ao polímero, o que sugere que o módulo de armazenamento aumenta devido ao aumento da restrição molecular imposta pela presença da carga na matriz.

Segundo Ji-Fang Fu *et. al.* (2008) [26], em seu estudo da incorporação de poli(glicol trietileno-trimetílico anidrido) éster epóxi para tenacificação de resinas epóxi, o aumento do módulo para os sistemas contendo a carga está relacionado a um nível elevado de interações entre a carga e o polímero.

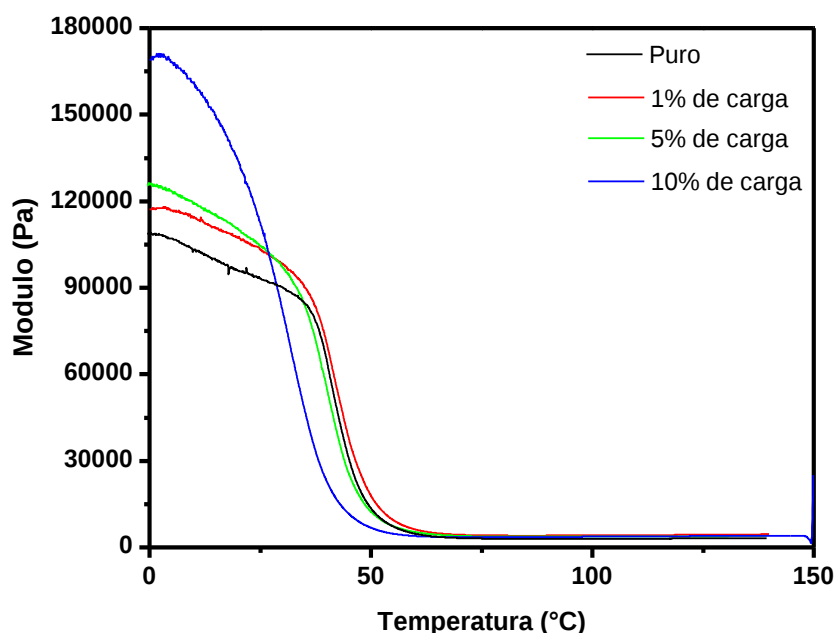


Figura 10 – Curvas do módulo de elasticidade dinâmico em função da temperatura para os sistemas poliméricos de cura ambiente obtidos por DMA.

Outra propriedade importante dos polímeros que é possível de ser observada no DMA é a temperatura de transição vítrea (T_g). Nessa temperatura o polímero passa pela transição entre a fase vítrea (abaixo da T_g) e fase viscosa (acima da T_g).

As temperaturas de transição vítrea dos sistemas poliméricos foram retiradas do máximo das curvas da tangente δ (delta) em função da temperatura e podem ser observadas na Figura 11. A $\tan \delta$, denominada de fator de perda mecânica, expressa a capacidade de um material em converter energia mecânica e é dada pela razão entre o módulo de armazenamento e o módulo de perda.

Os valores de T_g para os sistemas incorporados variaram de acordo com a porcentagem de carga adicionada. Para os sistemas contendo 1% de carga não foram observadas variações na T_g quando comparados com o sistema puro. Os sistemas com 5% de carga apresentaram uma suave redução (em torno de 2°C), e os sistemas incorporados com 10% de carga experimentaram um queda abrupta nos valores de T_g em decorrência da maior quantidade de carga na matriz, de 52°C para o sistema puro para 40°C.

Uma provável explicação para a diminuição na temperatura de transição vítrea dos sistemas contendo a carga pode ser observada no trabalho de Doan (2006) [53], que utilizou fibras de coco como reforço de matriz epóxi curada com amina e verificou que porosidade da fibra possibilita a adsorção de componentes prontamente difusíveis, como as aminas (agentes de cura de baixo peso molecular) na superfície da fibra, o que ocasiona elevada densidade de ligações cruzadas na região da interface entre a fibra e o sistema polimérico, devido ao excesso do agente de cura amina nessa região, causando, pois, o desenvolvimento de um nível de rigidez maior do que o esperado na interface fibra-matriz e a presença de matriz não curada na vizinhança da interface. A matriz na zona próxima à interface torna-se mais macia e, portanto, a temperatura de transição vítrea da resina epóxi reforçada com fibra natural é mais baixa que a da resina epóxi não reforçada.

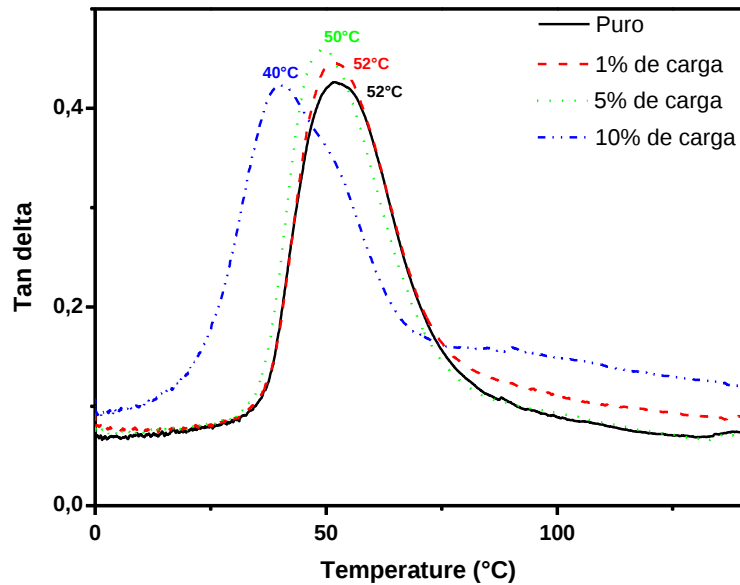


Figura 11 – Temperatura de transição vítrea dos polímeros de cura ambiente obtidas por DMA das curvas de variação da $\tan \delta$ (relaxação α).

O decréscimo na magnitude do principal pico de relaxação mecânica (relaxação α) para o sistema contendo 10% de carga em relação aos sistemas contendo menor porcentagem de carga, provavelmente, está relacionado com a redução na mobilidade molecular das cadeias macromoleculares em torno da carga devido a interações de Wan Der Waals estabelecidas entre a superfície da carga e da matriz da resina epóxi, incluindo as dispersões e interações dipolares e ligações de hidrogênio à carga, como sugerido no trabalho de Bugnicourt *et. al.* (2007) [28], para a adição de sílica a sistemas epóxi.

O alargamento do pico da tangente de delta foi verificado para os sistemas contendo a maior porcentagem de carga (10%) em relação ao sistema puro. Este fato, segundo Mohamed Abdalla *et. al.* (2007) [54], em estudos da incorporação de nanotubos de carbono em sistemas epóxi, sugerem uma ampla distribuição de tempos de relaxação, presumidamente, devido à maior interação carga/matriz e, portanto, de mobilidade limitada.

A variação no comportamento mecânico e dinâmico-mecânico dos sistemas contendo carga denota a presença de interações que podem estar ocorrendo entre a carga e a matriz. Um caminho para observar a existência de alguma interação é a verificação da mudança na morfologia da superfície de fratura e/ou mecanismos de

falha do polímero advindos da presença da carga na resina. As imagens da superfície de fratura dos sistemas poliméricos podem ser vistas na Figura 12, feitas em microscópio estereoscópio e para observação dos modos de falha na Figura 13 feitas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Na Figura 12 é possível observar uma transição na morfologia da superfície de fratura à medida que proporções maiores de carga são incorporadas à resina. A observação dos extremos dessa transição pode ser observada nas micrografias (Figura 13), onde é possível verificar na Figura 13-a a presença de linhas de deformação características de polímeros que possuem ductilidade. Na Figura 13-b observa-se a presença de vales e degraus provenientes da formação de grandes linhas de deformação características de polímeros que sofrem deformações significativas, como observado para o polímero com 10% de carga. Este fato indica que o pó de coco presente na matriz polimérica modifica a sua morfologia da fratura e o seu mecanismo de falha.

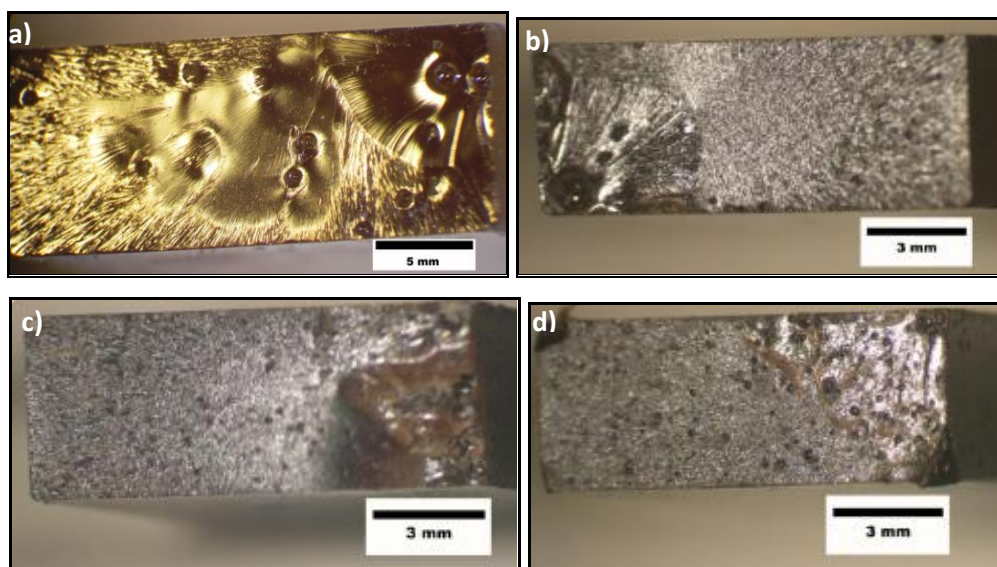


Figura 12 - Fractografias dos sistemas epóxi de cura ambiente, puro (a) e incorporado com carga nas proporções de 1% (b), 5% (c) e 10% (d).

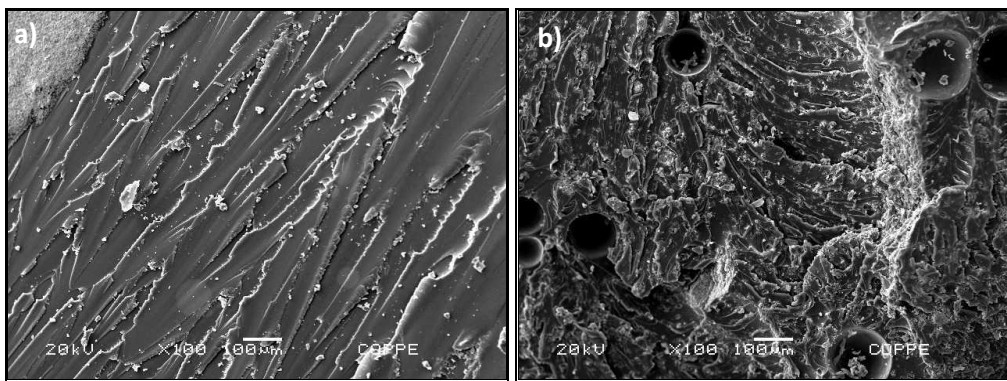


Figura 13 - Micrografias em MEV dos sistemas de epóxi cura ambiente, puro (a) e incorporado com 10% de carga (b).

A análise do ciclo de cura representa um aspecto importante na caracterização de sistemas poliméricos, pois processos de cura insuficientes, seja pela exposição a ciclos de cura inadequados ou pela presença de outros componentes ao sistema polimérico impossibilitam a cura completa e afetam o comportamento mecânico. A verificação do ciclo de cura dos sistemas poliméricos foi realizada pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), e as imagens da análise podem ser vistas na Figura 14 onde são apresentadas as curvas da 1ª e da 2ª corrida térmica para o sistemas epóxi puro e contendo 10% de carga.

Na Figura 14 é possível observar a diferença no comportamento térmico do polímero na 1ª e 2ª corrida para ambos os sistemas. A presença de uma banda larga na parte inicial da 1ª corrida, até em torno de 100°C, pode estar relacionada a reações de possíveis sítios de reticulação que não foram consumidos durante a reação. Nessa banda é possível identificar um pico de temperatura exotérmico (~58°C). Na 2ª corrida é possível verificar que a formação das ligações cruzadas que não foram verificadas na 1ª corrida permitiu a detecção da temperatura de transição vítrea dos dois sistemas, puro (119°C) e incorporado com 10% de carga (111°C).

O ciclo de cura da resina epóxi sem carga e com adição de 10% de carga apresentou perfis de curvas semelhantes para a 1ª e a 2ª corridas, exceto para os valores de temperatura de transição vítrea da 2ª corrida para a resina contendo cargas que se apresentaram pouco menores do que para a resina epóxi pura. Essa análise indica que a presença de carga não modificou de forma significativa o ciclo de cura da resina.

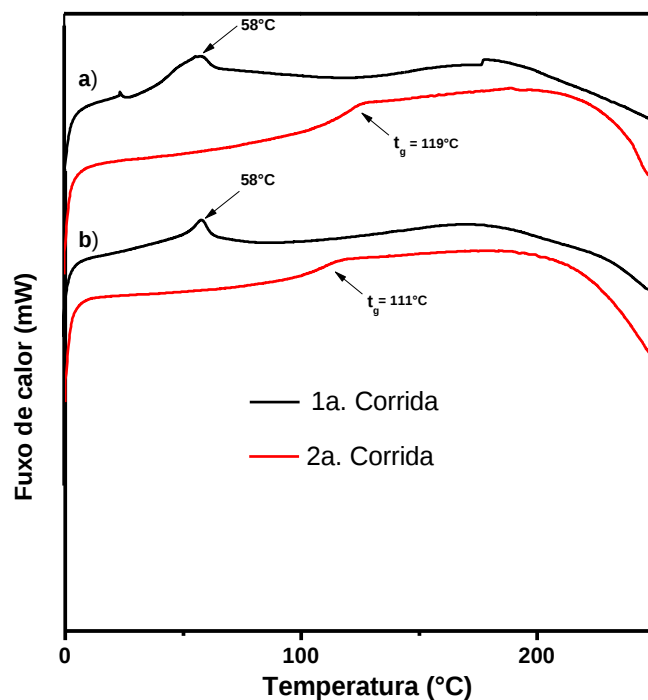


Figura 14 – Análise por DSC do ciclo de cura do sistema epóxi de cura ambiente, puro (a) e incorporado com 10% de carga (b).

A presença da carga no sistema polimérico pode influenciar também o comportamento de degradação térmica do polímero. A técnica utilizada para observação do perfil de degradação em função da temperatura para polímeros é análise termogravimétrica (TG). As curvas de degradação térmica (TG) e suas derivadas (DTG) para a resina epóxi pura e contendo 10% de carga podem ser vistas na Figura 15.

As curvas de degradação térmica (TG), Figura 15, para os dois sistemas analisados (puro e incorporado com 10% de carga) apresentam perfis semelhantes com três regiões de perda de massa. A partir da derivada da curva termogravimétrica (DTG) é possível determinar o ponto de início da degradação para as diferentes regiões observadas. O primeiro pico de degradação observado em torno de 130°C pode estar associado à desidratação das estruturas, perda de solventes ou presença de impurezas; o segundo em torno de 214°C associado à quebra das cadeias da resina epóxi não curada, e o terceiro pico, a cerca de 380°C , atribuído à degradação térmica do sistema epóxi curado [55-58]. As semelhanças dos perfis de degradação dos

sistemas epóxi evidenciam que a presença da carga não afeta de forma significativa o perfil de degradação do polímero.

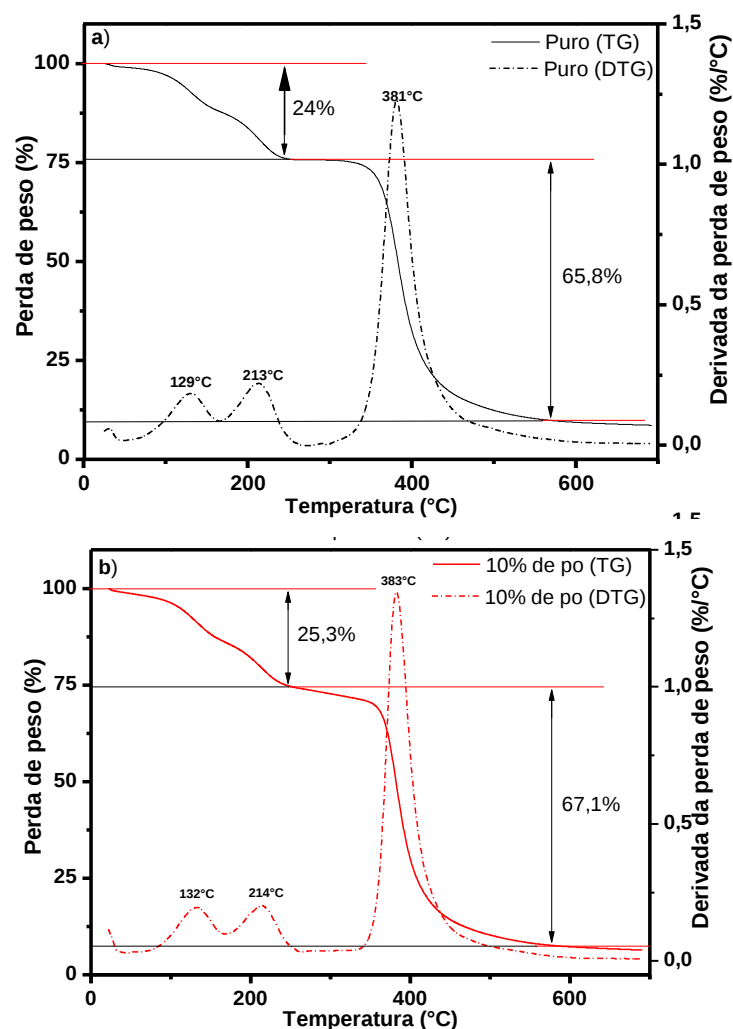


Figura 15 – Curvas de degradação (TG e DTG) do sistema polimérico de cura ambiente, puro (a) e incorporado com 10% de carga (b).

As possíveis interações moleculares entre a carga e a resina foram verificadas por FTIR, e os espectros podem ser vistos na Figura 16. O espectro referente ao sistema epóxi puro (Figura 16-a) apresenta uma banda característica em torno de 3344 cm^{-1} referente aos grupos OH presentes na estrutura química do DGEBA antes da cura e os grupos hidroxila gerados da reação entre a poliamina aromática e o DGEBA, que não são consumidos na reação de cura, como sugerido por Shechter, Dusek e Bleha *apud in Costa (1999) [59]*. A representação esquemática da reação de cura entre o anel

epoxídico da resina e a poliamina aromática (endurecedor) pode ser observada na Figura 17.

Na faixa de 3033 a 2872 cm^{-1} podemos encontrar também picos típicos de resinas à base de bisfenol A atribuídos à presença de metilas ligadas ao carbono terciário entre os anéis aromáticos. A identificação dos picos característicos a estrutura lignocelulósica do pó de coco utilizado como carga pode ser observada na Figura 18. Uma descrição detalhada dos principais picos referentes aos componentes individuais do sistema polimérico antes da mistura e da cura e dos sistemas epóxi puro e com carga após a cura pode ser observada na tabela no Anexo 1 do trabalho.

Para todos os sistemas incorporados, 1%, 5% e 10% (Figura 16-b, 16-c e 16-d), foi possível identificar a presença dos picos característicos do sistema epóxi puro. Porém, picos referentes à presença da carga não foram identificados devido à sobreposição dos picos do sistema polimérico. A semelhança nos espectros dos sistemas contendo carga, sem alteração dos picos característicos dos sistemas epóxi puro, evidencia que a presença da carga não alterou a estrutura química do polímero.

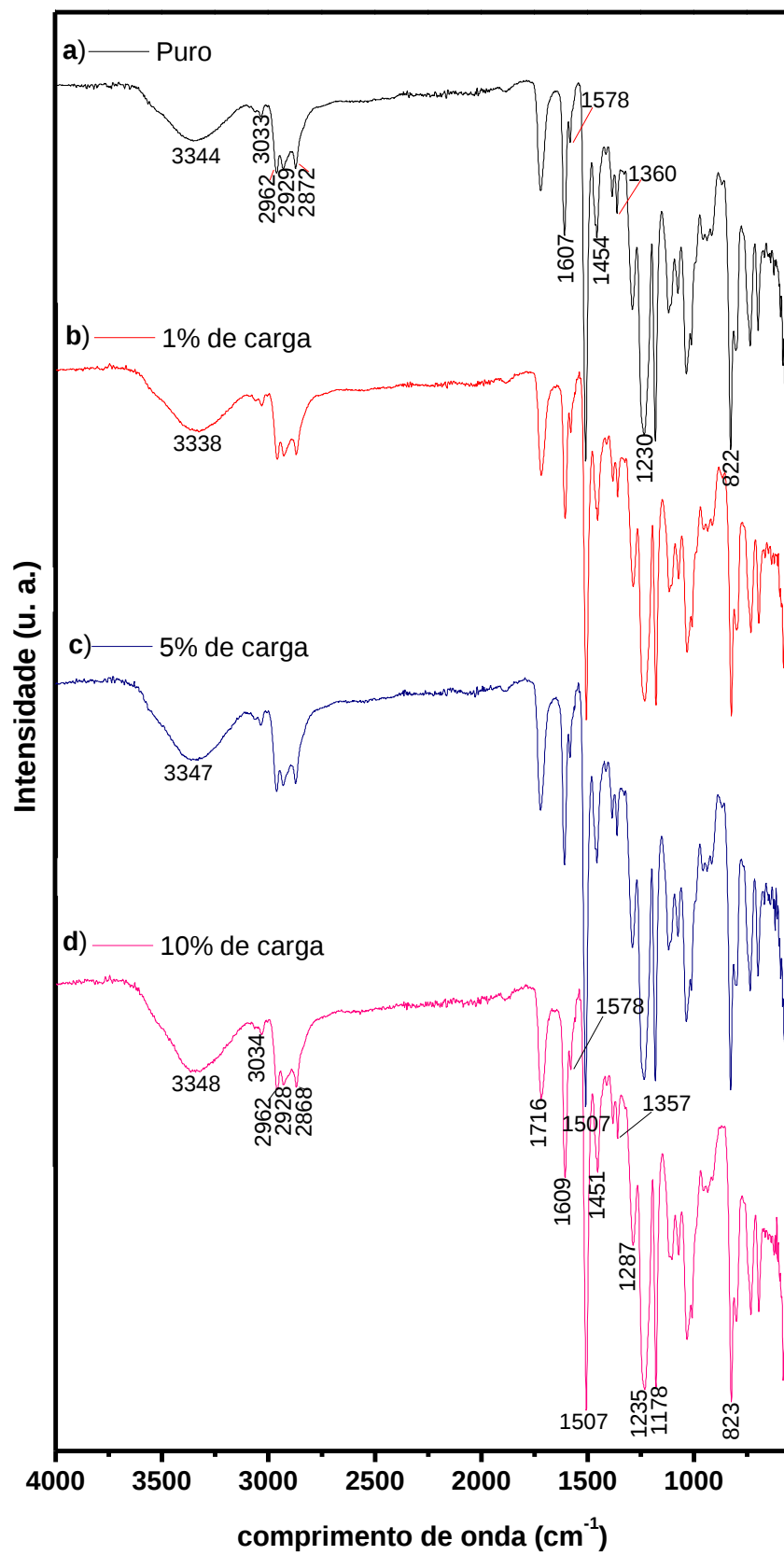


Figura 16 – Espectros dos sistemas epóxi de cura ambiente, puro (a) e incorporado com 1% (b), 5% (c) e 10% (d) de carga.

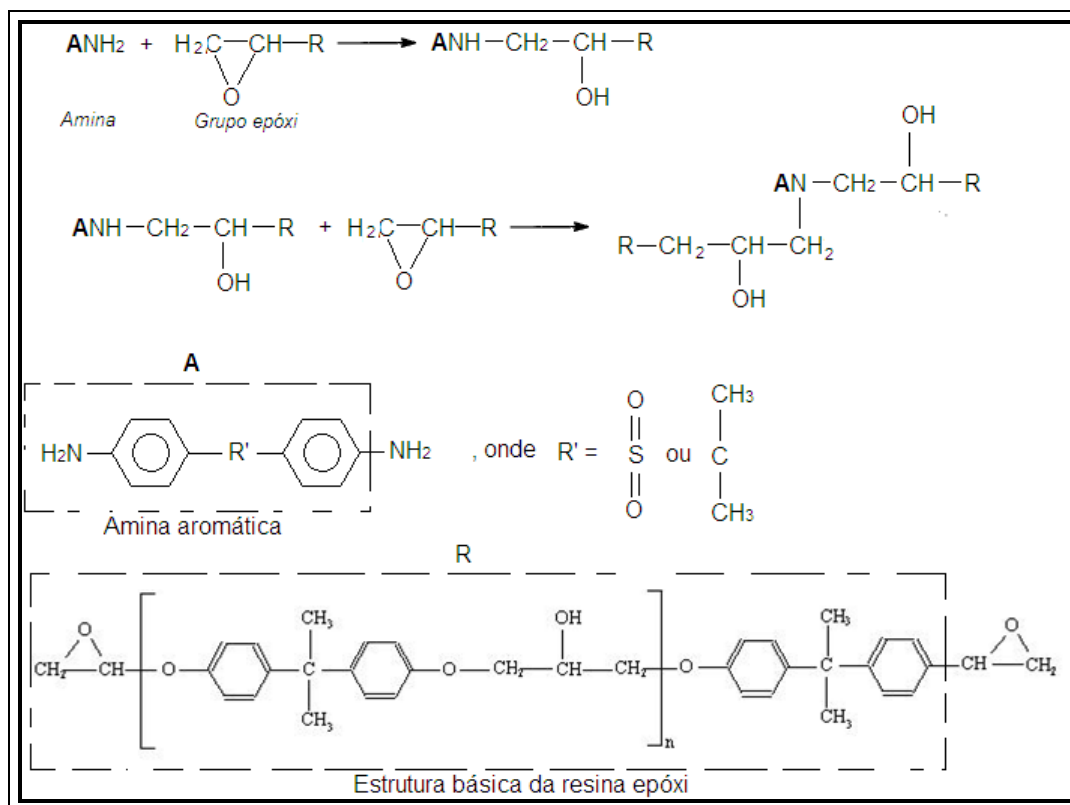


Figura 17 – Representação da reação de cura entre o endurecedor à base de amina e a resina epóxi.

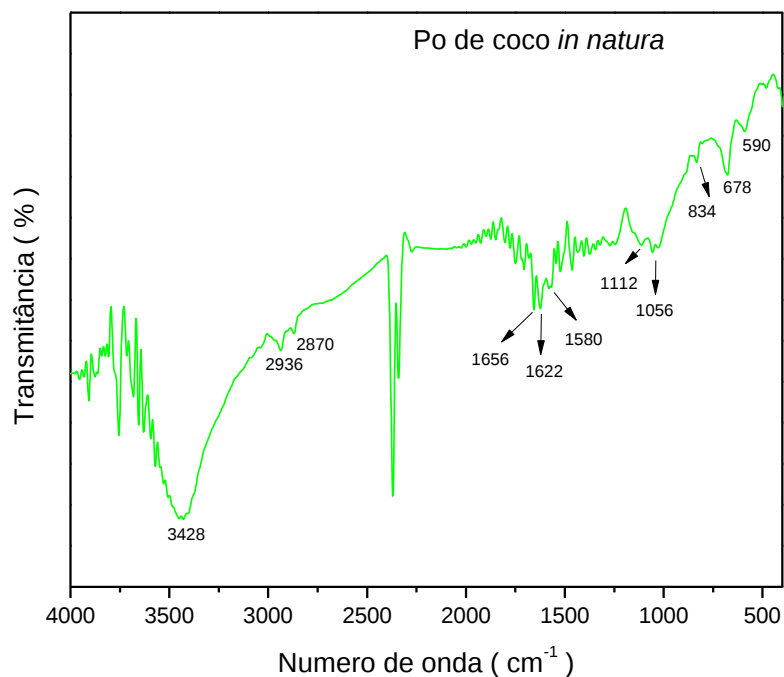


Figura 18 – Espectro do pó de coco *in natura* utilizado como carga.

As medidas de termogravimetria e infravermelho confirmam que não há modificação intramolecular devido à presença da carga, indicando que os eventos observados nos ensaios mecânicos, na análise dinâmico-mecânica e análise morfológica estão especialmente relacionados a interações intermoleculares entre a carga e a matriz.

5.1.2. Sistema epóxi de cura a quente

Os resultados dos testes de tração realizados nos sistemas poliméricos de cura a quente, puro e com adição de carga, podem ser vistos nas curvas tensão-deformação representativas desses sistemas na Figura 19. No gráfico podemos observar que todos os sistemas apresentaram um comportamento frágil caracterizado pela falha na região elástica da curva, sendo que os sistemas contendo a carga apresentaram valores de tensão e deformação inferiores ao sistema puro.

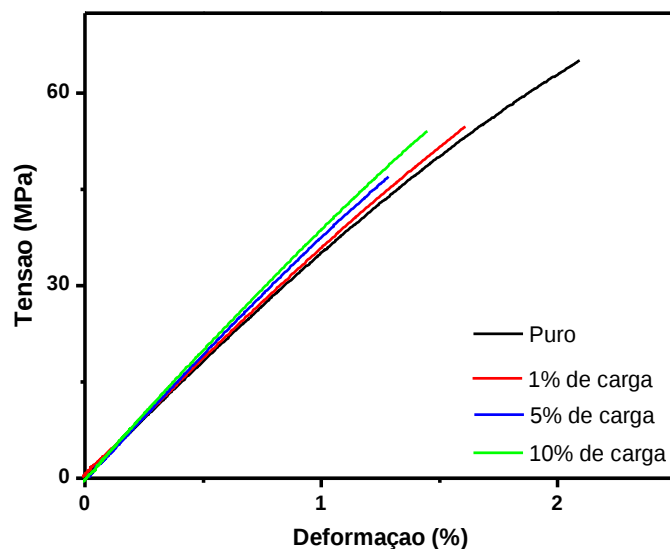


Figura 19 - Curvas tensão-deformação características dos sistemas poliméricos de cura a quente.

Na Tabela 5 podemos observar os valores médios das principais propriedades mecânicas obtidos dos ensaios de tração e o intervalo de confiança para cada propriedade, calculados pela distribuição de *student* (t) utilizando intervalo de confiança

de 95%. Os gráficos das análises estatísticas contendo a média e variabilidade para cada propriedade estudada podem ser vistos na Figura 20.

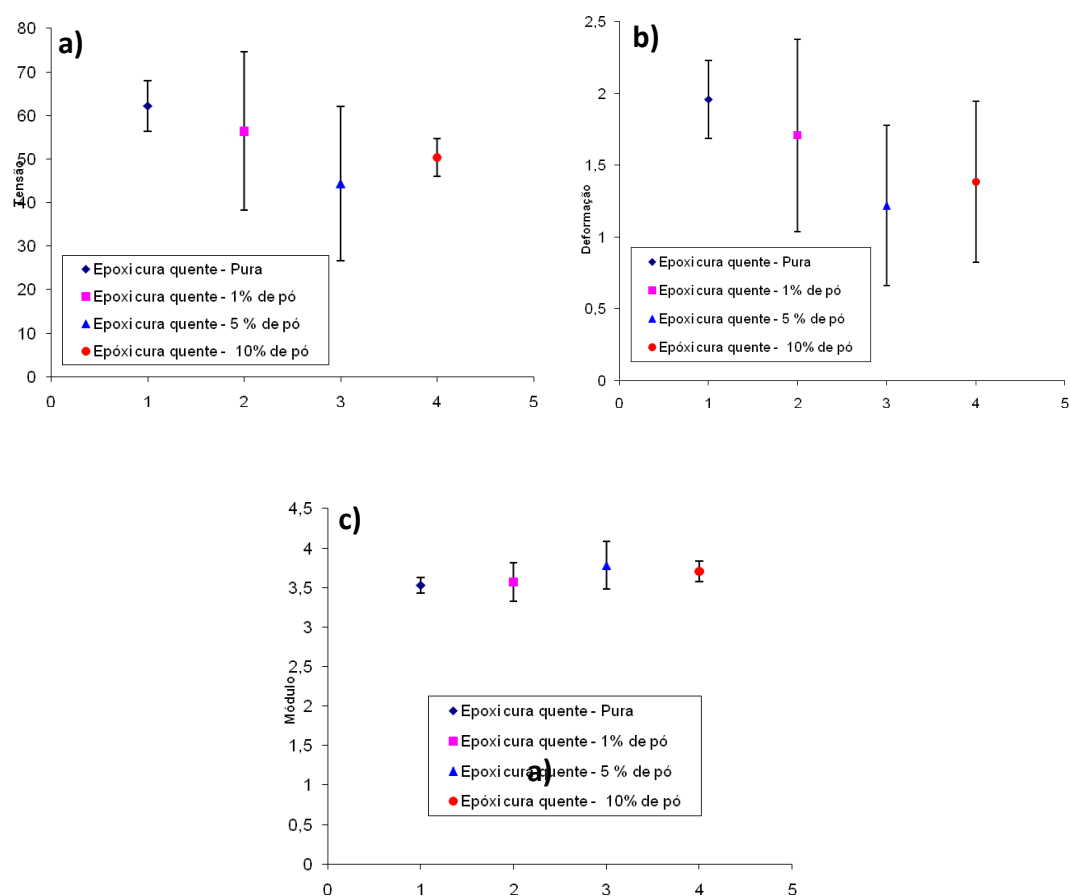


Figura 20 - Média e variabilidade para as propriedades de tensão (a), deformação (b) e módulo de elasticidade (c) dos sistemas poliméricos de cura a quente.

Para a propriedade de tensão (Figura 20-a) as amostras contendo 1% e 5% de carga não exibiram diferença significativa em termos de média em relação aos sistemas puro e incorporado com 10%. Todavia, entre esses dois últimos sistemas não há equivalência estatística. Para as propriedades de deformação e módulo de elasticidade (Figura 20-b e 20-c, respectivamente) todos os sistemas exibiram equivalência estatística em termos da média.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas médias e intervalo de confiança dos sistemas poliméricos de cura a quente.

Sistemas	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
<i>Puro</i>	<i>61±5,8</i>	<i>1,9±0,3</i>	<i>3,5±0,1</i>
<i>1%</i>	<i>56±18</i>	<i>1,7±0,7</i>	<i>3,6±0,2</i>
<i>5%</i>	<i>44±18</i>	<i>1,2±0,6</i>	<i>3,8±0,3</i>
<i>10%</i>	<i>49±10</i>	<i>1,4±0,3</i>	<i>3,7±0,3</i>

O comportamento de redução na tensão de ruptura com o aumento da quantidade de carga adicionada foi observado por Shao-Yun Fu *et. al.* (2008) [38] e está relacionado com a adesão da carga ao polímero, pois a transferência de tensão efetiva é o fator mais importante que contribui para a resistência de polímeros contendo carga. Para partículas ligadas fracamente, a transferência de tensão na interface polímero/partícula é ineficiente. A descontinuidade na forma de descolamento existe devido à pouca aderência da partícula ao polímero. Então, a partícula não pode transferir o carregamento, e assim a resistência do compósito decresce com o aumento da quantidade de partículas.

As propriedades viscoelásticas dos sistemas foram verificadas nas curvas do módulo de elasticidade dinâmico em função da temperatura e são observadas na Figura 21. Nesta Figura é possível verificar a presença das três regiões viscoelásticas características de polímeros termorrígidos. A primeira região (região vítrea) apresenta uma faixa extensa e similar a todos os sistemas, apresentando maior rigidez em uma ampla faixa de temperatura, em especial, quando essa região é comparada à primeira região do sistema epóxi de cura ambiente. Porém, a presença da carga na matriz afeta a região borrachosa, e o surgimento dessa região ocorreu em temperaturas mais baixas para os sistemas incorporados.

Módulos de elasticidade dinâmicos mais altos foram obtidos para os sistemas incorporados (Figura 21), em particular, para o sistema incorporado com 1% de carga que se apresentou anômalo. Esta anomalia pode estar relacionada à variação na área do corpo de prova utilizado nos testes, pois a determinação do módulo de elasticidade dinâmico também é uma função da geometria do corpo de prova e não foi considerada nas medidas. O aumento do módulo para os sistemas contendo carga em relação ao

sistema puro está relacionado com a restrição à mobilidade das cadeias poliméricas a solicitações mecânicas. Segundo Ji-Fang Fu *et. al.* (2008) [26], em seu estudo da incorporação de poli(glicol trietileno-trimetílico anidrido) éster epóxi para tenacificação de resinas epóxi, o aumento do módulo para os sistemas contendo a carga está relacionado a um nível elevado de interações entre a carga e o polímero.

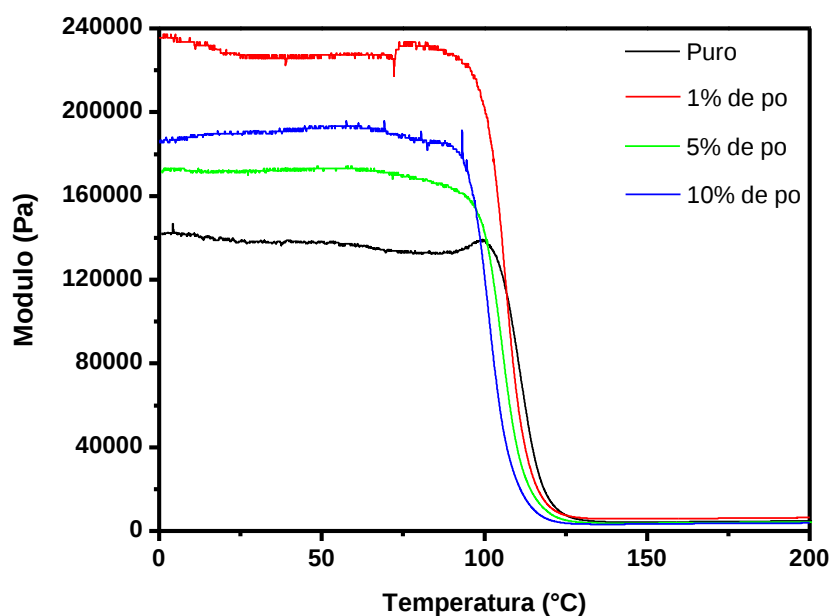


Figura 21 – Curvas do módulo de elasticidade dinâmico em função da temperatura para os sistemas poliméricos de cura a quente, puro e incorporados.

As temperaturas de transição vítrea para os sistemas de cura a quente foram retiradas das curvas da tangente de delta em função da temperatura, obtidas das análises dinâmico-mecânicas (DMA) e podem ser vistas na Figura 22. Os sistemas incorporados com carga (1, 5 e 10%) apresentaram uma redução pouco significativa na temperatura de transição vítrea (116°, 113° e 112°C, respectivamente) quando comparados ao sistema puro (119°C). Essa redução é gradativa e inversamente proporcional à porcentagem de carga adicionada à matriz, sugerindo a tendência de que quanto maior a quantidade de carga adicionada ao sistema epóxi de cura a quente maior é a redução na T_g .

De acordo com Doan (2006) [53], a altura do pico de transição vítrea indica o caráter de amortecimento da amostra. O parâmetro viscoelástico elevado de amortecimento da resina epóxi curada reduz com o aumento do reforço. Pode-se

assumir que a interação na interface entre a carga e a matriz reduz o número de unidades de cadeia envolvidos na transição vítrea, provocando uma diminuição na amplitude do pico em comparação com o sistema puro. Para compósitos, diz-se que a altura do pico de amortecimento está relacionada com a dissipação de energia interna da interfase, a matriz e a carga.

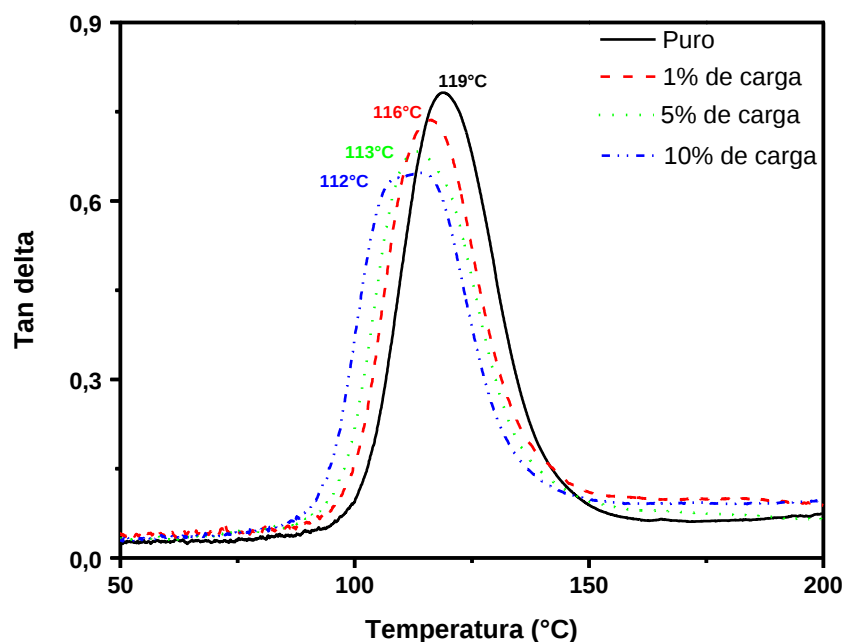


Figura 22 – Temperaturas de transição vítrea dos polímeros de cura a quente obtidas das curvas de variação da $\tan \delta$.

Nas imagens das superfícies de fratura feitas em microscópio estereoscópico, Figura 23, é possível detectar características de sistemas com comportamento frágil para todos os sistemas estudados. Dentre as características podemos destacar três regiões distintas na superfície de fratura: 1 - Região de iniciação da trinca (nucleação da falha), 2 - Região de propagação de trincas e 3- Região final da falha. As falhas ocorreram na superfície externa do corpo de prova ou próxima a ela, onde a transferência de carga a que o polímero está sendo submetido não é eficiente e por este motivo é onde geralmente se inicia a falha.

As semelhanças na morfologia da superfície de fratura dos sistemas observados no microscópio estereoscópico não foram comprovadas na análise com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – Figura 24. Em uma análise feita na região 2

(propagação de trincas) para o sistema puro (Figura 24-a) e incorporado com 1% de carga (Figura 24-b) é possível verificar diferenças nos modos de falha. Para o sistema puro, observa-se a presença de marcas cônicas ou semi-elípticas características das regiões de propagação de trincas (região 2) e final de falha (região 3), presentes em materiais frágeis [60–61], que ocorrem em consequência do movimento entre a trinca principal e as trincas secundárias que crescem radialmente durante o processo de fratura [62]. Essas marcas não foram observadas para os sistemas incorporados com carga, indicando que a carga presente na matriz polimérica modifica os modos de falha do polímero.

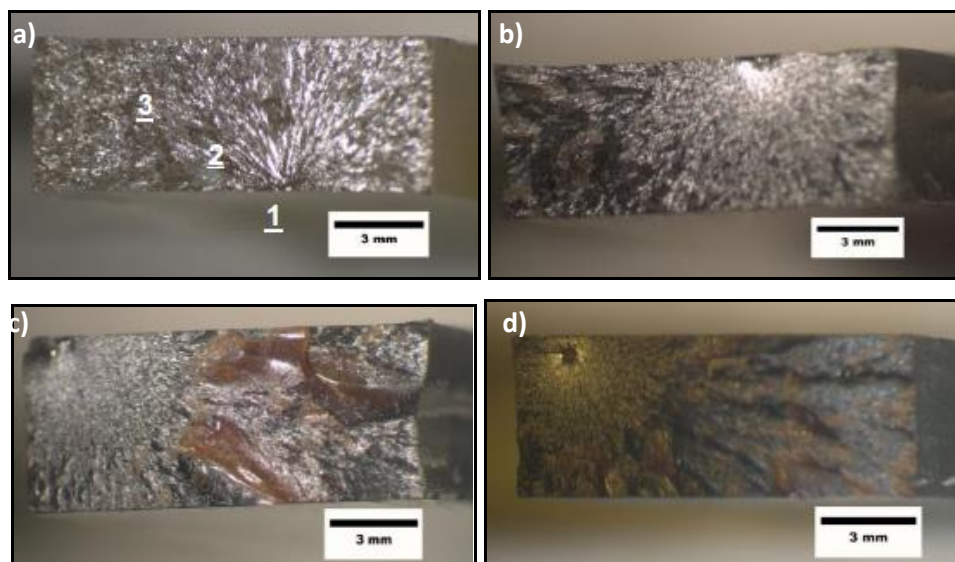


Figura 23 - Fractografias dos sistemas epóxi de cura a quente, puro (a) e incorporado com carga nas proporções de 1% (b), 5% (c) e 10% (d).

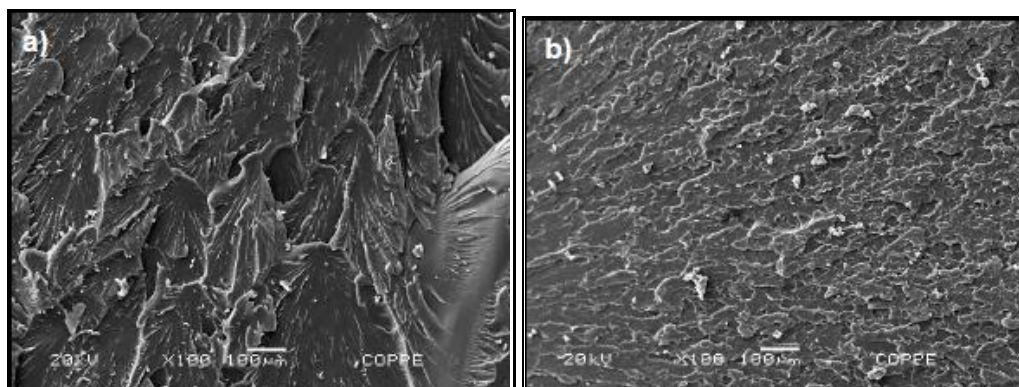


Figura 24 - Micrografias em MEV dos sistemas de epóxi cura a quente, puro (a) e incorporado com 1% de carga (b).

A verificação do ciclo de cura dos polímeros de cura a quente, puro e incorporado com 1% de carga foi feita por calorimetria diferencial de varredura (DSC), e na Figura 25 pode-se observar as curvas térmicas da 1ª e 2ª corridas para cada um desses sistemas. Os termogramas obtidos para os dois sistemas apresentam perfis similares, ambos apresentando uma banda discreta de liberação de energia no primeiro trecho da 1ª corrida em temperaturas inferiores a 100°C, provavelmente devido à presença de alguns sítios residuais de reticulação que são favorecidos pelo calor, permitindo, dessa forma, a mobilidade das cadeias e a formação das ligações cruzadas. Em seguida, é possível verificar um pico exotérmico na 1ª e 2ª corridas, a 124°C, que é atribuído à transição vítrea do polímero. A presença da carga na porcentagem de 1% não afeta o comportamento térmico do polímero.

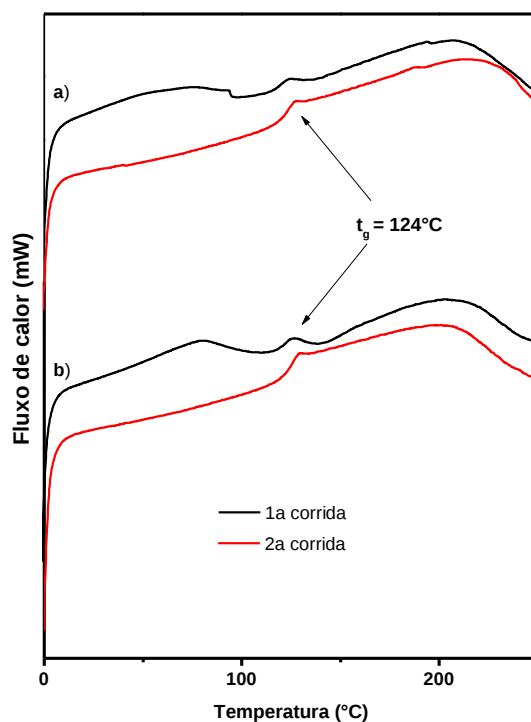


Figura 25 – Análise por DSC do ciclo de cura do sistema epóxi de cura a quente, (a)puro e (b) incorporado com 1% de carga.

As análises feitas anteriormente mostram a provável existência de ligações secundárias fracas (intermoleculares) entre a carga e a resina. Técnicas como FTIR e TG

mostram que a presença da carga não causa modificações intramoleculares no polímero.

As curvas de degradação térmica para o sistema puro e incorporado com 1% de carga por termogravimetria podem ser vistas na Figura 26. Nos termogramas é possível observar que a degradação do sistema puro, assim como para o sistema incorporado com 1% de carga, ocorre em uma única etapa. Essa etapa de degradação está relacionada com a deterioração do sistema epóxi curado.

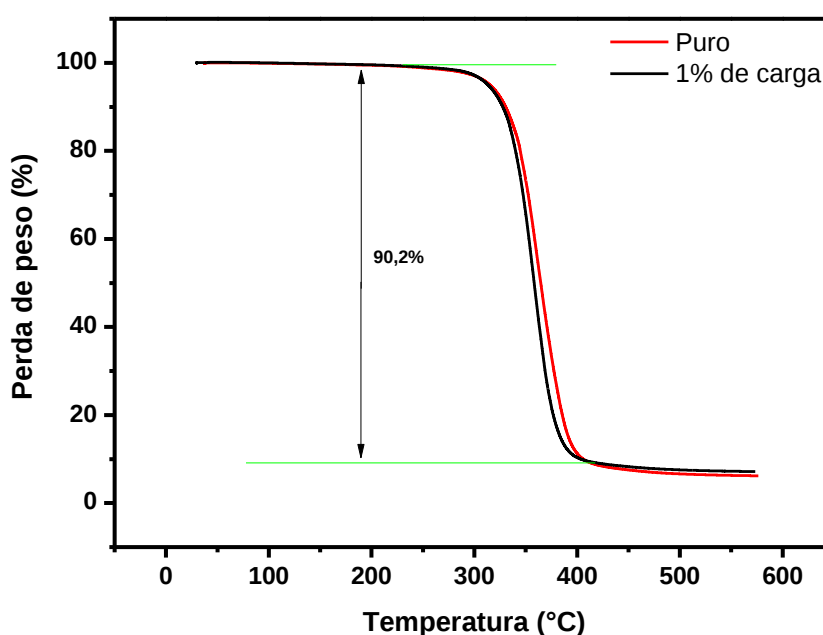


Figura 26 – Curvas de degradação (TG) do sistema polimérico de cura a quente, puro (a) e incorporado com 1% de carga (b).

Na Figura 27 podemos observar os espectros para todos os sistemas, puro e incorporados. No espectro do sistema puro (Figura 27-a) pode-se observar a presença de picos característicos de sistemas poliméricos à base de DGEBA. Picos na faixa de 3023 a 2872 cm^{-1} são atribuídos à presença de metilas ligadas ao carbono terciário entre os anéis aromáticos e do pico em 1037 cm^{-1} , referentes à presença de éter aromático, evidencia essas características. Porém, a banda referente aos grupos OH da estrutura do polímero antes da cura, em torno de 3500 cm^{-1} , não foi verificada para o sistema puro após a cura, indicando que esses grupos são consumidos durante o processo de reticulação.

A presença dos picos referentes ao sistema polimérico curado é verificada nos espectros dos sistemas incorporados (Figura 27-b, 27-c e 27-d). Entretanto, nos espectros da Figura 25- c e 25-d referentes aos sistemas incorporados com 5% e 10% de carga, respectivamente, pode-se observar a presença discreta da banda referente à vibração dos grupos OH. Entretanto, a presença dessas bandas nesses espectros está associada aos grupos hidroxila da cadeia celulósica do pó de coco (Figura 18).

Na Figura 28 é possível observar a representação esquemática de uma das possíveis reações de cura para os sistemas epóxi, utilizando anidrido como endurecedor. Inicialmente, os grupos hidroxilas da resina epóxi reagem com o anidrido para formar um monoéster e um grupo ácido carboxílico. Em seguida, o grupo ácido carboxílico reage com o anel epoxídico para formar um diéster e um novo grupo hidroxila; este último posteriormente reage com outro anidrido [63]. Essa reação de cura mostra que os grupos OH do DGEBA e os grupos OH gerados durante o processo participam ativamente na formação das ligações cruzadas do polímero.

A identificação dos picos, característicos da estrutura lignocelulósica do pó de coco utilizado como carga, pode ser observada na Figura 18. Uma descrição detalhada dos principais picos referentes aos componentes individuais do sistema polimérico antes da mistura e da cura e dos sistemas epóxi puro e com carga após a cura pode ser observada na tabela no Anexo 1 do trabalho.

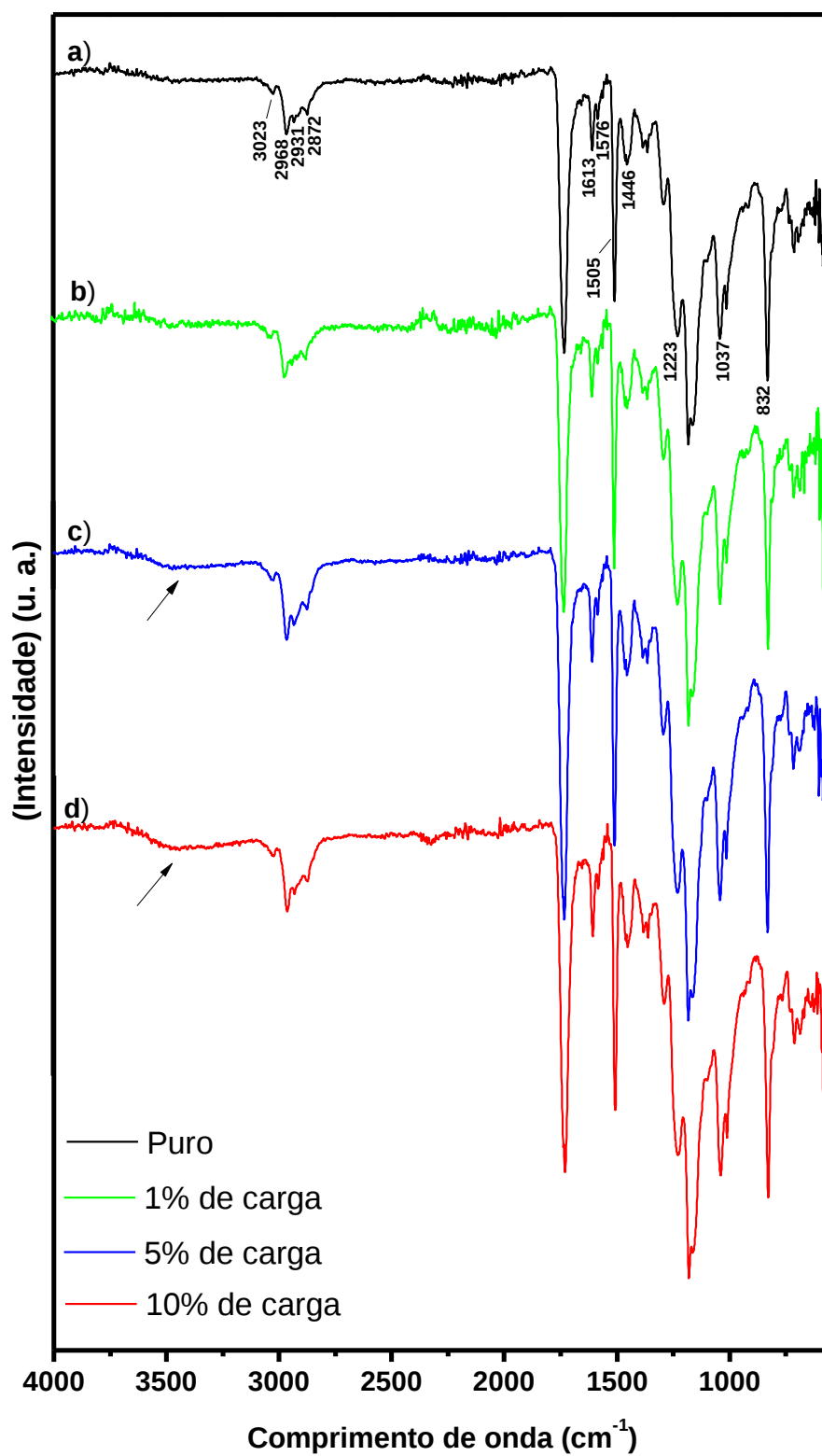


Figura 27 - Espectros dos sistemas epóxi de cura a quente, puro (a) e incorporados com 1% (b), 5% (c) e 10% (d) de carga.

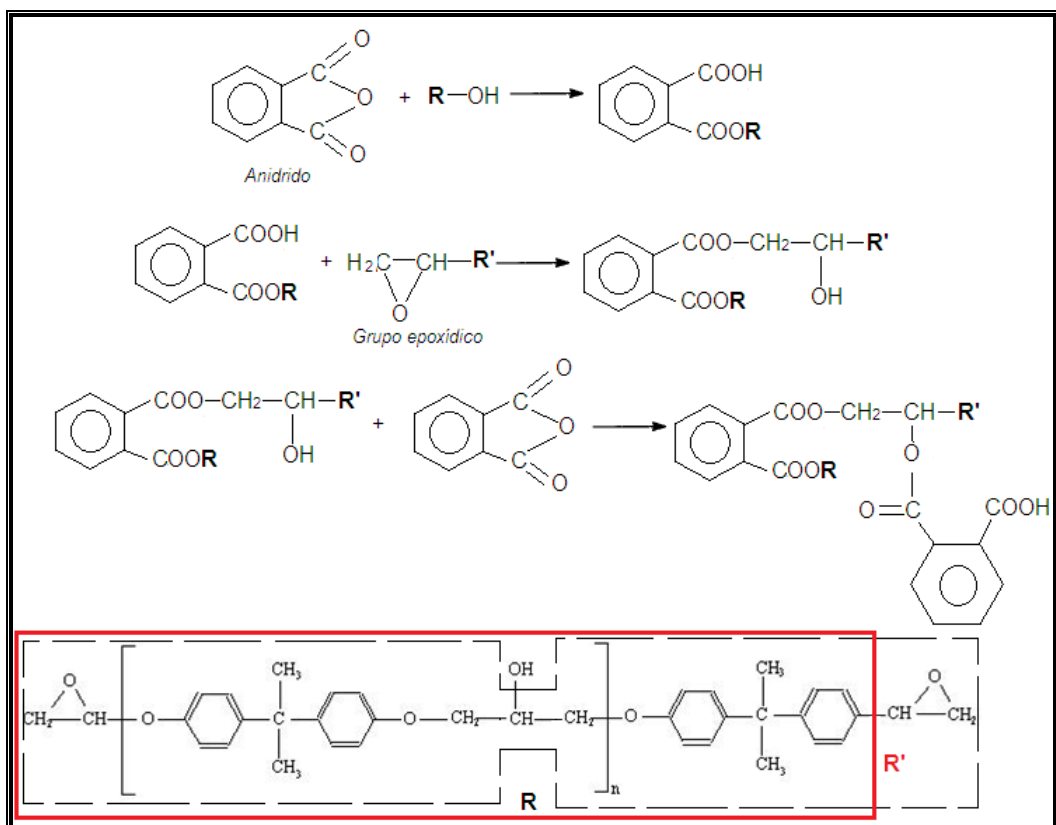


Figura 28 - Representação da reação de cura entre o endurecedor à base de anidrido e a resina epóxi.

5.1.3 – Considerações finais sobre o estudo dos sistemas poliméricos

Com base nos resultados dos ensaios mecânicos e das caracterizações realizadas nos sistemas poliméricos de cura ambiente e de cura a quente podemos concluir que:

- 1- Os sistemas contendo carga que apresentaram melhor resposta mecânica sob deformação foi o sistema epóxi de cura ambiente incorporado com 10% de carga que apresentou melhora de 35% e o sistema de cura a quente incorporado com 1% de carga;
- 2- Para todos os sistemas epóxi, cura ambiente e cura a quente, incorporado com diferentes proporções de carga, foi observada redução na t_g , aumento do módulo de elasticidade dinâmico e modificação na morfologia de fratura do polímero;
- 3- A presença da carga em ambos os sistemas poliméricos, de cura ambiente e de cura a quente, não afetou de forma significativa o ciclo de cura nem o perfil de

degradação dos polímeros. Também não foram identificadas alterações nos espectros, evidenciando que a interação que ocorre entre a carga e a matriz é intermolecular.

De posse dos resultados desses estudos foram definidos os sistemas que apresentaram maior deformação. E dessa forma, foram definidos os sistemas que seriam utilizados na próxima etapa na produção dos laminados. A próxima etapa consiste na produção de laminados de fibra de vidro “E” e laminados de fibra de carbono utilizando dois sistemas poliméricos, um padrão (fibra+resina) e outro híbrido (fibra+resina+pó). Os laminados compósitos padrão foram produzidos com resina epóxi pura (sistema de cura ambiente e sistema de cura a quente), e os laminados compósitos híbridos foram produzidos com resina de cura ambiente incorporada com 10% de carga e outro com resina de cura a quente incorporada com 1% de carga.

5.2 – Produção e caracterização de compósitos híbridos unidirecionais

Assim como na seção 4.1, estudo do sistema polimérico, esta seção foi dividida em dois tópicos: produção de compósitos híbridos de fibra de vidro “E” e produção de compósitos híbridos de fibra de carbono, com o intuito de facilitar a compreensão dos diferentes comportamentos observados para cada fibra, frente aos sistemas poliméricos utilizados e à incorporação de carga.

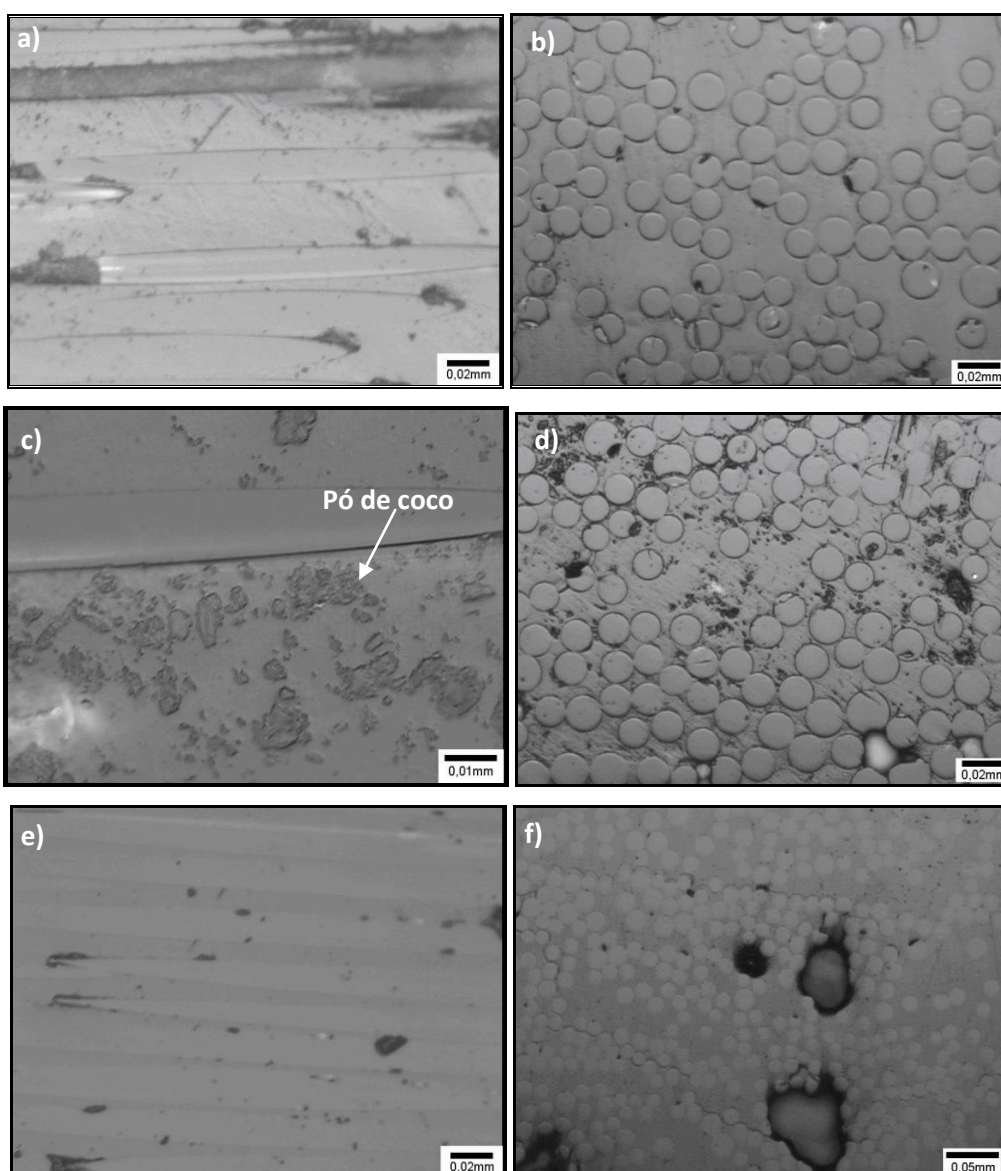
5.2.1 – Produção e caracterização de compósitos híbridos de fibra de vidro “E”

A distribuição das fibras na matriz dos compósitos híbridos de fibra de vidro pode ser vista na Figura 29, onde é possível observar a presença de defeitos, como bolhas de ar e regiões ricas em resina, ambos provenientes do processo de fabricação e intrínsecas à produção de compósitos de matriz polimérica, variando-se apenas o volume de defeitos, a depender da técnica empregada na sua fabricação, além da presença da carga incorporada à matriz para os compósitos das Figuras 29-c e 29-d.

Fatores como densidade e fração volumétrica de fibras também foram determinados para os laminados compósitos, por picnometria e por queima, respectivamente, com a finalidade de caracterizar melhor os laminados produzidos. Os dados obtidos nos experimentos são resumidos na Tabela 6, onde valores semelhantes foram obtidos, no geral, para os compósitos.

Tabela 6 – Valores médios de densidade e fração volumétrica de fibras dos compósitos de fibra de vidro “E”.

Compósitos	Densidade (g/mL)	Fração volumétrica de fibras (%)
<i>Resina epóxi de cura ambiente</i>		
<i>Puro</i>	1,8±0,03	46±1,2
<i>10% de carga</i>	1,7±0,03	45±1,0
<i>Resina epóxi de cura a quente</i>		
<i>Puro</i>	1,8±0,05	48±0,9
<i>1% de carga</i>	1,8±0,04	45±1,6



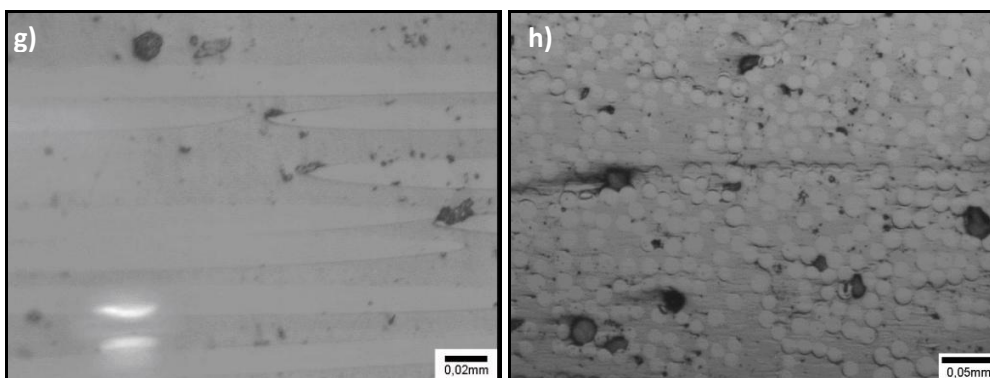


Figura 29 - Compósitos de vidro “E” com matriz epóxi de cura a frio (a; b) e incorporada com 10% de carga (c; d), com matriz epóxi de cura a quente (e; f) e incorporada com 1% de carga (g; h).

Os compósitos híbridos unidirecionais de fibra de vidro “E” foram testados em tração uniaxial. A Figura 30 mostra as curvas tensão-deformação representativas para todos os compósitos híbridos produzidos, onde se pode observar a diferença na inclinação das curvas e no comportamento mecânico.

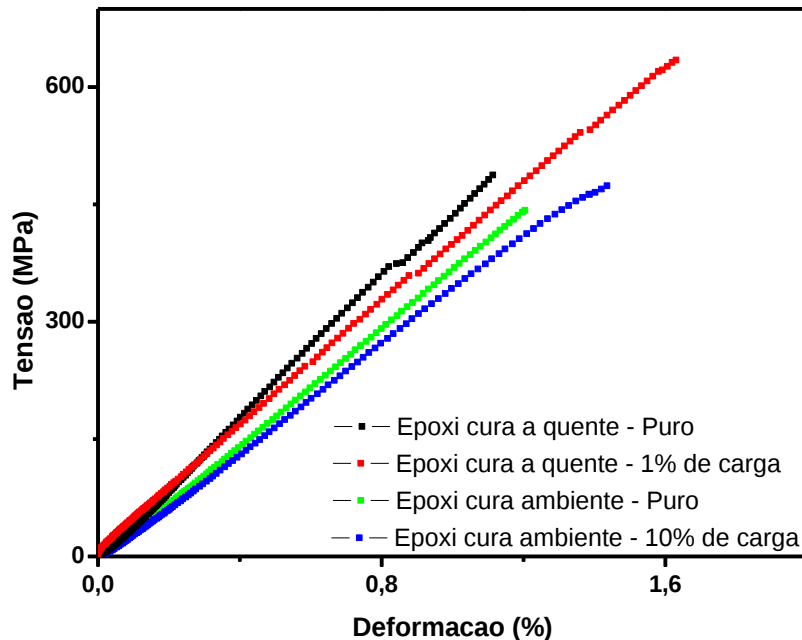


Figura 30 - Curvas tensão-deformação representativas dos compósitos híbridos de fibra de vidro “E”.

A Tabela 7 apresenta os valores médios das propriedades mecânicas e o intervalo de confiança gerado da análise estatística, utilizando a distribuição de *student* (t) e intervalo de confiança de 95%. Os gráficos das análises estatísticas contendo a média e variabilidade para cada propriedade estudada podem ser vistas na Figura 31. A análise estatística mostra que para a propriedade de módulo de elasticidade, os compósitos híbridos produzidos com os diferentes sistemas poliméricos e incorporados com diferentes proporções de carga são equivalentes estatisticamente entre si.

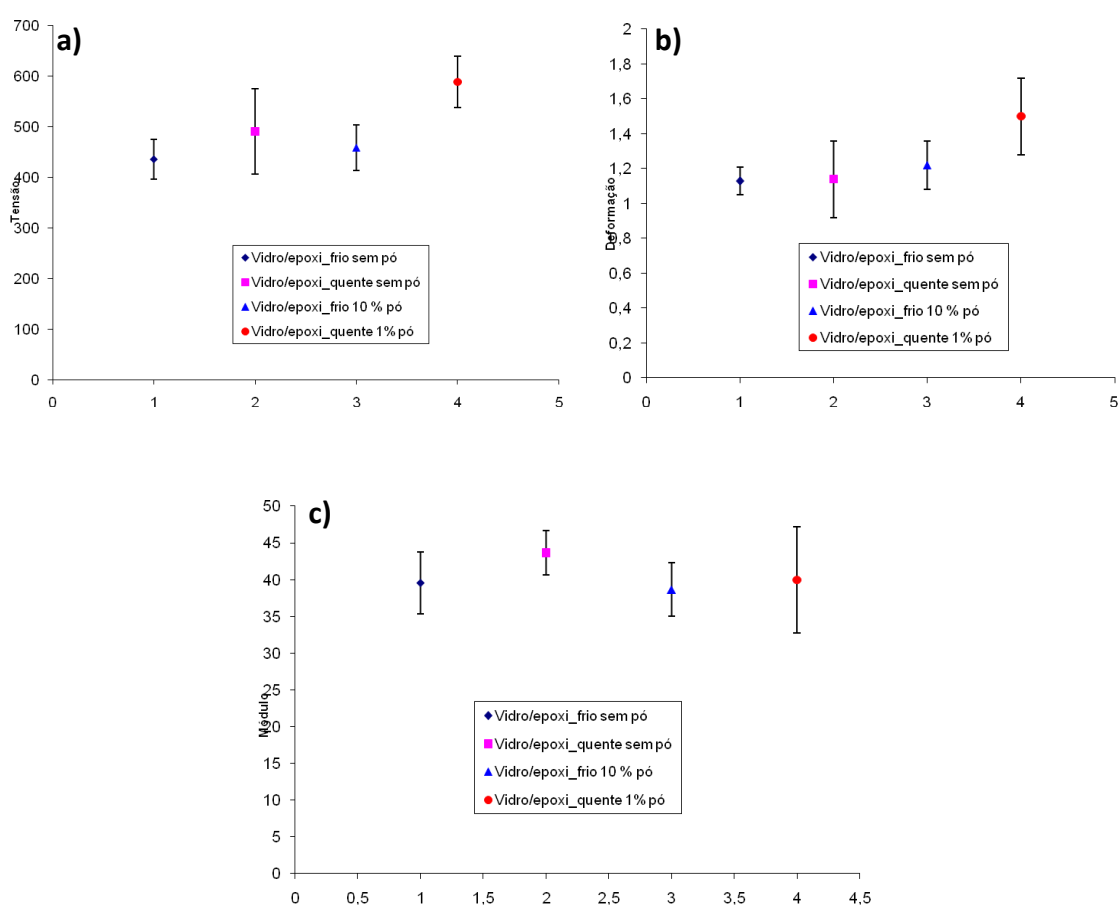


Figura 31 - Média e variabilidade para as propriedades de tensão (a), deformação (b) e módulo de elasticidade (c) dos laminados compósitos de fibra de vidro “E”.

Para a propriedade de tensão (Figura 31-a), os compósitos produzidos com resina epóxi de cura ambiente, sem carga com 10% de carga, e o compósito produzido com resina epóxi de cura a quente sem carga são equivalentes estatisticamente em termos de média, sendo que o compósito produzido com epóxi de cura a quente

incorporado com 1% de carga é equivalente somente ao compósito produzido com a mesma resina sem incorporação. Quanto à deformação (Figura 31-b), não foi observada equivalência estatística somente entre o compósito produzido com epóxi de cura ambiente sem carga e o compósito produzido com epóxi de cura à quente com 1% de carga. Já o laminado produzido com resina epóxi de cura a quente contendo 1% de carga apresentou-se estatisticamente equivalente somente aos laminados de cura a quente sem carga e de cura ambiente contendo 10% de carga

Tabela 7 – Propriedades mecânicas médias e intervalo de confiança dos compósitos de fibra de vidro “E”.

Compósitos	Tensão de fratura (MPa)	Deformação (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
<i>Resina epóxi de cura ambiente</i>			
<i>Puro</i>	<i>437±39,4</i>	<i>1,1±0,08</i>	<i>40±4,2</i>
<i>10% de carga</i>	<i>459±44,8</i>	<i>1,2±0,1</i>	<i>39±3,6</i>
<i>Resina epóxi de cura a quente</i>			
<i>Puro</i>	<i>491±84,6</i>	<i>1,1±0,2</i>	<i>44±3,0</i>
<i>1% de carga</i>	<i>590±50,4</i>	<i>1,5±0,2</i>	<i>40±7,3</i>

Analisando-se em termos dos grupos de compósitos produzidos com diferentes sistemas, resina epóxi de cura a quente pura e incorporada com 1% de carga ou resina epóxi de cura ambiente pura e incorporada com 10% de carga, pode-se concluir que a adição da carga não modificou as propriedades mecânicas, pois para ambos os grupos sem e com incorporação de pó não foram verificadas diferenças estatísticas significativas entre os valores.

No estudo de Manjunatha *et. al.* (2010) [64], que confeccionara laminados compósitos de fibra de vidro E/epóxi/borracha, foram observados valores de tensão e módulo de elasticidade para o compósito sem borracha de 364,8±13,1MPa e 17,50±0,60GPa, respectivamente. Para o compósito contendo 9% de borracha, valores de tensão de 345,9±14,9MPa e módulo de elasticidade de 15,28±0,42GPa, foram medidos. Esses autores concluíram que a redução nas propriedades de tensão e módulo de elasticidade foi induzida pela presença da fase de borracha. Entretanto, em testes de fadiga, a presença da borracha nos compósitos aumenta em um fator de aproximadamente três vezes a vida em fadiga.

Em teste de tração de compósitos unidirecionais produzidos com resina epóxi e fibra de vidro sem adição de carga conduzidos no trabalho de Ochelski e Gotowicki (2009) [65] valores de tensão de 665,1MPa e módulo de elasticidade de 35,21GPa foram encontrados e mostram-se mais próximos dos valores encontrados para os sistemas compósitos híbridos estudados nesse trabalho. Porém, fatores como tipo da fibra, técnica empregada na confecção do compósito e fração volumétrica de fibras podem variar de forma significativa as propriedades finais do compósito.

Todos os laminados testados falharam por delaminação. A superfície delaminada foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as características da falha podem ser observadas nas Figuras 32 e 33. Na Figura 32, referente aos compósitos produzidos com resina epóxi de cura ambiente, é possível verificar diferentes características nos modos de falha. A Figura 32-a apresenta características de falha da matriz de maneira dúctil que se dá pelo arrancamento das fibras e a formação de marcas de rio na matriz [66]. Entretanto, para a Figura 32-b, além do arrancamento das fibras, a falha na matriz é caracterizada pela presença de “cristas de galo” presentes em materiais frágeis, que ocorrem devido ao cisalhamento ao longo dos principais planos de tensão normal nas regiões ricas em resina entre as fibras [66].

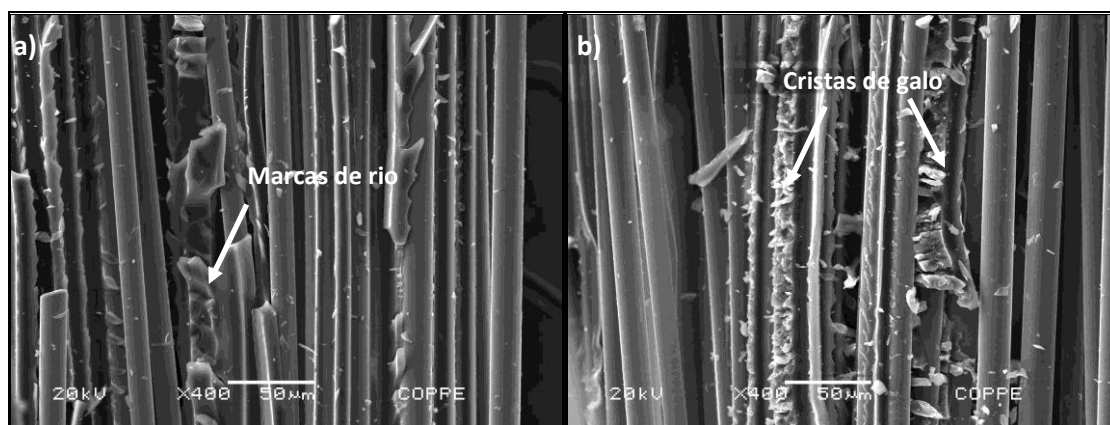


Figura 32 – Micrografias da superfície de delaminação dos laminados de fibra de vidro produzidos com resina epóxi de cura ambiente: a) Puro e b) incorporado com 10% de carga.

Na Figura 33-a, o modo de falha apresenta características de delaminação interlaminar que ocorrem devido a tensões interlaminares geradas durante o ensaio

mecânico. Nesse modo de falha é possível observar que a falha ocorre na matriz, e a direção da propagação das trincas é perpendicular ao eixo das fibras. Na região rica em resina pode-se observar a sobreposição das “cristas de galo” ao longo de toda a região de falha. Na Figura 33-b, o arrancamento das fibras e a presença de “cristas de galo”, características de falha da matriz, podem ser observados. Para todos os laminados estudados foi possível observar a superfície lisa da fibra sem matriz, sugerindo pouca aderência das fibras à matriz.

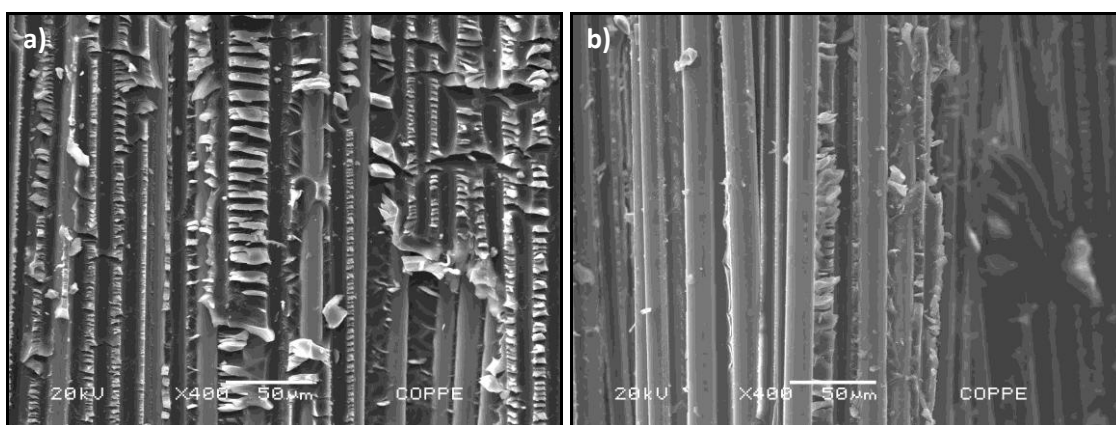


Figura 33 – Micrografias da superfície de delaminação dos laminados de fibra de vidro produzidos com resina epóxi de cura a quente: a) Puro e b) incorporado com 1% de carga.

5.2.2 – Produção e caracterização de compósitos híbridos de fibra de carbono

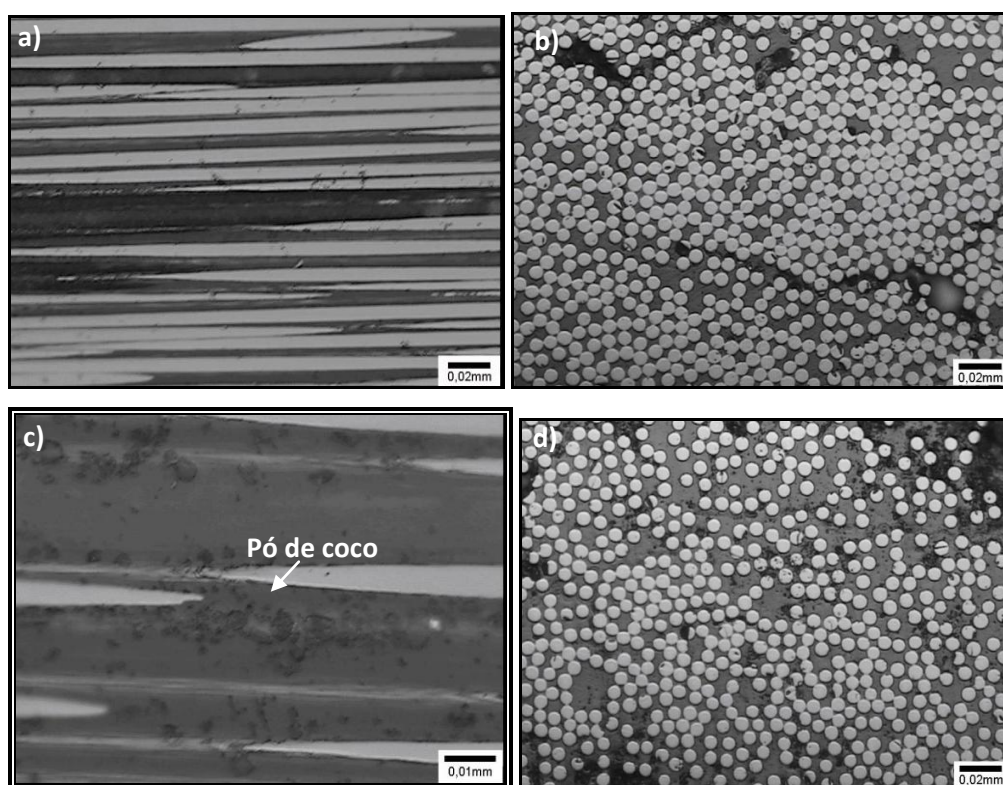
A distribuição das fibras na matriz dos compósitos híbridos de fibra de carbono pode ser vista na Figura 34, onde é observada a presença de defeitos, como bolhas de ar e regiões ricas em resina, ambas provenientes do processo de fabricação. Esses defeitos são intrínsecos à produção de compósitos de matriz polimérica, variando-se apenas o volume de defeitos, a depender da técnica empregada na sua fabricação [67]. Nas imagens também é possível observar a presença da carga incorporada à matriz para os compósitos das Figuras 34-c e 34-d.

Fatores como densidade e fração volumétrica de fibras também foram determinados para os laminados compósitos, por picnometria e por queima, respectivamente, com a finalidade de caracterizar melhor os laminados produzidos. Os

dados obtidos nos experimentos são resumidos na Tabela 8, onde valores semelhantes foram obtidos, no geral, para os compósitos.

Tabela 8 – Valores médios de densidade e fração volumétrica de fibras dos compósitos de carbono.

Compósitos	Densidade (g/mL)	Fração volumétrica de fibras (%)
<i>Resina epóxi de cura ambiente</i>		
<i>Puro</i>	1,54±0,02	54,34±1,59
<i>10% de carga</i>	1,53±0,01	46,48±0,78
<i>Resina epóxi de cura a quente</i>		
<i>Puro</i>	1,55±0,02	59,72±0,48
<i>1% de carga</i>	1,52±0,02	45,28±0,20



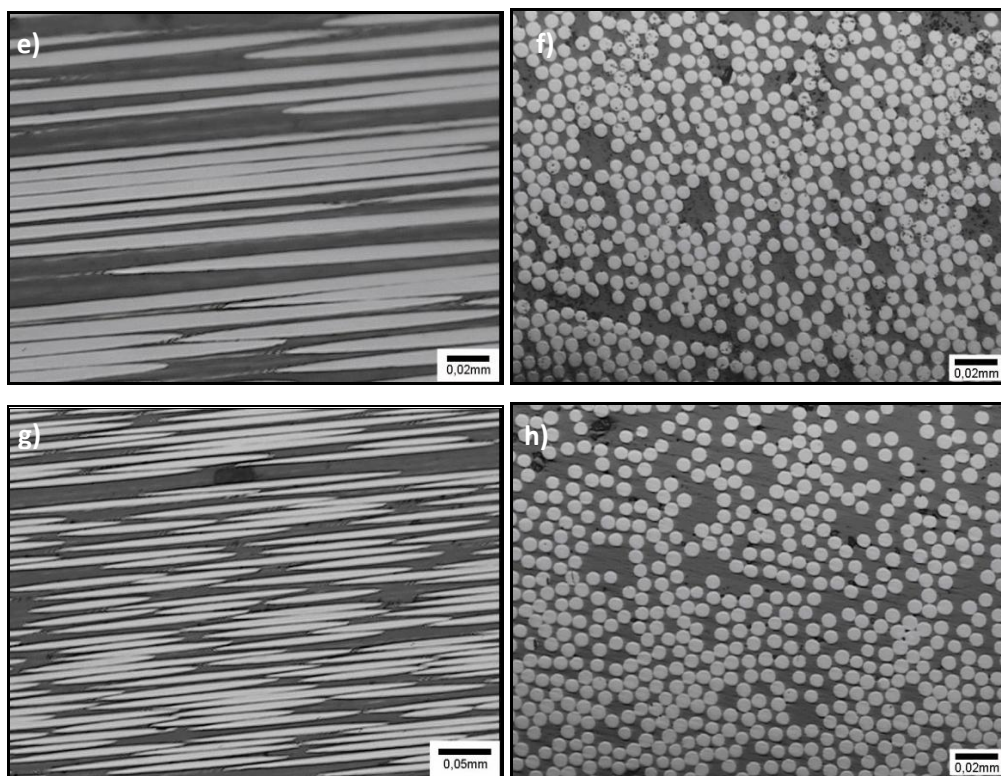


Figura 34 – Compósitos híbridos de carbono com matriz epóxi de cura a frio (a; b) e incorporado com 10% de carga (c; d), com matriz epóxi de cura a quente (e; f) e incorporado com 1% de carga (g; h).

Os compósitos híbridos unidirecionais de fibra de carbono foram testados em tração uniaxial. A Figura 35 mostra as curvas tensão-deformação representativa para todos os compósitos produzidos onde se podem ser observadas curvas com inclinações semelhantes para todos os compósitos produzidos e comportamentos semelhantes em tração e deformação para todos os compósitos, exceto para o compósito produzido com fibra de carbono e resina epóxi de cura ambiente.

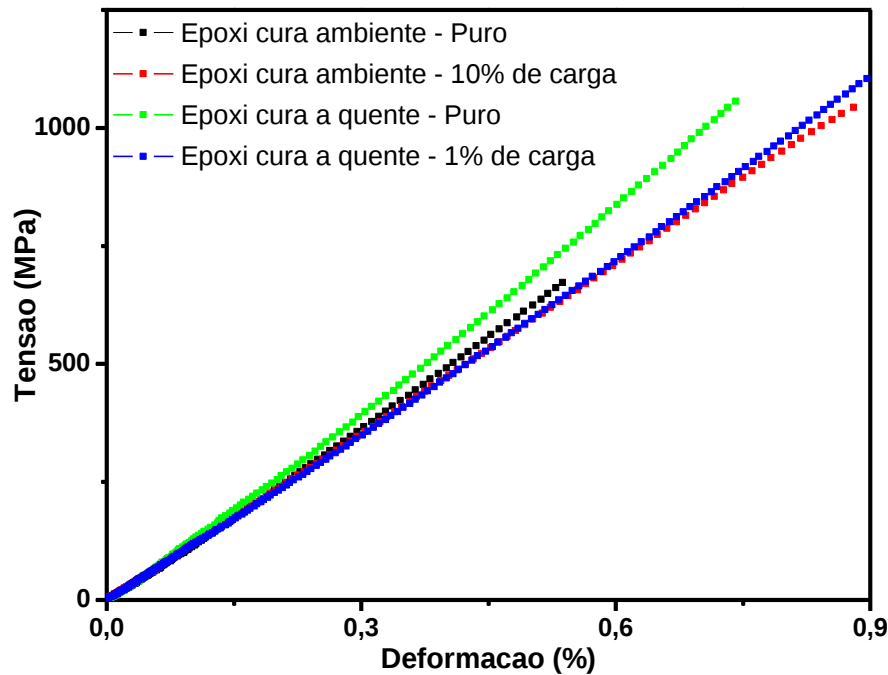


Figura 35 - Curvas tensão-deformação representativas dos Laminados de fibra de carbono.

A Tabela 9 apresenta os valores médios das propriedades mecânicas e o coeficiente de variação obtido dos dados do ensaio de tração utilizando a distribuição de *student* (t) e intervalo de confiança de 95%. Os gráficos das análises estatísticas contendo a média e variabilidade para cada propriedade estudada podem ser vistos na Figura 36. A análise estatística mostra que para as propriedades de tensão e deformação (Figura 36-a e 36-b, respectivamente) dos compósitos produzidos com resina epóxi de cura ambiente com 10% de carga e dos compósitos produzidos com resina epóxi de cura a quente puro e com 1% de carga são equivalentes estatisticamente em termos de média. Porém, para o módulo de elasticidade (Figura 36-c) os quatro laminados produzidos apresentaram equivalência estatística.

Tabela 9 – Propriedades mecânicas médias e coeficiente de variação dos compósitos de fibra de carbono.

Compósitos	Tensão de fratura (MPa)	Deformação (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
Resina epóxi de cura ambiente			
Puro	684±72,4	0,52±0,08	136±16,9
10% de carga	1066±131,7	0,80±0,11	133±13,8
Resina epóxi de cura a quente			
Puro	1131±122,9	0,81±0,07	141±10,7
1% de carga	1102±93,43	0,90±0,18	126±24,1

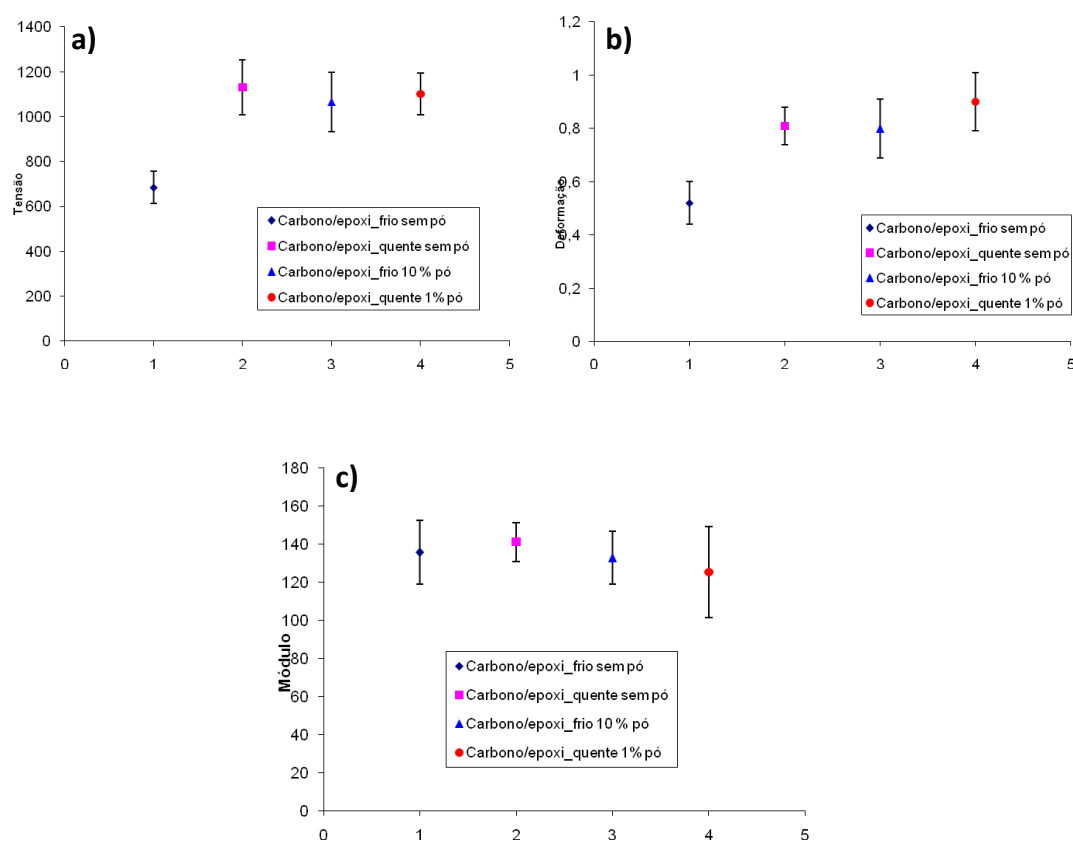


Figura 36 - Média e variabilidade para as propriedades de tensão (a), deformação (b) e módulo de elasticidade (c) dos laminados compósitos de fibra de carbono.

Com base na análise estatística, uma melhora significativa nas propriedades de tensão e deformação foi obtida pela adição de 10% de carga ao laminado produzido com resina epóxi de cura ambiente em comparação ao laminado sem adição de pó contendo o mesmo sistema polimérico. Já para os laminados compósitos produzidos

com resina epóxi de cura a quente nenhuma resposta significativa foi obtida devido à adição de 1% de carga em relação ao mesmo sistema polimérico sem carga.

Valores de tensão e módulo de elasticidade inferiores aos encontrados no estudo são achados na literatura. Em testes de tração de compósitos de fibra de carbono sem adição de carga, valores de tensão ($247,00 \pm 42,10$ MPa), módulo de elasticidade ($7,65 \pm 0,85$ GPa) e deformação (3,2%) para uma fração volumétrica de fibras de 65% são identificados no estudo de Kalam *et. al.* (2005) [68]. Já no estudo de Ochelski e Gotowicki (2009) [64], valores de tensão de 1004,9 MPa e módulo de elasticidade de 91,04 GPa foram observados para ensaios de tração de compósitos unidirecionais de fibra de carbono.

Na literatura, diversos trabalhos com compósitos de fibra de carbono mostram as principais superfícies de falha características de laminados compósitos [66; 69-73]. Segundo esses autores modos de falha característicos como delaminação, ruptura de fibras, trincas na matriz, descolamento interfacial fibra-matriz e formação de cristas de galo na matriz podem ocorrer durante a falha dos laminados compósitos.

O modo de falha típico de todos os laminados testados foi a delaminação. A superfície delaminada foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as fractografias podem ser vistas nas Figuras 37 e 38. A Figura 37-a apresenta a presença de cristas de galo características de falha da matriz que surgem devido à formação de tensões cisalhantes, assim como a ocorrência de fibras quebradas. A Figura 37-b apresenta características de falha por delaminação interlaminar pela falha da matriz nas regiões ricas em resinas entre as camadas de fibras empilhadas. Sobreposição das cristas de galo, marcas de rio, ruptura de fibras e sulcos aparentes devido ao arrancamento de fibras são observados na superfície da fratura. Comparando as imagens, é possível verificar que, apesar de ambas as figuras mostrarem fibras com superfície lisa, as fibras da Figura 37-b aparentam melhor aderência no laminado compósito híbrido que possui carga imersa na matriz.

A superfície de fratura dos laminados, com (Figura 38-a) e sem carga (Figura 38-b), produzidos com matriz epóxi de cura a quente, exibe semelhanças quanto aos modos de falha dos compósitos, apresentando características de delaminação com a presença de cristas de galo na matriz e ruptura de fibras.

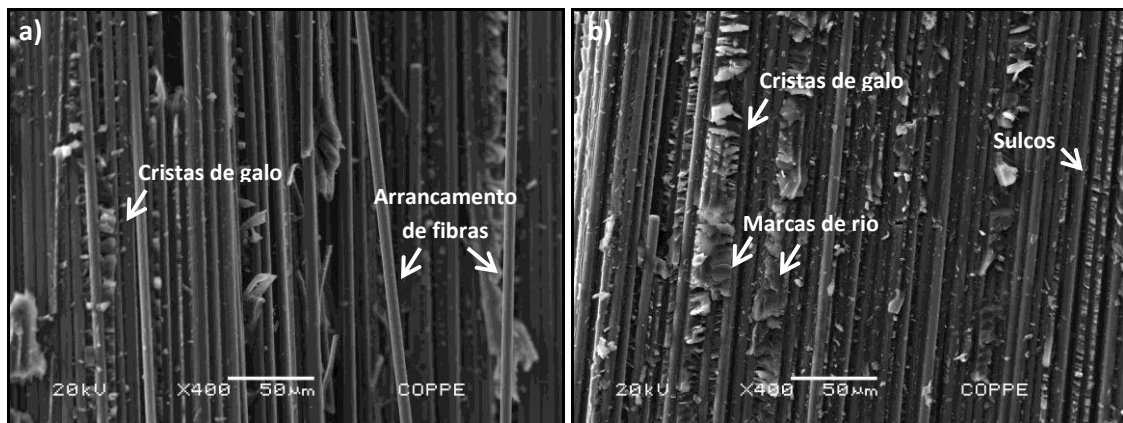


Figura 37 – Micrografias da superfície de delaminação dos laminados de fibra de carbono produzidos com resina epóxi de cura ambiente: a) Puro e b) incorporado com 10% de carga.

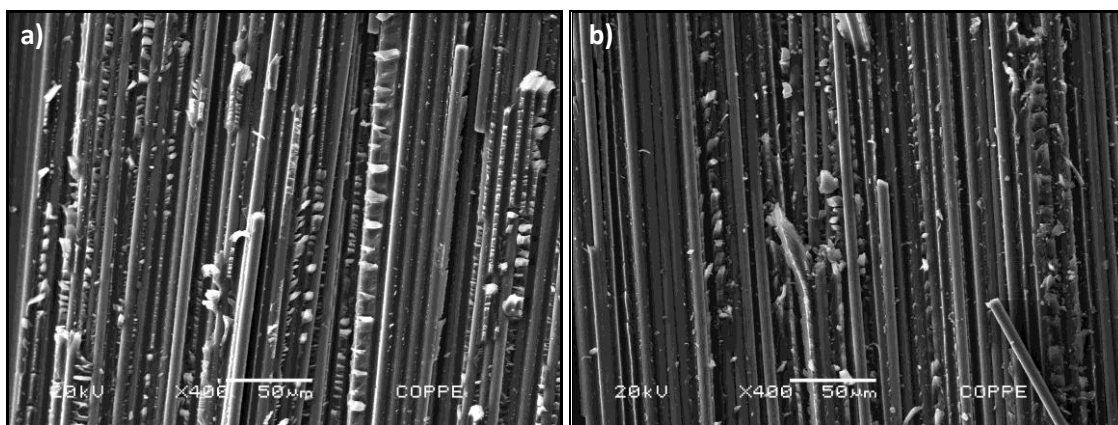


Figura 38 – Micrografias da superfície de delaminação dos laminados de fibra de carbono produzidos com resina epóxi de cura a quente: a) Puro e b) incorporado com 1% de carga.

A resposta mecânica e a fractografia dos laminados compósitos apontam para o fato de que o laminado de carbono produzido com resina epóxi de cura ambiente e incorporado com 10% de carga apresentou melhora significativa nas propriedades de tensão e deformação devido à presença da carga na matriz. Essa melhora com a adição da carga é atribuída à melhora na adesão da matriz à fibra de carbono no caso do compósito híbrido.

A melhora observada nas propriedades dos compósitos híbridos pode estar ocorrendo devido ao aumento das tensões residuais ou devido a pressão na interface

da resina epóxi na superfície das fibras de carbono devido à presença da carga, como sugerido por Hussain *et. al.* (1996) [38], e Sohail Rana *et. al.* (2011) [24], que produziram laminados de carbono/epóxi contendo nanopartículas de Al_2O_3 e nanopartículas de carbono, respectivamente. No entanto, a melhoria das propriedades mecânicas de compósitos híbridos não foi possível por meio da dispersão de 1% de carga ao laminado produzido com resina epóxi de cura a quente em comparação com o seu laminado puro. Isto se dá, provavelmente, devido à fragilização observada para a adição da carga à matriz epóxi na ausência de fibras descrita no item anterior (seção 5.1), pois a presença da carga atua como defeitos potenciais na matriz polimérica.

É fato que quando uma carga é aplicada a compósitos, ela é distribuída através da interface fibra/matriz. Ligações efetivas na interface promovem o envolvimento de um número maior de fibras que consequentemente aumenta a resistência do compósito. Acredita-se que a adição da carga à matriz melhorou o comportamento mecânico dos laminados produzidos com resina epóxi de cura ambiente em decorrência do aumento do número de interação entre esses três materiais.

A presença de grupos hidroxila (-OH), carbonila (-C=O) e carboxila (-COOH) na superfície das fibras de carbono [40; 74-76], em decorrência dos tratamentos oxidativos dados a essas fibras para melhora na adesão a matrizes poliméricas, juntamente com a carga e a matriz, provavelmente, permitiram interações químicas primárias pela reação desses grupos presentes na superfície da fibra com os grupos epóxi da resina e de interações secundárias viabilizadas pela formação de pontes de hidrogênio matriz/carga e matriz/carga/fibra.

5.2.3 – Considerações sobre a produção e caracterização dos compósitos

Algumas conclusões podem ser retiradas do estudo dos materiais utilizados na fabricação dos laminados compósitos, como o tipo de fibra, o sistema polimérico e adição de carga:

- 1- Os laminados compósitos produzidos com fibra de carbono apresentaram melhor desempenho mecânico quanto às propriedades de resistência à tensão e módulo de elasticidade. Porém, quanto à propriedade de deformação, os laminados compósitos de fibra de vidro “E” apresentaram melhor desempenho.

- 2- Os laminados compósitos de fibra de vidro “E” produzidos com resina epóxi de cura a quente e com resina epóxi de cura ambiente, no geral, não exibiram diferenças significativas para as propriedades estudadas (tensão, deformação e módulo de elasticidade). Já os laminados compósitos de fibra de carbono produzidos com resina epóxi de cura a quente apresentaram melhor desempenho mecânico em termos de tensão e deformação mantendo-se valores similares de módulo de elasticidade.
- 3- Os laminados compósitos híbridos de fibra de vidro “E”/epóxi de cura a quente/1% de carga apresentaram diferença significativa para as propriedades de tensão, deformação e módulo em relação ao laminado compósito fibra de vidro “E”/epóxi de cura ambiente puro. No entanto, para os laminados compósitos de fibra de carbono somente o compósito fibra de carbono/epóxi de cura ambiente exibiu redução nas propriedades de tensão e deformação, sendo mantida para todos os compósitos a similaridade nos valores de módulo de elasticidade.

Concluída a etapa 1 para verificação da viabilidade da utilização de pó de coco como carga para polímeros à base de epóxi, partiu-se para a segunda etapa com a finalidade de verificar a viabilidade da produção de juntas de compósito pelo processo de enrolamento filamentar.

5.3 – Etapa 2: Produção de tubos e juntas protótipo pelo processo de enrolamento filamentar e caracterização hidrostática dos sistemas de tubulação

Após a concepção do conceito, juntas padrão e tubos de compósito foram produzidos com êxito pela técnica de enrolamento filamentar. As vistas panorâmicas da junta produzida podem ser observadas na Figura 39, e a imagem do tubo padrão e das juntas com os tubos pode ser observados na Figura 40.

Juntas híbridas também foram preparadas utilizando-se a técnica de enrolamento filamentar. Entretanto, devido a problemas de adequação na preparação do molde, essas juntas não foram concluídas com êxito. Os diferentes tipos de juntas híbridas preparadas e até testadas hidrostaticamente estão mostradas e descritas no

Apêndice do trabalho, pois servem de guia para demonstrar as dificuldades no desenvolvimento da ciência experimental.

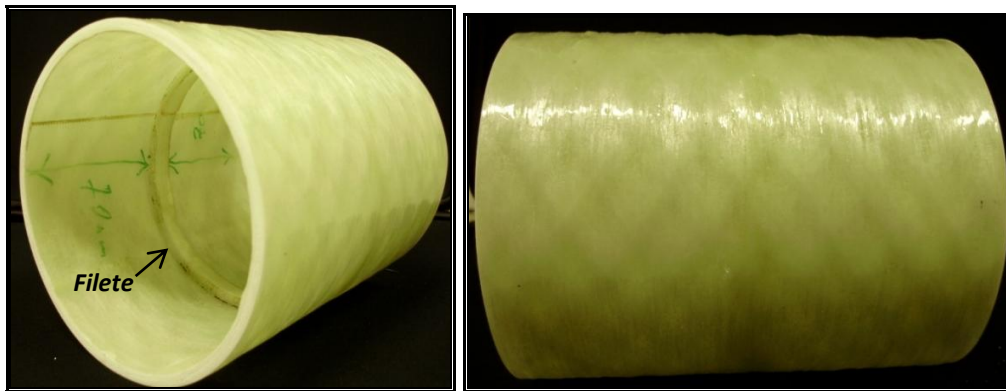


Figura 39 – Junta padrão de fibra de vidro “E” e resina epóxi de cura a quente.

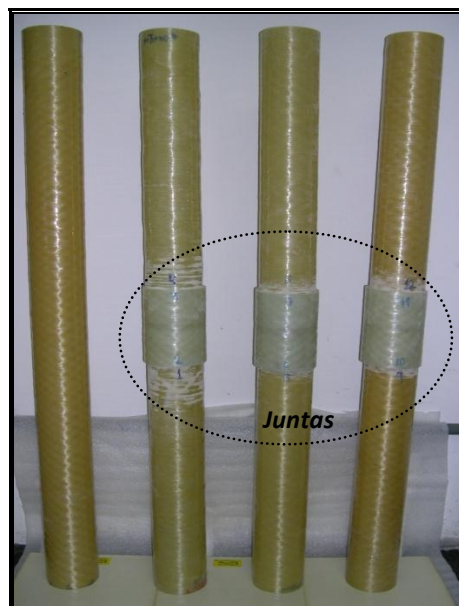


Figura 40 – Tubo padrão e juntas conectadas aos tubos.

As juntas padrão foram unidas às extremidades dos tubos utilizando-se um sistema epóxi bicomponente da Huntsman (Araldite® AV138 + endurecedor HV 998) de cura ambiente com alta rigidez e excelentes propriedades mecânicas, mesmo quando as junções forem submetidas a altas temperaturas e a ambientes agressivos. No entanto, a resistência e durabilidade do adesivo são dependentes do pré-tratamento dado às superfícies que serão coladas (juntas e tubos). Para isso acetona

foi utilizada como desengraxante na limpeza da superfície dos tubos e juntas. Após a limpeza, as superfícies foram lixadas para melhorar a colagem e em seguida um novo processo de limpeza foi realizado antes de início da junção.

Todas as tubulações produzidas foram submetidas a ensaios hidrostáticos de pressão interna. Para tanto um sistema de vedação foi utilizado através da colocação de cabeças de aço contendo *O’rings*, que são comprimidos contra a parede do tubo quando as cabeças são rosqueadas no eixo de aço colocado na parte interna do tubo. As imagens dos sistemas montados para ensaio hidrostáticos mostrando as cabeças utilizadas na vedação das tubulações podem ser vistas na Figura 41.

Os ensaios hidrostáticos foram conduzidos fazendo-se o preenchimento dos sistemas com água e tinta xadrez azul, para facilitar a observação dos locais de falha durante o teste. Após o preenchimento, os sistemas foram pressurizados com água destilada, com o auxílio de uma bomba hidropneumática, até a falha do compósito. As curvas pressão-tempo geradas do ensaio de todos os sistemas podem ser vistas na Figura 42, e os dados de pressão máxima e local de falha são mostrados na Tabela 10.

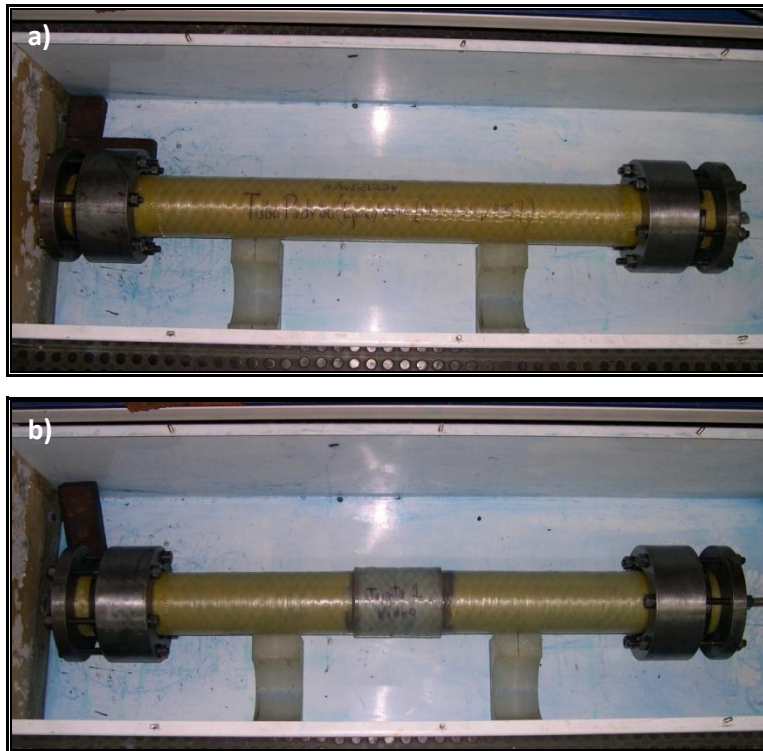


Figura 41 – Sistema de vedação montado para ensaio hidrostático: a) Tubo padrão e b) Tubo + junta.

As curvas (Figura 42) apresentam diferentes inclinações, indicando que a taxa de pressurização variou para os diferentes sistemas. Essa diferença na taxa de pressurização se dá devido ao enchimento não homogêneo das tubulações com água antes de teste e devido ao controle da pressão na bomba aplicado para pressurização da água ser feito manualmente, sendo este último também responsável pelo perfil da curva onde “vales” e “depressões” são observados devido à variação de pressão.

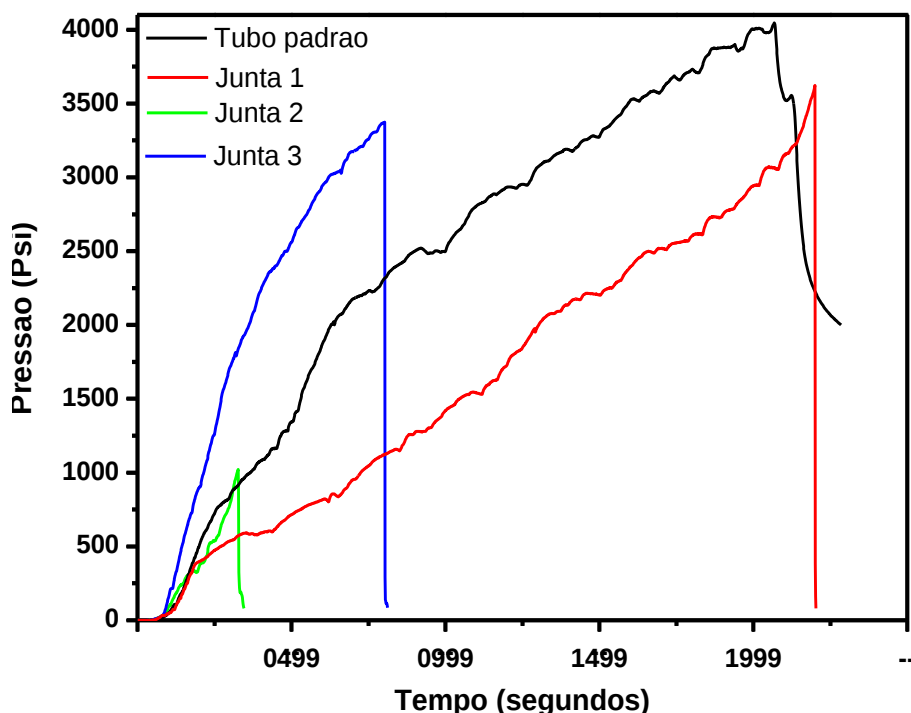


Figura 42 – Curvas de pressão vs. tempo do tubo padrão e das juntas.

Na Tabela 10 é possível observar que o tubo padrão apresentou uma pressão de falha superior às tubulações contendo a junta, como já era esperado, uma vez que esta última representa uma descontinuidade da superfície do compósito onde frequentemente ocorre a falha. Para a triplicata dos sistemas de tubulação contendo as juntas foi observada uma discrepância no valor de pressão máxima para o sistema de tubulação contendo a junta 2, que apresentou uma pressão máxima muito inferior às demais, provavelmente devido ao fato de a falha ter ocorrido no adesivo e não no compósito, como era esperado.

Tabela 10 – Pressão máxima e local de falha das tubulações ensaiadas.

<i>Juntas</i>	<i>Pressão máxima (psi)</i>	<i>Local da falha</i>
<i>Tubo padrão</i>	<i>4010</i>	<i>Tab</i>
<i>Junta 1</i>	<i>3623</i>	<i>Junta</i>
<i>Junta 2</i>	<i>1022</i>	<i>Adesivo</i>
<i>Junta 3</i>	<i>3375</i>	<i>Junta</i>

A falha de todas as tubulações, com e sem junção, deu-se por vazamento devido à formação e propagação de trincas na matriz do compósito, segundo a norma DNV-OS-C501 para componentes compósitos [77], exceto para a junta 2, cuja falha se deu pela formação e propagação de trincas na região adesiva. As imagens das falhas para todas as tubulações podem ser vistas nas Figuras 43, 44, 45 e 46.

Na Figura 43 pode-se observar que a falha do tubo padrão se deu na região do *tab* onde ficam localizadas as cabeças de vedação. A ausência de junção no tubo padrão acarretou a falha da região onde um conjunto de tensões atua durante o teste, a citar: 1-A pressão causada pelo aperto dos *O’rings* na parede do tubo na parte interna para uma vedação eficaz; 2-As castanhas utilizadas como trava mecânica na parte externa do tubo que impedem o deslizamento da cabeça durante a pressurização; 3-A coincidência do local do aperto do *O’ring* com a posição das castanhas. É possível observar na Figura 43-a as marcas deixadas pelas castanhas durante o ensaio e região onde ocorreu a falha (ver setas na Figura 43-a). Na Figura 43-b a imagem mostra a trinca formada devido à conjugação das tensões ocasionadas pela pressão exercida pela castanha e pelo *O’ring*.

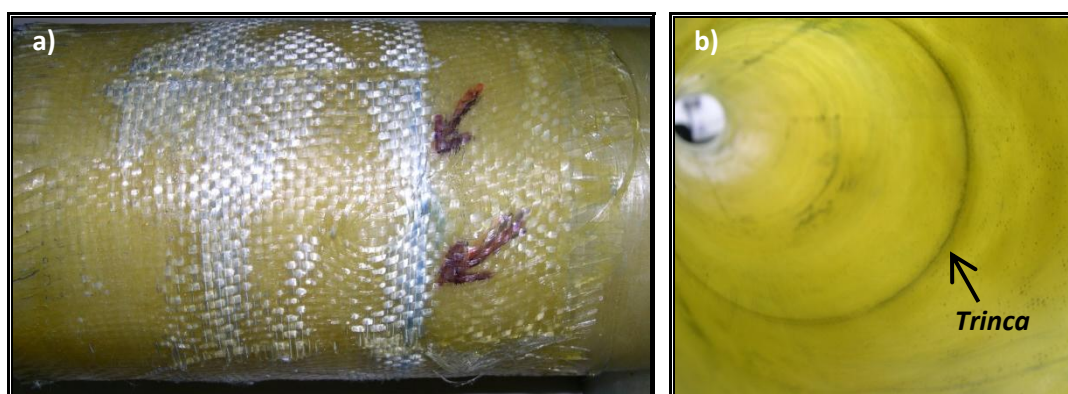


Figura 43 – Local de falha do tubo padrão: (a) parte externa e (b) parte interna.

A Figura 44-a mostra a falha da junta 1 que ocorreu no compósito e a Figura 44-b mostra a imagem retirada da seção transversal do local da falha em microscópio estereoscópio com aumento de 16 vezes. Na Figura 44-a é possível observar que a falha se deu na região central da junta, e com o auxílio da Figura 44-b pode-se notar que a falha inicial ocorreu no adesivo, porém a propagação da trinca foi impedida pela presença do compósito, que é mais rígido e mais resistente que o adesivo. Essa dificuldade na propagação da trinca culminou no acúmulo de tensões nessa região e ocasionou a formação e propagação de trincas na matriz do compósito.

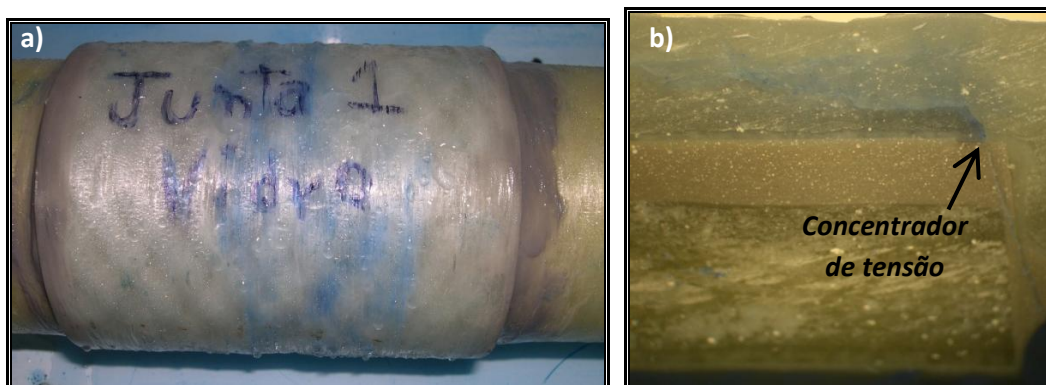


Figure 44 – Local da falha da junta 1: (a) parte externa e (b) corte da seção transversal a falha.

Aspectos similares à falha da junta 1 são observados para a junta 3 (Figura 46), onde também é possível observar (Figura 46-b) descolamento interfacial entre o adesivo e o tubo compósito. Entretanto, para a junta 2, na Figura 45-a, pode-se observar que a falha ocorreu na região do adesivo, o que explica a redução na pressão máxima, três vezes menor que para os outros sistemas contendo junta. Na Figura 45-b é possível verificar que a falha ocorreu nessa região devido à presença de defeitos provenientes do processo de colagem, o que permite inferir que a presença de defeitos na região adesiva ocasiona a falha prematura do sistema de tubulação.

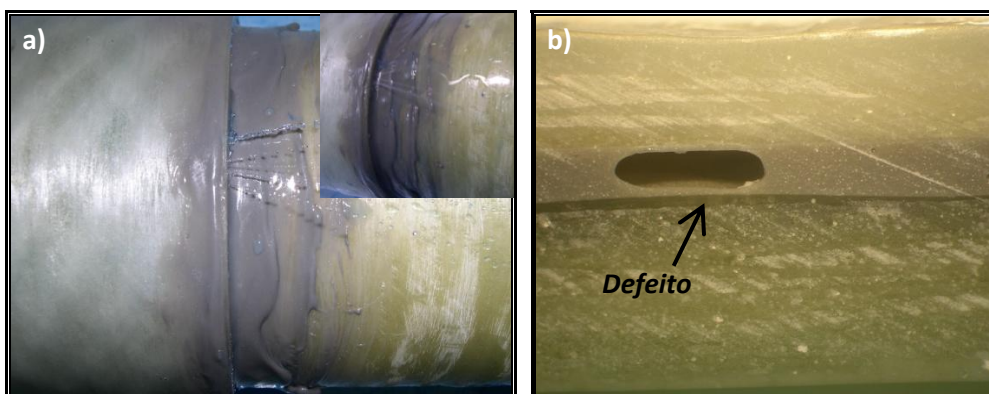


Figure 45 – Local da falha da junta 2: (a) parte externa e (b) corte da seção transversal a falha.

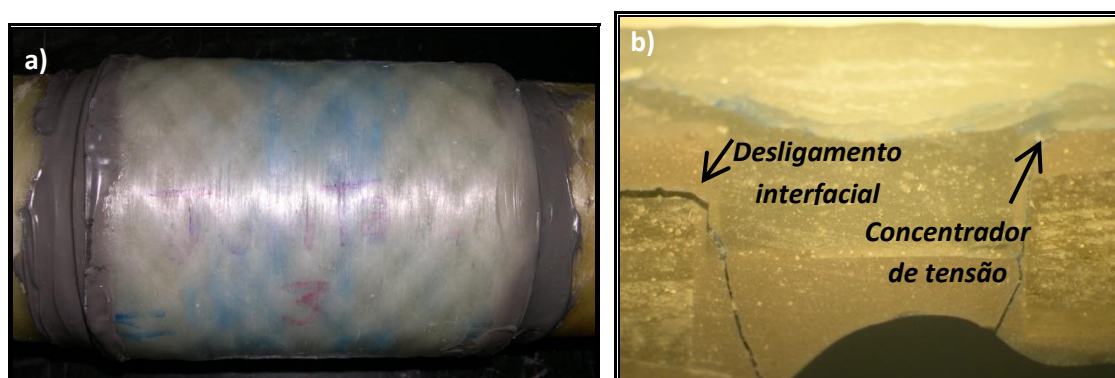


Figure 46 – Local da falha da junta 3: (a) parte externa e (b) corte da seção transversal a falha.

Conclusões

CAPÍTULO 5

Os resultados obtidos permitem elaborar as seguintes conclusões:

- ✓ A adição de pó de coco como carga aos dois sistemas poliméricos só influenciou significativamente as propriedades mecânicas do sistema de cura ambiente para incorporações de 10% de carga;
- ✓ A presença da carga modifica os mecanismos de fratura e promove mudanças na morfologia de fratura dos sistemas poliméricos estudados;
- ✓ A presença da carga nos sistemas poliméricos não altera de forma significativa o ciclo de cura e o perfil de degradação térmica, porém foi observada redução nos valores de transição vítrea acompanhados pelo aumento do módulo de elasticidade dinâmico para maiores concentrações de carga;
- ✓ Interações intermoleculares foram sugeridas como responsáveis pela modificação do comportamento dos sistemas poliméricos, porém a intensidade dessas interações variou para os dois sistemas poliméricos em consequência da reação de cura do polímero;
- ✓ Os laminados compósitos híbridos de fibra de vidro “E” apresentaram valores estatisticamente equivalentes para as propriedades de tensão, deformação e módulo de elasticidade, independentemente do sistema epóxi utilizado e da porcentagem de carga adicionada a cada sistema;
- ✓ A adição de 10% de carga melhorou a adesão fibra/matriz do laminado compósito de fibra de carbono produzido com resina epóxi de cura ambiente, acarretando uma melhora de 37,5% para as propriedades de tensão de ruptura e deformação;
- ✓ A fabricação por enrolamento filamentar da junta produzida com fibra de vidro “E”/resina epóxi de cura a quente mostrou-se viável;
- ✓ As tubulações contendo as juntas que tiveram a falha no compósito resistiram em torno de 3500 psi;

- ✓ A análise de falha indica que a junta que falhou na região adesiva ocorreu devido à intolerância à presença de defeitos, o que compromete o desempenho da junta;
- ✓ O modo de falha típico para todos os sistemas de tubulação testados foi o vazamento, observando-se como mecanismo de falha a formação e propagação de trincas na matriz, variando-se o local da falha, no compósito ou no adesivo.

TrabalhosFuturos

CAPÍTULO 7

Como sugestões para o desenvolvimento de pesquisas futuras pode-se citar:

- Otimizar as condições de processamento dos compósitos;
- Estudar o comportamento mecânico dos sistemas poliméricos na presença de diferentes tamanhos de partícula de pó de coco;
- Realizar tratamentos químicos no pó de coco para melhorar a adesão com os sistemas poliméricos;
- Verificar o comportamento mecânico de laminados de fibra de vidro “E” e fibra de carbono com diferentes porcentagens de carga;
- Estudar o comportamento mecânico de laminados de fibra de vidro “E” e fibra de carbono incorporados com a carga tratada e/ou com diferentes tamanhos;
- Testar o comportamento hidrostático de sistemas de tubulação contendo juntas, utilizando tubos compósitos com diferentes materiais e arranjos, inclusive com adição de carga;
- Estudar o comportamento hidrostático de sistemas de tubulação contendo juntas, variando-se o comprimento da sobreposição e a espessura da camada adesiva;

Referências Bibliográficas

- [1] Lees, J.M.; “Behaviour of GRFP adhesive pipe joints subjected to pressure and axial loadings”, *Composites: Part A*, vol. 37, pp. 1171-1179, 2006.
- [2] Afra Balazina, José Ernesto Credendio; **Brasil desperdiça 45% da água captada**, Folha de São Paulo. Extraído de <http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u346251.shtml> publicado em 17 de novembro de 2007. Acesso em 18/03/2010.
- [3] Peck, Jerry Alan *et al.*; “UV-cured FRP joint thickness effect on coupled composite pipes”, *Composite structures*, vol. 80, pp. 290-297, 2007.
- [4] Vega, Alejandra De La *et al.*; Combined Raman and dielectric spectroscopy on the curing behaviour and stress build up of carbon nanotube-epoxy composites. *Composites science and technology*, vol.69, pp.1540-1546, 2009.
- [5] Kang, Jeong-Hun; Kondo, F.; Katayama, Y. Human exposure to bisphenol A. *Toxicology*, vol. 226, pp. 79-89, 2006.
- [6] Chen, Zhen-Kun *et al.*; Simultaneously increasing cryogenic strength, ductility and impact resistance of epoxy resins modified by n-butyl glycidyl ether. *Polymer*, pp. 1316-1323, 2009.
- [7] Ying Zeng, Hong-Yuan Liu, Yiu-Wing Mai, Xu-Sheng Du. Improving interlaminar fracture toughness of carbon fibre/epoxy laminates by incorporation of nano-particles. *Composites: Part B*, vol.43, pp. 90–94, 2012.
- [8] Hong-Yuan Liu, Gong-Tao Wang, Yiu-Wing Mai, Ying Zeng. On fracture toughness of nano-particle modified epoxy. *Composites: Part B*, vol. 42, pp. 2170–2175, 2011.
- [9] Byung Chul Kim, Sang Wook Park, Dai Gil Lee. Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite. *Composite Structures*, vol. 86, pp. 69–77, 2008.
- [10] Ho Sung Kim, Mohammaad, Azhar Khamis. Fracture and impact behaviours of hollow micro-sphere/epoxy resin composites. *Composites: Part A*, vol.32, pp.1311-1317, 2001.
- [11] Huysmans, G., Marsol, J-F., Verpoest, I., De Roeck, G., De Ridder, L., Vansant, J. A field-friendly rigid composite coupler for GRP pipes. *Composite Structures*, vol.37, pp. 155-164, 1997.
- [12] Haisheng Li, Youdong Liang, Hujun Bao. Splines in the parameter domain of surfaces and their application in filament winding. *Computer-Aided Design*, vol. 39, pp. 268–275, 2007.

- [13] S. Koussios, O. K. Bergsma, A. Beukers; "Filament winding. Part 1: Determination of the wound body related parameters"; *Composites: Part A*. vol.35, pp.181–195, 2004.
- [14] Vega, Alejandra De La *et al.*; "Combined Raman and dielectric spectroscopy on the curing behaviour and stress build up of carbon nanotube-epoxy composites", *Composites science and technology*, vol. 69, pp. 1540-1546, 2009.
- [15] Kang, Jeong-Hun; Kondo, Fusao; Katayama, Yoshiki; "Human exposure to bisphenol A", *Toxicology*, vol. 226, pp. 79-89, 2006.
- [16] Park, Soo-Jin; Jin, Fan-Long; "Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride", *Polymer degradation and stability*, vol. 86, pp. 515-520, 2004.
- [17] CHEN, ZHEN-KUN *et al.*; "Simultaneously increasing cryogenic strength, ductility and impact resistance of epoxy resins modified by n-butyl glycidyl ether", *Polymer*, pp. 1316-1323), 2009.
- [18] Zhang, Man. *A Review of the Epoxy Resin Toughening*. Ph.D. candidate. Department of Chemical Engineering and Materials Science, Syracuse University, April 29, 2003.
- [19] Edith Mäder, Shang-Lin Gao, Rosemarie Plonka, Jing Wang; "Investigation on adhesion, interphases, and failure behaviour of cyclic butylene terephthalate (CBT)/glass fiber composites"; *Composites Science and Technology*, volume 67, pp. 3140–3150, 2007.
- [20] Ochoa, O. O. *Composite riser experience and design guidance*. Final Project report. Texas A&M University, October 2006.
- [21] Astruc, A., Joliff, E., Chailan, J.-F., Aragon, E., Petter, C.O., Sampaio. C.H. Incorporation of kaolin fillers into an epoxy/polyamidoamine matrix for coatings. *Progress in Organic. Coatings*, vol.65, pp.158–168, 2009.
- [22] B.B. Johnsen, A.J. Kinloch, R.D. Mohammed, A.C. Taylor, S. Sprenger. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer*, vol.48, pp.530-541, 2007.
- [23] Shafi-Ullah Khan, Kosar Iqbal, Arshad Munir, Jang-Kyo Kim. Quasi-static and Impact Fracture Behaviors of CFRPs with Nanoclay-Filled Epoxy Matrix. 17th International Conference on Composite Materials, 27-31july/2009, **Edinburgh, UK**.
- [24] Sohail Rana, Ramasamy Alagirusamy, Mangala Joshi. Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical, electrical and thermal properties. *Composites: Part A*, vol.42, pp. 439–445, 2011.

- [25] Berry, J. N. G., D'Almeida, R. M., Barcia, F. L., Soares, B. G.. Effect of water absorption on the thermal–mechanical properties of HTPB modified DGEBA-based epoxy systems. *Polymer Testing*, vol.26, pp.262–267, 2007.
- [26] Ji-Fang Fu, Li-Yi Shi, Shuai Yuan, Qing-Dong Zhong, Deng-Song Zhang, Yi Chen, Jun Wu. Morphology, toughness mechanism, and thermal properties of hyperbranched epoxy modified diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) interpenetrating polymer networks. *Polymers for Advanced Technologies*;vol.19: pp.1597–1607, 2008.
- [27] Shao-Yun Fu, Xi-Qiao Feng, Bernd Lauke, Yiu-Wing Mai. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites: Part B*, vol. 39, pp. 933-961, 2008.
- [28] Bugnicourt, E.; Galy, J.; Gérard, J-F.; Barthel, H. Effect of sub-micron silica fillers on the mechanical performances of epoxy-based composites. *Polymer*, vol. 48, pp. 1596-1605, 2007.
- [29] Kamel, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. *eXPRESS Polymer Letters* Vol.1, No.9, pp. 546–575, 2007.
- [30] Fábio Tomczak, Thais Helena Demétrio Sydenstricker, Kestur Gundappa Satyanarayana; “Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers”; *Composites: Part A*, volume 38, pp. 1710–1721, 2007.
- [31] Maria Urbana Corrêa Nunes; Júlio Renovato dos Santos; Thiago Claiton dos Santos; “Tecnologia para Biodegradação da Casca de Coco Seco e de Outros Resíduos do Coqueiro”; Embrapa, circular técnica 46, pg.65, novembro/2007.
- [32] Rowell, R. M.; Sanadi, A. R., Caulfield, D. F.; Jacobson, R. E. Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. *Lignocellulosic-plastic composites*. São Paulo, USP/UNESP, pp. 23-51, 1997.
- [33] Frollini, E.; Paiva, J. M. F.; Trindade, W. G.; Razera, I. A. T.; Tita, S. P. Plastics and composite from lignophenols. ***Natural fibers, plastic and composites***. Wallenberger & Weston, pp. 42-86, 2004.
- [34] Yoshinobu Nakamura, Miho Yamaguchi, Akiko Kitayama, Masayoshi Okubo, Tsunetaka Matsumoto. Effect of particle size on fracture toughness of epoxy resin filled with angular-shaped sílica. *POLYMER*, Vol. 32, pp. 2221-2229, 1991.
- [35] Ho Sung Kim, Mohammad Azhar Khamis. Fracture and impact behaviours of hollow micro-sphere/epoxy resin composites. *Composites: Part A*, vol.32, pp. 1311-1317, 2001.

- [36] Ying Zeng, Hong-Yuan Liu, Yiu-Wing Mai, Xu-Sheng Du. Improving interlaminar fracture toughness of carbon fibre/epoxy laminates by incorporation of nano-particles. *Composites: Part B*, vol. 43, pp. 90–94, 2012.
- [37] Hong-Yuan Liu, Gong-Tao Wang, Yiu-Wing Mai, Ying Zeng. On fracture toughness of nano-particle modified epoxy. *Composites: Part B*, vol.42, pp. 2170–2175, 2011.
- [38] Hussain M, Nakahira A, Niihara K. Mechanical property improvement of carbon fiber reinforced epoxy composites by Al₂O₃ filler dispersion. *Materials Letter*, vol. 26, pp.185–91, 1996.
- [39] Mortensen, F.; Thomsen, O.T.; Coupling effects in adhesive bonded joints. *Composites structures*, vol.56, pp.165 -174, 2002.
- [40] Levy Neto, F.; Pardini, L. C.; *Compósitos Estruturais: Ciência e tecnologia*. 1ª edição, São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- [41] Gibson, R. F., *Principles of Composites Material Mechanics*. New York: Mc Graw Hill, 1994.
- [42] Ashcroft, I.A., Shaw S.J.. Mode I fracture of epoxybonded composite joints 2. Fatigue loading. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol.22, pp.151–167, 2002.
- [43] Grassi, M., Cox, B. Zhang, X.. Simulation of pin-reinforced single-lap composite joints. *Composites Science and Technology*, vol.66, pp.1623–1638, 2006.
- [44] Hashim, S. A., Cowling, M. J., Lafferty, S.. The integrity of bonded joints in large composite pipes. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol.18, pp. 421-429, 1998.
- [45] Andrew Sheppard, Don Kelly, Liyong Tong. A damage zone model for the failure analysis of adhesively bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol.18, pp. 385-400, 1998.
- [46] Knox, E. M.; Lafferty, S.; Cowling, M. J.; Hashim, S. A. Design guidance and structural integrity of bonded connections in GRE pipes. *Composites: Part A*, vol. 32, pp. 231-241, 2001.
- [47] Nemeş, O., Lachaud, F., Mojtabi, A.. Contribution to the study of cylindrical adhesive joining. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol.26, pp.474-480, 2006.
- [48] Johnson, D. B., Baldwin, D. D., Lo, K. H. Composite Production Riser Development and Qualification Test Results. In: *Proceedings of the Workshop on Composite Materials for Offshore Operation*, pp.109–123, University of Houston, Texas, USA, 2001.

- [49] Pires, E. N. *Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi*. Dissertação (MSc.). Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, março de 2009.
- [50] Hong-Yuan Liu, Gong-Tao Wang, Yiu-Wing Mai, Ying Zeng. On fracture toughness of nano-particle modified epoxy. *Composites: Part B*, vol. 42, pp. 2170–2175, 2011.
- [51] Cassu, S. N.; Felisberti, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, vol. 28, N°2, pp.255-263, 2005.
- [52] Ornaghi Junior, H. L. Caracterização mecânica e dinâmico-mecânica de compósitos híbridos vidro/sisal moldados por RTM. Dissertação de mestrado. Engenharia de minas, metalurgia e materiais-UFRGS, 2009.
- [53] Doan, Thi Thu Loan. Investigation on jute fibers and their composites based on polypropylene and epoxy matrices. Der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden zur Erlangung des akademischen Grades Doktoringenieur (Dr.-ing.), 19.05.2006.
- [54] Mohamed Abdalla, Derrick Dean, David Adibempe, Elijah Nyairo, Pamela Robinson, Gregory Thompson. The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes epoxy nanocomposite. *Polymer*, vol.48, pp.5662-5670, 2007.
- [55] Sobrinho, L. L. *“Desenvolvimento de Tubos Compósitos para Possíveis Aplicações Como Risers”*. 2009, 150p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação em Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.
- [56] Thomas, R.; Yumei, D.; Yuelong, H.; Yang Le, Moldenaers, P.; Weimin, Y. Czigan, T.; Thomas, S..Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of aDGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber. *Polymer*. Vol. 49, pg. 278-294, 2008.
- [57] Liu Y. L., Wu C. S., Chiu Y. S., Ho W. H.. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry*, vol.41, pg. 2354, 2003.
- [58] F. Delor-Jestin, D. Drouin, P.-Y. Cheval, J. Lacoste. Thermal and photochemical ageing of epoxy resin e Influence of curing agents. *Polymer Degradation and Stability*, vol.91, pp.1247-1255, 2006.
- [59] Shechter (1956), Dusek (1977), Bleha (1980) *apud in* Costa, M. L., Rezende, M. C., Pardini, L. C. Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Abr/Jun -1999.

- [60] Lin, Y. C., Chen, X., "Investigation of effect of hygrothermal conditions on epoxy system by fractography and computer simulation", *Materials Letters*, vol.59, pp.3831–3836, 2005.
- [61] Williams, J. G., *Fracture Mechanics of Polymers. Ellis Howood Series in Mechanical Engineering*, Ellis Horwood, Ltd: New York, NY, 1984.
- [62] Kinloch, A. J., Young, R. J., *Fracture Behavior of Polymers*. Applied Science: New York, NY, 1985.
- [63] Fish *et. al.* (1956) *apud in* Rodrigues, M. R. A. *Estudo da reação de cura da resina epóxi (araldit F) com anidrido ftálico e trietilamina como iniciador*. Dissertação (Mestrado em química). Instituto de química da Universidade do Rio Grande do Sul, 1991.
- [64] Manjunatha, C. M.; Taylor, A. C.; Kinloch, A. J. The Tensile Fatigue Behavior of a GFRP Composite with Rubber Particle Modified Epoxy Matrix. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 29, No. 14, pp. 2170-2183, 2010.
- [65] Ochelski, S.; Gotowicki, P. Experimental assessment of energy absorption capability of carbon-epoxy and glass-epoxy composites. *Composite Structures*, vol. 87, pp. 215–224, 2009.
- [66] C.S. Lee, W. Hwang, H.C. Park, K.S. Han. Failure of carbon/epoxy composite tubes under combined axial and torsional loading 2. Fracture morphology and failure mechanism. *Composites Science and Technology*, vol.59, pp. 1789-1804, 1999.
- [67] Ochelski, S.; Gotowicki, P. Experimental assessment of energy absorption capability of carbon-epoxy and glass-epoxy composites. *Composite Structures*, vol. 87, pp. 215–224, 2009.
- [68] Kalam, A.; Sahari, B.B.; Khalid, Y.A.; Wong, S.V.. Fatigue behaviour of oil palm fruit bunch fibre/epoxy and carbon fibre/epoxy composite. *Composite Structures*, vol.71, pp. 34–44, 2005.
- [69] Franco, L.A.L; Botelho, E.C.; Cândido, G.M.; Rezende, M.C. Análise fractográfica do modo de falha de compósitos carbono/epóxi. *Revista Matéria*, v. 14, n. 1, pp. 694 – 704, 2009.
- [70] P.N.B. Reis, J.A.M. Ferreira, F.V. Antunes and M.O.W. Richardson. Effect of Interlayer Delamination on Mechanical Behavior of Carbon/Epoxy Laminates. *Journal of Composite Materials*, vol. 43, pp. 2609-2621, 2009.
- [71] S. Harisha, D. Peter Michael, A. Bensely, D. Mohan Lal, A. Rajadurai. Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. *Materials Characterization*, vol.60, pp. 44–49, 2009.

- [72] Min-Seok Sohn, Xiao-Zhi Hu. Comparative study of dynamic and static delamination behaviour of carbon fibre/epoxy composite laminates. *Composites vol.* 26, pp. 849-858, 1995.
- [73] Kirsten E. Atkinson, Carol Kiely. The Influence of Fibre Surface Properties on The Mode of Failure in Carbon-fibre/epoxy Composites. *Composites Science and Technology*, vol.58, pp.1917-1922, 1998.
- [74] Zhishuang Dai, Fenghui Shi, Baoyan Zhang, Min Li, Zuoguang Zhang. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 6980–6985, 2011.
- [75] Hui Zhang, Zhong Zhang, Claudia Breidt. Comparison of short carbon fibre surface treatments on epoxy composites I. Enhancement of the mechanical properties. *Composites Science and Technology*, vol.64, pp. 2021–2029, 2004.
- [76] Donnet, J-B.; Rebouillat, S.; Wang, T. K.; Peng, J. C. M. **Carbon fibers**. Marcel Dekker. 3ª edition, revised and expanded, 1998.
- [77] Offshore standard DNV-OS-C501, Composite components, Det Norske Veritas, January 2003.
- [78] Pires, E. N. *Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi*. Dissertação (MSc.). Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, março de 2009.
- [79] Silva, M. G. S.. *Desenvolvimento de compósitos à base de gesso e pó de fibras de coco*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.
- [80] Macedo, J. S., Costa Júnior, N. B. Almeida, L. E., Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., Gimenez, I. F., Carreño, N. L. V. Barreto, L. S.. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.298, pp.515–522, 2006.
- [81] Nagendiran, S., Alagar, M., Hamerton, I.. Octasilsesquioxane-reinforced DGEBA and TGDDM epoxy nanocomposites: Characterization of thermal, dielectric and morphological properties. *Acta Materialia*, vol.58, pp.3345–3356, 2010.
- [82] Romão, B. M. V., Diniz, M. F., Azevedo, M. F. P., Lourenço, V. L., Pardini, L. C., Dutra, R. C. L., Burel, F.. Caracterização por FTIR de agentes de cura utilizadas em resinas epoxídicas – II – polimercaptanas, poliaminoamida e aminas modificadas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.13, Nº3, pp.173-180, 2003.

ANEXOS

Anexo 1. Principais absorções (comprimento de onda, cm^{-1}) observadas para os materiais brutos e para os dois sistemas curados (sem e com adição de pó de coco).

<i>Sistema epóxi de cura ambiente</i>					
DGEBA	Poliamina aromática	DGEBA /poliamina	Pó de coco [78-80]	DGEBA/poliamina /pó de coco	Atribuição [81-82]
3504	3355 3221	3344	3444	3383	ν O-H ν_{as} N-H ν_{s} N-H
3057	3032	3033		3033	ν C-H aromático
2964	2958	2962		2962	ν_{as} C-H do CH_3
2928	2915	2932	2935	2932	ν_{as} C-H do CH_2
2870	2873	2872		2872	ν_{s} C-H do CH_3
			1660-1626-1580	1582	ν C=C grupos oleofínicos
	1618				δ N-H
1608-1508		1611-1506		1611-1506	ν C-C aromático
			1517-1447		ν C=C aromático isolados da lignina
1455	1454	1453		1453	δ_{as} C-H do CH_3
1383	1384	1388	1374	1388	δ_{s} C-H do CH_3
1247		1239		1239	ν_{as} C-O-C do éter
			1113-1058		ν C-O alcoóis secundários e primários
1031		1035		1035	ν_{s} C-O-C do éter
968-914-754					ν_{s} grupo epóxido
828		831	836	831	δ C-H fora do plano
<i>Sistema epóxi de cura a quente</i>					
DGEBA	Anidrido	DGEBA /anidrido	Pó de coco [78-80]	DGEBA/anidrido /pó de coco	Atribuição [81-82]
3500			3444	3445	ν O-H
3057		3024		3024	ν C-H aromático
2958		2966		2966	ν_{as} C-H do CH_3
2925		2930	2935	2930	ν_{as} C-H do CH_2
2870		2874		2874	ν_{s} C-H do CH_3
	1850-1775 1227- 1071-915				ν_{s} e ν_{as} C=O ν C-O
			1660-1626-1580	1653	ν C=C grupos oleofínicos
1610-1508		1607-1504		1607-1504	ν C-C aromático
			1517-1447		ν C=C aromático isolados da lignina
1455		1457		1457	δ_{as} C-H do CH_3
1387		1383	1374	1383	δ_{s} C-H do CH_3
1244					ν_{as} C-O-C do éter
			1113-1058		ν C-O alcoóis secundários e primários
1031		1038		1038	ν_{s} C-O-C do éter
968-915-768					ν_{s} grupo epóxido
829		833	836	833	δ C-H fora do plano

Apêndice

Os estudos de preparação das juntas híbridas, fibra de vidro “E”/fibra de carbono/epóxi de cura a quente e fibra de carbono/epóxi de cura ambiente/10% de pó de fibra de coco não tiveram sucesso. As imagens dos defeitos provocados no processamento podem ser vistas na Figura 1 e Figura 2, e se devem a problemas de vedação do mandril colapsável durante o processamento que ocasiona no escorrimento da resina para o mandril, provocando o aparecimento de defeitos na junta.



Figura 1 – Imagem da junta híbrida (fibra de vidro E/fibra de carbono/epóxi de cura a quente) perdida após o processamento.

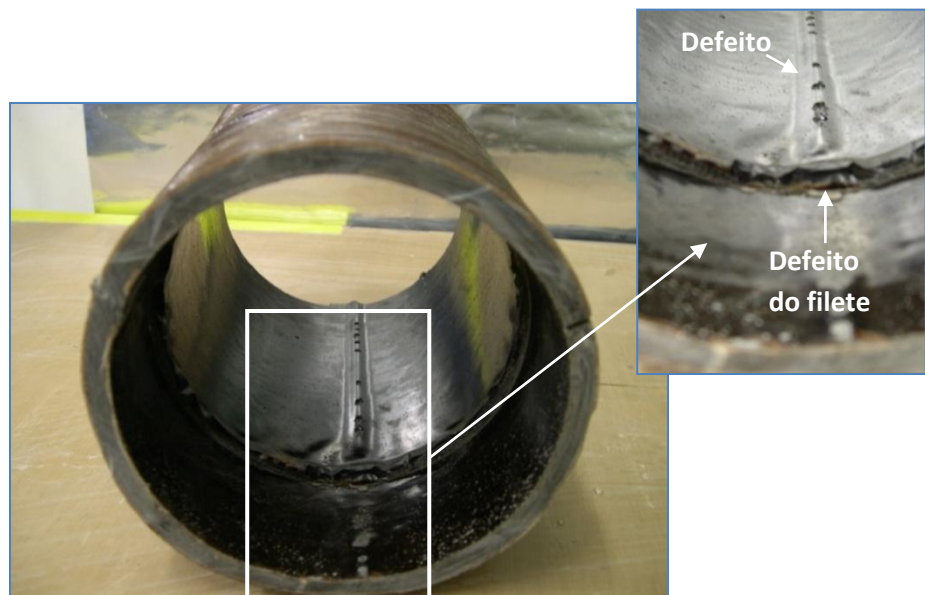


Figura 2 – Imagem da junta híbrida (fibra de carbono/epóxi de cura ambiente/10% de carga) perdida após o processamento.

A Figura 3 mostra o mandril de aço utilizado para produção das juntas, preparado com teflon (ajuda na desmoldagem da junta, pois não permite que o compósito grude no mandril) e enrolado com véu de poliéster (dá melhor acabamento à superfície interna da junta) para processamento. É importante frisar que as dificuldades na produção de juntas de compósito por enrolamento filamental não residem na técnica utilizada, mas na adequação da forma de preparo do molde para sua confecção.



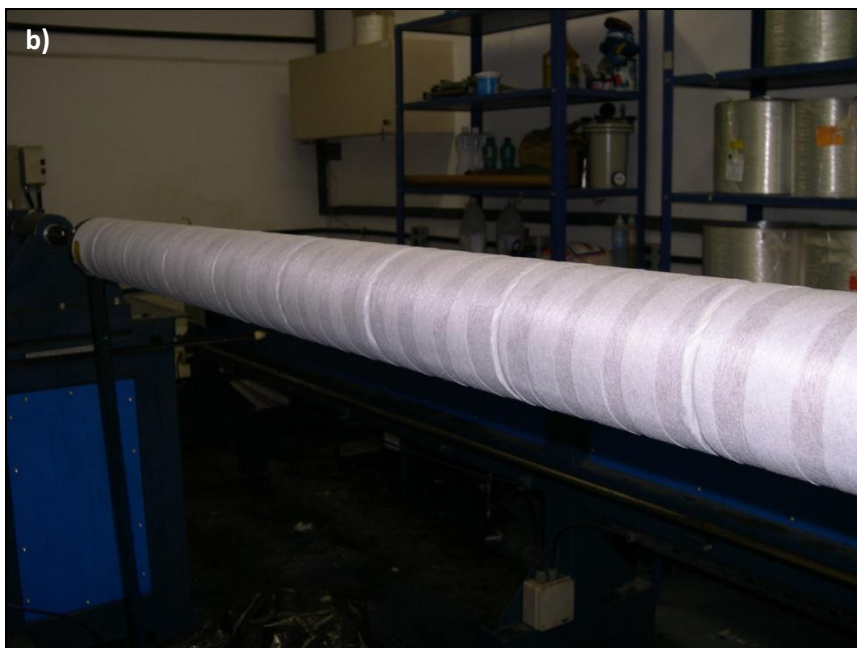


Figura 3 – Mandril preparado para produção das juntas de compósito pelo processo de enrolamento filamental: a) trecho do mandril e b) visão geral do mandril.

Uma nova tentativa de produção da junta híbrida (fibra de carbono/epóxi de cura ambiente/10% de pó de fibra de coco) foi realizada com sucesso, contudo, uma das três juntas produzidas foi perdida durante a retirada do compósito do mandril. As juntas híbridas foram preparadas para serem montadas e testadas hidrostáticamente, mas durante a montagem observou-se que as juntas produzidas estavam ovalizadas, provavelmente devido às tentativas de retirada das juntas preparadas anteriormente. A ovalização dificultou a montagem dos tubos às juntas, impedindo a realização do teste hidrostático em uma delas.

A única junta híbrida foi testada hidrostáticamente (Figura 4), e a curva gerada durante o ensaio pode ser vista na Figura 5. Na curva é possível observar que a pressão máxima (1513Psi) atingida pela tubulação contendo a junta híbrida de carbono obteve menor resistência à pressão internado que as juntas produzidas com fibra de vidro “E”/epóxi de cura a quente (seção 4.3), provavelmente devido ao fato de esse tipo de estrutura falha com a formação e propagação de trincas na matriz quando a falha ocorre no compósito.

A falha do sistema de tubulação se dá na junta (Figura 6), por vazamento, devido à formação e propagação de trincas na matriz. Para este sistema de tubulação foi observada uma menor resistência à pressão interna, que para o sistema de

tubulação utilizando a junta produzida com resina epóxi de cura a quente e fibra de vidro E que falhou na mesma região. Apesar deste fato é importante ressaltar que as fibras de carbono, são mais resistentes do que as fibras de vidro, porém, em eventos em que o mecanismo de falha é controlado pela matriz, as fibras não contribuem de forma significativa para a resposta final.



Figura 3 – Junta híbrida produzida e preparada para ensaio hidrostático.

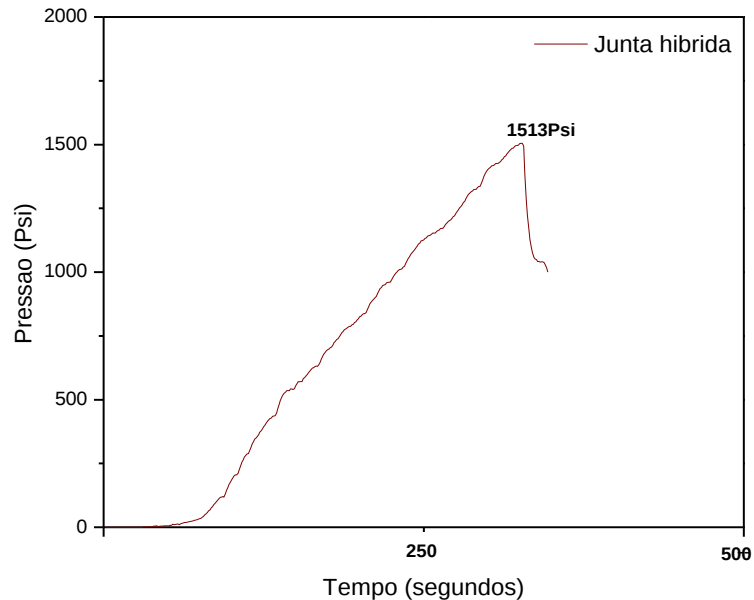


Figura 5 - Curva de pressão vs. tempo da junta híbrida.



Figura 6 – Imagem da falha da junta híbrida durante o ensaio hidrostático.