



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRO - REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

SILVIO LEONARDO VALENÇA

SILVIO LEONARDO VALENÇA

ESTUDO DE ENVELHECIMENTO E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE COMPÓSITO EPÓXI REFORÇADO COM
TECIDO PLANO DE KEVLAR E HÍBRIDO VIDRO/KEVLAR.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós - Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de Sergipe,
para obtenção do grau de Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Propriedades e Desenvolvimento de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Griza.

COORIENTADOR: Prof. Dr. Frederico G. C. de Cunha

SÃO CRISTOVÃO, SE - BRASIL

DEZEMBRO DE 2014

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

Valença, Silvio Leonardo

V152e Estudo de envelhecimento e propriedades mecânicas de compósito epóxi reforçado com tecido plano de kevlar e híbrido vidro/kevlar / Silvio Leonardo Valença ; orientador Sandro Griza. – São Cristóvão, 2014.

f. : 94

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2014.

1. Engenharia de materiais. 2. Meteriais compósitos. 3. Tecido híbrido. 4. Resina epóxi. 5. Kevlar. 6. Vidro. I. Machado, Zélia Soares, orient. II. Título


CDU: 620.1

“ESTUDO DE ENVELHECIMENTO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITO EPÓXI REFORÇADO COM TECIDO PLANO DE KEVLAR E HÍBRIDO VIDRO/KEVLAR”.

Sílvio Leonardo Valença

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:




Sandro Griza



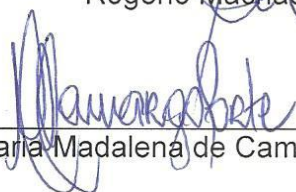
Eduardo Kirinus Tentardini



Marcelo Massayoshi Ueki



Rogério Machado



Maria Madalena de Camargo Forte

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Dezembro/2014

Dedico este produto, como fruto de um trabalho entre seres humanos, para a minha eterna, querida e sempre amada mãe, Maria Elze Gonçalves Valença; que humildemente e com suprema sabedoria continua me ensinando a viver nesta esfera terrena; como também aos meus amores Eugênia, Bruno, Silvia e Gabriela pelo aprendizado e evolução constante.

AGRADECIMENTOS

Aos Deuses pela vida e oportunidade de evoluir diariamente nessa passagem terrena.

A minha querida e eternamente amada mãe Maria Elze Gonçalves Valença, por tudo que fez e continua a fazer em minha vida, sendo, portanto, o maior exemplo em tudo para mim.

A minha querida e amada Eugenia pelos ensinamentos, humildade, carinho, e tudo de bom que uma mulher é capaz de fazer para a valorização do outro ser.

Aos meus filhos Bruno, Silvia e Gabriela pelo amor entre nós, e fã para com vocês, principalmente em relação as suas diferenças individuais.

Aos meus irmãos Renato, Ademir, Ciroelinton, Marcio, Rosa e Newton, pelo amor fraterno e companheiro, sempre torcendo pelos nossos sucessos.

A minha querida madrinha Edla, pelas suas participações desde os primeiros anos de ensinamento nesta vida. MUITÍSSIMO OBRIGADO.

A grandiosa Petrobras, exemplo de empresa no contexto mundial por tudo que me foi fornecido para que eu me tornasse um profissional de engenharia plenamente realizado. A minha eterna gratidão.

Aos meus amigos da Petrobras, Jean Carlo, José Sergio, Iveraldo Batista, Francisco Carlos, Sergio Andrade, Joel da Silva, Erivaldo Dias e Cleovassostenes Melo, pela colaboração constante durante nossas atividades no desenvolvimento de pesquisas.

À Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós - Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, aos professores e funcionários pelos ensinamentos e convivência junto ao sistema de ensino.

Ao meu orientador professor Dr. Sandro Griza, pela tranquilidade, seriedade e sobriedade como timoneiro do nosso barco, até a chegada ao final da competição. Você realmente fez a diferença durante o processo para alcançarmos os objetivos desse Doutorado. A minha gratidão será para sempre, e receba ela como retribuição do meu carinho e admiração pelo ser simplesmente fantástico que você representa aqui entre nós.

Ao professor Dr. Frederico Cunha pelas colaborações iniciais junto a esse trabalho. Muito obrigado.

A professora Dra. Viviane Muniz pelos bons momentos iniciais que auxiliaram o desenvolvimento dessa pesquisa. Receba os meus agradecimentos.

A professora Dra. Eliana Midori pela contribuição com a força oportuna para alavancar os estudos necessários, a fim de finalizarmos esse Doutorado. Você irradia a alegria, a disciplina, a obstinação, amizade e, sobretudo o saber. Muito grato por tudo.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

Quem sabe concentrar-se numa coisa e insistir nela como único objetivo, obtém, ao cabo, a capacidade de fazer qualquer coisa.

(MAHATMA GANDHI)

RESUMO

A resina epóxi possui uma ampla utilização na fabricação de compósitos poliméricos, para obtenção de diversos elementos da engenharia estrutural. O objetivo geral desta Tese é avaliar o efeito da configuração do tecido de reforço à base de fibras de Kevlar 49 e vidro S no desempenho mecânico de compósitos com matriz epoxídica. Observou-se o desempenho mecânico da resina epóxi e do compósito, após envelhecimento natural ao ar livre e na água do mar sob temperatura de 70 °C. Foram concebidas três configurações para produção do tecido referentes ao elemento de reforço estrutural do compósito: apenas em aramida (Kevlar 49), e híbrido de Kevlar 49 e fibra de vidro S; variando-se o tipo de entrelaçamento dos fios e composição (teor de fibra em percentual) em cada estrutura. Foram fabricadas placas do compósito pelo processo de moldagem manual com matriz epoxídica, reforçadas por tecidos planos em fibra de Kevlar, e híbrido Kevlar/vidro, de acordo com uma configuração inovadora. As propriedades mecânicas dos compósitos foram determinadas por ensaios de tração, flexão e impacto, realizados nas direções paralela e perpendicular ao urdume. Utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura para observar as fraturas do reforço e matriz após os ensaios mecânicos. Os compósitos com estrutura híbrida de Kevlar/vidro no tecido de reforço apresentaram os melhores resultados com relação à resistência mecânica específica, bem como energia de impacto.

Palavras Chave: Materiais compósitos; Tecido híbrido; Resina epóxi; Kevlar; Vidro.

ABSTRACT

The epoxy resin has a widespread use in the manufacture of polymer composites to obtain various elements of structural engineering. The overall objective of this research is to evaluate the effect of reinforcing fabric architecture fiber-based Kevlar 49 and glass S on the mechanical performance of composites with epoxy matrix. It was observed that the mechanical performance of the epoxy resin and the composite, after natural aging and in seawater at a temperature of 70 ° C. Three architectures are designed for the production of tissue related to the structural reinforcement of the composite element: only aramid (Kevlar 49), and hybrid Kevlar 49 and glass S; varying the type of yarn and intertwining of the composition (fiber content in percentage) in each frame. The composite plates were made by hand casting process with epoxy matrix reinforced with woven fabrics of Kevlar fiber and Kevlar hybrid/glass, according to an innovative architecture. The mechanical properties of the composites were determined by tensile, bending and impact carried out in parallel and perpendicular to the warp direction. We used scanning electron microscopy to observe the reinforcement and matrix fractures after the mechanical tests. The composites with hybrid structure of Kevlar/glass on reinforcing fabric showed the best results with respect to the specific strength and impact energy.

Keywords: Composites materials; Hybrid woven; Epoxy resin; Kevlar; Glass.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	1
LISTA DE FIGURAS.....	3
LISTA DE TABELAS.....	5
1 INTRODUÇÃO	6
1.1 Objetivos Geral e Específicos	9
2 RESINA EPÓXI E CURA.....	10
3 COMPÓSITO REFORÇADO POR TECIDO	13
3.1 Compósito e Elemento de Reforço	13
3.2 Tecido: Caracterização das Fibras.....	15
4 COMPORTAMENTO HIDROTÉRMICO DO COMPÓSITO	29
4.1 Envelhecimento Hidrotérmico	29
4.2 Efeito da umidade e da temperatura em fibras e na matriz.....	31
5 MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1 Materiais	35
5.2 Procedimento Experimental	36
5.3 Métodos	37
5.3.1 Espectroscopia.....	37
5.3.2 Confecção do Tecido	39
5.3.3 Manufatura do Compósito	42
5.3.4 Preparação dos Corpos de Prova	44
5.3.5 Ensaios Mecânicos	45
5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	48

5.3.7 Envelhecimento Hidrotérmico.....	48
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
6.1 Compósito.....	51
6.1.1 Monitoramento da cura da Resina Epóxi (RAMAN).....	51
6.1.2 Monitoramento da Cura da Resina Epóxi (FTIR)	52
6.1.3 Efeito da Configuração do Tecido de Reforço.....	54
6.2 Envelhecimento hidrotérmico dos compósitos na água do mar.....	66
6.2.1 Massa e densidade dos compósitos	66
6.2.2 Ensaio mecânico de flexão.....	70
CONCLUSÃO.....	75
PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	77
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do óxido de etileno.....	10
Figura 2 - Estrutura química do grupo glicidil.....	10
Figura 3 - Estrutura química da resina de diglicidil éter de bisfenol A.....	11
Figura 4 - Elementos de um tear.....	17
Figura 5 - Estruturas fundamentais dos tecidos.....	18
Figura 6 - Representação química do grupo amida.....	23
Figura 7 - Representação química típica de um grupo aromático.....	23
Figura 8 - Fórmula química de alguns polímeros.....	24
Figura 9 - Tear de pedal.....	39
Figura 10 - Configuração dos tecidos A, B e C.....	40
Figura 11 - Célula do tecido A.....	40
Figura 12 - Célula do tecido B.....	41
Figura 13 - Célula do tecido C.....	41
Figura 14 - Manufatura do compósito.....	43
Figura 15 - Placa compósito.....	43
Figura 16 - Corpos de prova para ensaio de tração.....	45
Figura 17 - Corpos de prova para ensaio de impacto e flexão.....	45
Figura 18 - Corpo de prova com extensômetro aderido durante ensaio de tração.....	46
Figura 19 - Corpo de prova no ensaio de impacto.....	46
Figura 20 - Corpo de prova no ensaio de flexão.....	47
Figura 21 - Corpos de prova imersos em água do mar a 70 °C.....	49
Figura 22 - Espectro RAMAN da araldite e aradur.....	51
Figura 23 - Espectro RAMAN da Resina Epóxi nos tempos de cura.....	52
Figura 24 - Espectros FTIR da araldite, aradur e resina epóxi.....	53
Figura 25 - Espectros FTIR da resina epóxi em diferentes tempos de cura.....	53
Figura 26 - Relação entre valores da tensão de resistência à tração e módulo de elasticidade específicos dos compósitos A, B, e C.....	56
Figura 27 - Relação entre valores da tensão de resistência ao escoamento e módulo de elasticidade específicos dos compósitos A, B, C.....	57
Figura 28 - Relação entre valores da densidade e o módulo de Young dos compósitos A, B, C.....	58

Figura 29 - Relação entre valores da energia de impacto e resistência ao escoamento específica dos compósitos A, B, C.	59
Figura 30 - Resistência máxima e tensão de escoamento sob flexão dos compósitos.	60
Figura 31 - Módulo de flexão dos compósitos.....	61
Figura 32 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito B.	62
Figura 33 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito C.....	63
Figura 34 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito A.	63
Figura 35 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito A.	64
Figura 36 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito B.....	64
Figura 37 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito C.....	65
Figura 38 - Micrografias de MEV da superfície de corte do corpo de prova do compósito C.	66
Figura 39 – Fotografia do corpo de prova do compósito B após 30 dias de imersão em água do mar a 70 °C.	68
Figura 40 – Imagem do Corpo de prova do compósito A após 30 dias de imersão em água do mar a 70 °C, com depósitos de cristais de NaCl e cavidade na resina.	69
Figura 41 - Imagem do Corpo de prova do compósito A após 45 dias de imersão em água do mar a 70 °C, com depósitos de cristais de NaCl e cavidade na resina.	69
Figura 42 - Imagem do Corpo de prova do compósito A após 60 dias de imersão em água do mar a 70 °C, com depósitos de cristais de NaCl e cavidade na resina.	70
Figura 43 - Tensão máxima de flexão do compósito A antes e após envelhecimento.	71
Figura 44 - Tensão máxima de flexão do compósito B antes e após envelhecimento.	71
Figura 45 - Tensão máxima de flexão do compósito C antes e após envelhecimento.	72
Figura 46 - Deformação (%) do compósito A em função do tempo de envelhecimento.	73
Figura 47 - Deformação (%) do compósito B em função do tempo de envelhecimento.	73
Figura 48 - Deformação (%) do compósito C em função do tempo de envelhecimento.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades típicas da resina epóxi. [HUNTSMAN, 2009]	12
Tabela 2 - Composição típica de fibras de vidro em porcentagem de peso. [KNOX, 1980].	20
Tabela 3 - Padronização dos filamentos de fibras de vidro. [KNOX, 1980].....	21
Tabela 4 - Propriedades típicas de fibras de vidro [KNOX, 1980].....	22
Tabela 5 - Denominações dos tipos de Kevlar e suas características.	25
Tabela 6 - Propriedades físicas dos produtos de Kevlar.....	25
Tabela 7 - Propriedades físicas das fibras de alto desempenho.....	26
Tabela 8 - Resultados de teste com cabos. [DuPont, 2012].	27
Tabela 9 - Características técnica do fio de fibra de vidro S.	35
Tabela 10 - Propriedades da fibra Kevlar 49 da DuPont.....	36
Tabela 11 - Características da resina Araldite.	36
Tabela 12 - Dados dos tecidos de reforço do compósito epóxi.....	42
Tabela 13 - Dados das placas compósito.	44
Tabela 14 - Dados da água do mar.....	49
Tabela 15 – Valores de propriedades mecânicas de tração, impacto e flexão dos compósitos.....	55
Tabela 16 - Valores de massa e densidade após envelhecimento hidrotérmico em 30 dias, com desvio padrão.	67
Tabela 17 - Valores de massa e densidade após envelhecimento hidrotérmico em 45 dias, com desvio padrão.	67
Tabela 18 - Valores de massa e densidade após envelhecimento hidrotérmico em 60 dias, com desvio padrão.	67

1 INTRODUÇÃO

A crescente utilização de polímeros reforçados com fibras sintéticas, no setor aeronáutico, automotivo, petróleo, marítimo, defesa e desportivo dentre outros, deve-se, principalmente, ao contínuo desafio da indústria para a obtenção de componentes e estruturas com os maiores valores de resistência mecânica e de rigidez específicas, além de um custo competitivo em relação aos demais materiais já desenvolvidos [1-6].

Diversos estudos têm sido dedicados às configurações de materiais compósitos de matriz polimérica e fibras dispostas tanto alinhadas quanto como tecido. Além disso, recentemente observa-se o aumento das pesquisas sobre configurações híbridas de compósitos de matriz polimérica. Segundo ZANG *et al.* [5], o compósito híbrido fibra de vidro E/Kevlar 29 com matriz polimérica de poliéster apresentou melhor desempenho quanto ao impacto que o compósito com fibra de vidro.

SUNG-CHOONG et KIM [7] relata que a fibra de Kevlar é um componente utilizado em materiais para aplicações civil e militar, devido à excelente resistência e rigidez específicas em comparação com os metais ou ligas convencionais. Ela é incorporada numa gama cada vez maior de aplicações estruturais resistentes ao impacto, em resposta à demanda por um maior desempenho do material.

A resina epóxi é um dos polímeros termorrígidos mais versáteis e apresenta boas propriedades mecânicas, resistência química e resistência adesiva. Sua versatilidade é devida a grande reatividade do anel epóxi, pois um considerável número de compostos químicos diferentes pode ser utilizado na abertura do anel e consequente reticulação da resina [8]. Além disso, estes compostos tornaram-se indispensáveis como materiais de matriz estrutural em compósitos.

Vários fatores podem interferir o processo de cura e levar a diferentes propriedades finais. Para se atingir as propriedades finais desejáveis, o conhecimento da cinética de cura e da mudança do estado físico durante a cura deve ser estudado, e é crucial para o controle e otimização das propriedades finais [9,10]. Com este controle, certamente obtém-se estruturas com limites de resistências mecânicas à tração, flexão, impacto e torção maiores e mais confiáveis, quando associados ao processo de cura da resina durante a manufatura dos materiais compósitos.

Por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho podem-se obter informações quanto à estrutura química dos compostos orgânicos, e o desaparecimento e surgimento dos grupos funcionais durante o decorrer da reação de polimerização [9-11].

Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de carbono, Kevlar, vidro, fibras naturais e outras, têm sido muito estudados ao longo do tempo. Porém, a fim de obter novas propriedades, vários trabalhos têm sido realizados com fibras híbridas, onde, além da estrutura do tecido, o tipo e a composição do fio têm sido avaliados [12].

SARASINI *et al.* [13] em estudo sobre compósitos híbridos com reforço de tecido de aramida, analisando os modos de danos por impacto e propriedades residuais de flexão, ressalta a vantagem dos compósitos híbridos com dois ou mais tipos de fibras usadas como reforço em matriz epóxi. Estes compósitos apresentam características únicas que podem atender diversas exigências de projeto de forma mais rentável que os compósitos convencionais.

Os tecidos obtidos a partir de fibras aumentam a resistência à propagação de trincas a partir das mudanças de seção, uma vez que a trama ou urdume (aquele que ficar na direção ortogonal à trinca) produz maior resistência à abertura de trincas na matriz [14]. Compósitos têxteis apresentam também a vantagem do intertravamento entre fibras, além da possibilidade de significativa redução da anisotropia [6]. Tecidos híbridos com fibras de vidro, carbono e aramida entrelaçadas, também representam uma boa forma de combinar as melhores características das fibras em um único material [13-17].

Existem diversos estudos sobre a fabricação e caracterização de compósitos laminados usando os processos de moldagem manual. O desempenho destes compósitos foi amplamente investigado e discutido em termos de várias propriedades dependentes das suas condições de uso. O desempenho do composto está diretamente relacionado com o desempenho da fibra, da matriz e da interface entre ambos componentes [16,17].

De acordo com NETO et PARDINI [18] é notório que as propriedades dos compósitos são significativamente influenciadas por um número de fatores e variáveis. Porém, se por um lado este fato torna o modelamento matemático do comportamento mecânico dos compósitos mais difíceis e trabalhosos, por outro pode

possibilitar a liberdade de ajustar a manufatura do material compósito dotando-o de propriedades adequadas à necessidade, atendendo a um requisito específico de projeto.

Mesmo sabendo-se que materiais compósitos reforçados com fibras sejam bastante promissores tecnologicamente, teoricamente, ainda se observa certa resistência quanto ao uso destes. Esta resistência provavelmente pode estar atribuída a vários fatores, dentre os quais se podem destacar a falta de conhecimento quanto ao uso do material, a limitada oferta desse material no mercado nacional, a baixa adequação de normalização e a deficiente divulgação. Com isso, torna-se fundamental que as diversas áreas de pesquisas corroborem para elucidar e dirimir as dúvidas quanto ao comportamento e propriedades desses materiais quando em uso, inclusive incentivando sua divulgação em relação às áreas apropriadas, o que vem de encontro com o propósito dessa pesquisa científica.

As configurações dos tecidos de reforço estudados neste trabalho foram escolhidas pelo fato de ser um arranjo inovador, no qual as fibras sintéticas de Kevlar e vidro possuem repetição mínima de três fios de urdume e trama. Estes tecidos distinguem-se ainda por sua diagonal bem definida, da qual se espera que o entrelaçamento em diagonal possibilite maleabilidade e resiliência ao tecido. Isto pode ter reflexo positivo nas propriedades mecânicas dos compósitos em relação à direção tanto do urdume quanto da trama, devido ao efeito de travamento das fibras.

Foi suposto como hipótese que esta composição de reforço juntamente com a matriz de resina epóxi, possa trazer melhoras significativas ao compósito quando for submetido a solicitações mecânicas. Tal composição poderia controlar ou distribuir mais adequadamente as reações internas da estrutura provocadas por agentes de carregamentos ou exposição ao ambiente marinho. Dessa forma, o compósito desenvolvido e estudado nessa pesquisa, pode ser efetivamente utilizado em conjunto aos demais componentes estruturais de uma instalação de produção/perfuração marítima *offshore*, para uma dada aplicação, dotando-o de propriedades únicas, de forma a atender aos requisitos de projeto específicos exigidos.

1.1 Objetivos Geral e Específicos

O objetivo geral é avaliar o efeito da configuração do tecido de reforço à base de fibras de Kevlar 49 e vidro S no desempenho mecânico de compósitos com matriz epoxídica.

Os objetivos específicos são:

- Correlacionar as propriedades mecânicas dos compósitos com tipo de configuração do tecido;
- Avaliar o envelhecimento hidrotérmico dos compósitos em água do mar.

2 RESINA EPÓXI E CURA

Segundo Mano [19] o termo epoxídica refere-se ao grupamento químico epóxi formado por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono, também denominado grupamento α -epóxi. O monômero mais simples é o óxido de etileno, tendo um átomo de oxigênio ligado a dois grupos CH_2 ligados entre si, formando uma estrutura cíclica de acordo com a Figura 1. Outro grupo muito comum é o grupo glicidil que contém no anel epóxi um carbono secundário, representado na Figura 2.

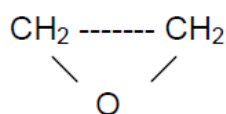


Figura 1 - Estrutura química do óxido de etileno.

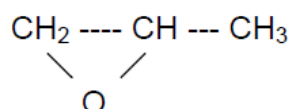


Figura 2 - Estrutura química do grupo glicidil.

A resina epoxídica é um polímero contendo dois ou mais grupos epóxi, que reage formando um material termorrígido. A descoberta ou a síntese da resina epóxi é compartilhada entre Pierre Castan (Suíça), e S.O. Greenlee (Estados Unidos), que, em 1936, obtiveram por fusão em baixa temperatura uma resina para produção de composto termorrígido. Todavia, a primeira resina foi produzida comercialmente a partir de 1947. Após os anos 60, um grande número de diferentes resinas epoxídicas foi desenvolvido e o termo resina epóxi se tornou genérico, sendo aplicado aos diferentes tipos de resinas.

As resinas epoxídicas, que são formadas por uma rede de ligações covalentes produzidas por reações químicas sob condições de calor e pressão, apresentam elevados valores de resistência mecânica, módulo de elasticidade e rigidez, com baixa ductilidade.

Aplicações industriais variadas das resinas epoxídicas apresentam alta versatilidade resultante de: a) baixa viscosidade do sistema resina - agente de cura; b) cura rápida e fácil, ocorrendo em um intervalo de temperatura entre 5 e 150 °C,

dependendo do agente de cura; c) boa resistência mecânica com baixo nível de tensões internas, devido à pequena contração de volume que ocorre no rearranjo das fases gel e líquida; d) alta resistência de adesão; e) elevado isolamento elétrico; f) alta versatilidade face à possibilidade de modificação de sua estrutura por variação dos agentes de cura e outras cargas.

O Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA) é o intermediário mais importante das resinas epoxídicas e é produzido pela reação entre epícloridrina e Bisfenol "A". Na preparação DGEBA, alta concentração de epícloridrina é usada para controlar a polimerização e o peso molecular da resina, e o teor desta na resina líquida é inversamente proporcional ao peso molecular médio. Por conseguinte, as resinas epóxi são convertidas em polímeros termorrígidos por um processo chamado reação de cura pela ação de agentes de cura ditos endurecedores. A reação de cura pode ser realizada tanto à temperatura ambiente como às altas temperaturas, dependendo do agente de cura utilizados no processo ou das propriedades do produto final desejado.

As resinas epóxi transformam-se em um sólido rígido tendo como ponto de partida o estado líquido, logo a viscosidade é um parâmetro de particular importância em resinas líquidas, pois sendo função da temperatura, determina os parâmetros de processo.

Cerca de 90% da resina epóxi comercial é preparada a partir da reação do bisfenol - A (2, 2 - di (4' - hidroxifenil propano) e epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano). Sendo conhecida como resina diglicidil éter de bisfenol - A, cuja estrutura química está representada na Figura 3.

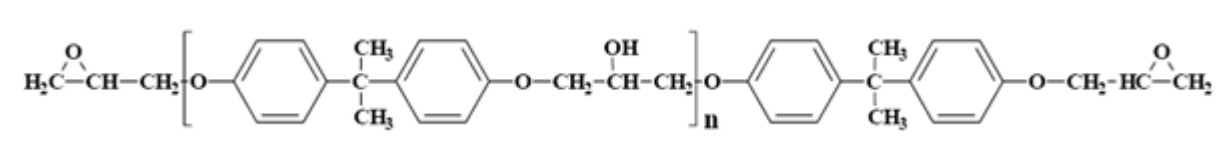


Figura 3 - Estrutura química da resina de diglicidil éter de bisfenol A.

O valor do grau de polimerização "n" é determinado pela razão dos reagentes. Se o valor de "n" situar-se entre 0 e 1 a resina epóxi é líquida, e quando "n" for maior que 2 a resina é sólida. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades típicas da resina epóxi.

Tabela 1 - Propriedades típicas da resina epóxi. [HUNTSMAN, 2009]

Peso Molecular Médio (Mw)	Equivalente Epóxi (EEW)	Faixa de Viscosidade (mPa.s) 25 °C
340	172 – 178	4.000 – 6.000
350	178 – 186	6.500 – 9.500
370	186 - 192	11.000 – 15.000

A tenacidade da resina epoxídica curada pode ser melhorada pela adição de modificadores elastoméricos. Para isso, uma grande variedade de materiais pode ser empregada, dos quais os mais conhecidos e utilizados são os elastômeros reativos. A utilização desses modificadores depende de parâmetros como a natureza e a fração volumétrica do elastômero.

As resinas epoxídicas têm aplicação diversificada e são utilizadas no contato direto com alimentos, como revestimentos protetores, na manutenção industrial e marítima, como “primers” antiincrustantes, no revestimento automotivo, como “primer” catódico regularizante e anticorrosivo e em acabamentos como tintas em pó carregadas eletrostaticamente. No reforço de plásticos estruturais atua como ligante ou adesivo em laminados elétricos de placas de circuitos impressos, em encapsulamento eletrônico, em ferramentas, em pisos e em argamassas e na conjugação de materiais em geral, como adesivos de alta resistência industriais, aeroespaciais e domésticos.

3 COMPÓSITO REFORÇADO POR TECIDO

Nesta seção são apresentadas algumas considerações sobre componentes de compósitos poliméricos, como fibras sintéticas de vidro e Kevlar utilizadas na fabricação de configurações de tecidos para reforço.

3.1 Compósito e Elemento de Reforço

Segundo NETO *et PARDINI* [18], materiais compósitos são aqueles constituídos através da combinação de pelo menos dois materiais, que após a mistura, ainda podem ser perfeitamente identificados em sua massa, sendo as propriedades do compósito superiores a de seus constituintes em separado.

De acordo com MARINUCCI [20], componente estrutural pode ser um material orgânico ou inorgânico (metálico ou cerâmico), ter forma regular ou irregular, ser fibroso (tecido ou não-tecido) ou pulverulento (esférico ou cristalino), com fragmentos achatados (como flocos) ou como fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares, de material cristalino. A matriz pode ser formada a partir de diferentes tipos de resinas que devem ter as seguintes funções:

- manter a orientação das fibras e seu espaçamento;
- transmitir as forças de cisalhamento entre as camadas de fibras;
- fornecer proteção ao elemento de reforço contra danos superficiais.

As resinas termofixas ou termoplásticas ocupam papel especial nas pesquisas sobre materiais compósitos. Dentre as resinas disponíveis para este fim a resina epóxi se destaca, e permite a obtenção de uma matriz com excelente desempenho mecânico, estabilidade e elevada resistência química.

Conforme citação de MARINUCCI [20], o elemento de reforço em materiais compósitos normalmente é formado por fibras, as quais podem ser de vidro, carbono, aramida, polipropileno, aço, crina de cavalo, celulose, entre outras.

Segundo REZENDE *et al.* [21], a principal função das fibras é a de reforçar mecanicamente as matrizes de baixa resistência mecânica. REZENDE *et al.* [21] acrescenta que a ação das fibras nos materiais compósitos é constituir a formação de um obstáculo à propagação de fissuras, uma vez que as fibras funcionam como uma ponte de transferência dos esforços através da fissura, garantindo assim uma capacidade resistente após a abertura da trinca.

Segundo NETO *et* PARDINI [18], sendo os compósitos materiais multifásicos, a aderência entre o reforço e a matriz é de fundamental importância. A interface entre estes elementos apresenta influência dominante sobre as características do conjunto, sendo tão importante quanto às propriedades e características dos materiais empregados. As propriedades físicas das fibras e a força de aderência entre estas e a resina são determinantes no comportamento compósito. A principal função da interface é permitir que ocorra uma adequada transferência dos esforços entre o reforço e a matriz.

De acordo com MATTEWS *et* RAWLINGS [22], no contexto teórico, geralmente se aceita a premissa de que as fibras de maior desempenho tendem a fornecer compósitos de maior desempenho. Porém, isso não ocorre, necessariamente, desta forma. No caso de fratura no compósito, a maioria das fibras é arrancada, demonstrando assim que o fator crítico não é a resistência da fibra e sim a eficiência da aderência desta à matriz. A geometria e orientação da fibra, e a resistência da matriz, influem diretamente no comportamento de aderência (*bond-slip strength*) e uma abordagem conjunta é essencial na estimativa da resposta de aderência fibra-matriz.

Conforme citação de BEAUDOIN [23], a aderência entre os elementos pode ser mecânica ou físico-química e está centrada nas características da interface entre eles. Um fator que contribui para uma maior adesão na interface é a atração física entre os átomos polares da matriz e da superfície inorgânica de algumas fibras. Essas forças de baixa energia ocorrem somente quando ambos os componentes apresentam similaridade química. Outro fator importante é a possibilidade de existência de ligação química entre os componentes, quando um dos grupos presentes na matriz é capaz de reagir com os grupos polares existentes nas fibras.

Segundo NETO *et* PARDINI [18], interação química entre as superfícies permite que as tensões mecânicas sofridas pelo material sejam transferidas com mais eficiência da matriz para o reforço, fazendo com que melhorem as propriedades mecânicas do material. Desta forma para incrementar a aderência da fibra à matriz, já se encontram disponíveis comercialmente várias fibras pré-tratadas superficialmente com agentes de adesão específicos, com o intuito de melhorar a aderência do reforço com a matriz e garantir uma melhor transferência dos esforços.

3.2 Tecido: Caracterização das Fibras

Segundo BEAUDOIN [23], em princípio, quanto maior o teor de fibra, melhor será o desempenho, pois maior será o número de fibras que intercepta cada microfissura, evitando a propagação da fissura. É dessa maneira que as fibras melhoram a eficiência no controle da fissuração da matriz, já que o carregamento imposto à matriz é parcialmente transferido para as fibras, que absorver parte das tensões internas. O aumento do teor de fibra no compósito, na maioria dos casos, causa um aumento do módulo de elasticidade e da tensão máxima do compósito, devido ao aumento da contribuição de resistência mecânica da fibra nas propriedades mecânicas do material compósito.

Em compósitos laminados com fibra de vidro, as propriedades mecânicas seguem linearmente a regra da mistura, para proporções entre 20 a 30% em volume de fibra. Vale salientar que o comprimento da fibra é um dos fatores mais importantes para o seu desempenho. Portanto, a utilização de fibras muito curtas pode diminuir a eficiência do reforço, pois as fibras não conseguem boa ancoragem nas bordas das fissuras. O problema é que o aumento do teor de fibra em alguns casos está associado a uma diminuição do comprimento médio das fibras, o que propicia uma concentração das fibras. Por isso, com o aumento da concentração de fibras, a resistência do compósito tende a sofrer incrementos cada vez menores. Isto introduz o conceito de um volume máximo de fibras, ou seja, da máxima quantidade de fibras que pode ser adequadamente incorporada à matriz. [23]

NETO *et* PARDINI [18], menciona que a resistência dos compósitos aos esforços de tração cresce linearmente com o volume de fibras adicionado, até atingir um valor limite. Esse limite é determinado pela quantidade de fibras que pode ser adicionada de modo a se obter uma dispersão uniforme na matriz.

De acordo com MARINUCCI [20], outro conceito importante é o de volume crítico de fibras, isto é, o volume mínimo para que seu efeito seja significativo. A influência das fibras na resistência à compressão e à tração de um compósito é pequena quando o volume de adição está abaixo do volume crítico. O volume crítico varia com o comprimento, o diâmetro e o tipo de fibra, como também com o método de fabricação utilizado.

Com isso, as porcentagens viáveis, em volume, de incorporação de fibras (isto é, que efetivamente contribuem no acréscimo da resistência à tração da matriz)

estão compreendidas numa faixa de valores entre o volume crítico e o volume limite de fibras. O valor mínimo necessário da fração volumétrica de fibras (V_{cr}), para o compósito suportar a carga após a fratura da matriz, é dado pela Equação 1, adaptada de [18].

$$V_{cr} = \frac{\sigma_{mu}}{\sigma_{mu} + (\sigma_{fu} - \sigma'_f)} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

onde:

σ'_f – tensão nas fibras quando a matriz fissura;

σ_{mu} – tensão última da matriz;

σ_{fu} - tensão última da fibra.

No entanto, volumes elevados de fibras devem ser usados com cautela, pois podem causar problemas de homogeneidade. Além do volume de fibra no compósito, é necessário ainda verificar a orientação das fibras na matriz.

Segundo REZENDE *et al.* [21], além do percentual de fibra existente em uma determinada seção transversal do compósito, a orientação das fibras é determinante na resistência à flexão, à compressão, à tração e ao cisalhamento do compósito. Os compósitos com fibras apresentam alto caráter anisotrópico, sendo suas propriedades mecânicas e reológicas diretamente influenciadas pela orientação das fibras.

De acordo com ARAUJO *et* CASTRO [24] as principais tecnologias têxteis que têm sido utilizadas na produção de têxteis técnicos são a tecelagem, a tricotagem e as técnicas de entrançamento. Os tecidos são estruturas têxteis planas produzidas pelo cruzamento ortogonal de dois sistemas de fios (a teia ou urdume e a trama). A teia encontra-se posicionada na direção do comprimento do tecido e a trama na direção da largura do tecido. Para produzir o entrelaçamento da teia com a trama é necessário que o tear (Figura 4), máquina onde se produzem os tecidos, efetue três operações fundamentais, conforme descrições seguintes:

A – A formação da cala, que consiste na separação dos fios de teia em duas folhas sendo uma levantada e outra baixada, formando um túnel a que se dá o nome de cala. Para se conseguir este movimento, todos os fios de teia se encontram

inseridos nos olhais dos liços, sendo o seu movimento conseguido pelo movimento destes.

B – A inserção da trama, que consiste na passagem do fio de trama no interior da cala ao longo da largura do tecido. Os elementos que transportam a trama ao longo da cala chamam-se elementos de inserção e são considerados como base para a classificação dos teares, os elementos utilizados são: lançadeira, projétil, pinças e jato de fluido (ar ou água).

C – O batimento do pente consiste em empurrar a passagem inserida contra o tecido já formado até um ponto designado por frente do tecido. O elemento responsável por esta função é o pente.

Para se poder tecer de uma forma sistemática, devem-se ainda considerar duas operações adicionais:

D – O controle e desenrolamento da teia, que é efetuado por um mecanismo que desenrola a teia do órgão à velocidade e tensão constantes.

E – O controle ou enrolamento do tecido é efetuado por um mecanismo que retira o tecido da área de tecelagem a uma velocidade constante, a qual determinará a densidade à trama do tecido.

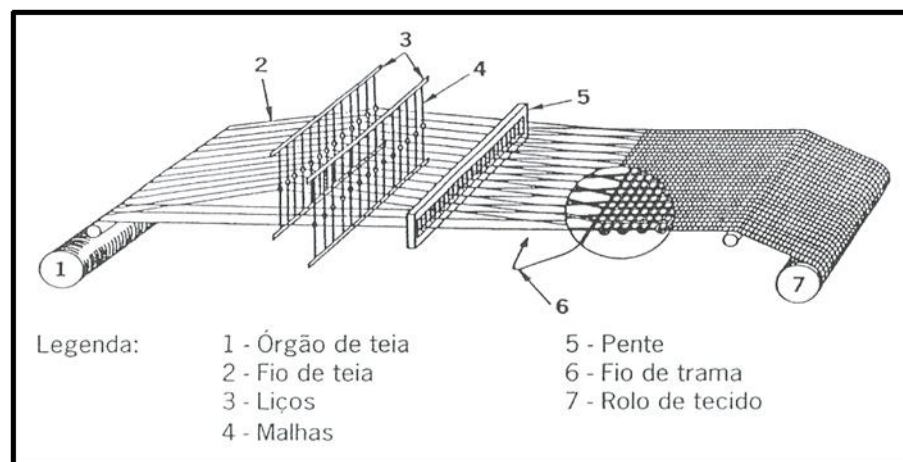


Figura 4 - Elementos de um tear.

Conforme ARAÚJO *et* CASTRO [24], há diferentes possibilidades de se fazer o entrelaçamento entre os fios de teia e os fios de trama, dando origem a diferentes estruturas. Contudo, a maior parte deriva de três estruturas fundamentais: tafetá, sarja e cetim (Figura 5).

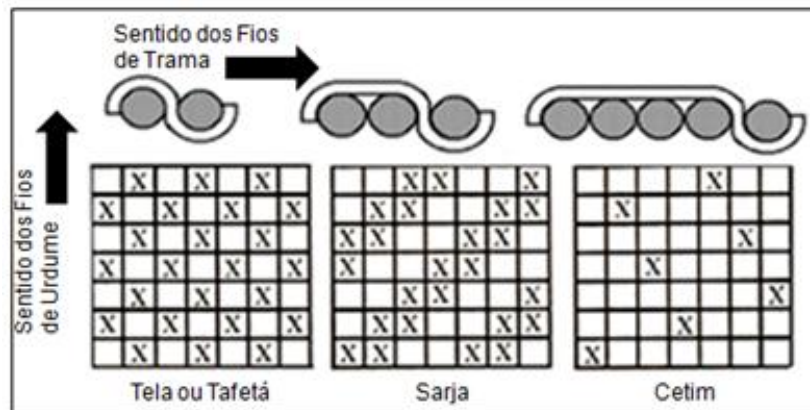


Figura 5 - Estruturas fundamentais dos tecidos.

Estas três estruturas são distinguidas pela frequência de entrelaçamento e pelo grau de endireitamento dos fios. O tafetá tem a maior frequência de entrelaçamento dos fios enquanto que o cetim tem a menor frequência de entrelaçamentos dos fios, encontrando-se a sarja entre os dois.

Segundo ARAÚJO *et* CASTRO [24], as características de utilização que determinam a escolha de um tecido são as seguintes:

- Facilidade de manuseio e colocação,
- Regularidade de gramagem e espessura,
- Continuidade do reforço,
- Facilidade de impregnação.

A forma física da fibra, sua seção transversal, seu contorno e irregularidades superficiais são responsáveis pelas diferenças no fio. As propriedades inerentes dos fios afetam a fabricação e as propriedades últimas da estrutura têxtil. A forma de tecelagem também afeta as características do tecido. A gramatura de um tecido define sua resistência à tração e ao impacto. O tipo de acabamento fornece a firmeza do tecido, a resistência química e a resistência à alcalinidade.

De acordo com AGUIAR NETO [25], o diâmetro de um fio é dado em função de sua massa específica, densidade e comprimento. A *titulação dos fios* ou *numeração de produtos para fiação* é uma maneira de expressar o diâmetro do fio para fins têxteis.

Sabe-se que o título de um fio é a representação, através de um número, da relação entre um determinado comprimento e a massa correspondente. Os fios são numerados segundo dois grandes esquemas de titulação, o grupo direto e o indireto.

O grupo direto é formado pelas fibras com comprimento constante e massa variável. Pertencem a esse grupo os sistemas *denier*, *tex* e *decitex*, usados para as fibras artificiais e para a seda. O título *Denier* é a massa expressa em gramas correspondente a 9.000 metros de fibra. O título *Decitex* é a massa expressa em gramas correspondente a 10.000 metros de fibra. O título *Tex* é a representação recomendada pelo Sistema Internacional de Unidades (S.I.), e expressa a massa, em gramas, para um comprimento de 1.000 metros.

Por sua vez, o grupo indireto se caracteriza por apresentar massa constante e comprimento variável. O título, nesse caso, será obtido pela determinação do comprimento de fio necessário para se obter uma massa definida. Nesse grupo, o título é inversamente proporcional ao diâmetro [25].

Sob o ponto de vista estrutural, a definição do diâmetro é extremamente necessária. O problema é que o fio é normalmente formado por um conjunto de filamentos, que nem sempre atuam de forma conjunta. Desta forma, o diâmetro nominal do fio pode não expressar a área que estará sendo efetivamente solicitada.

As fibras podem apresentar seções transversais variadas e serem produzidas por processos diferentes. As fibras usuais normalmente possuem seção transversal circular, porém elas podem apresentar formas hexagonais, retangulares, poligonais e irregulares. A geometria da fibra influencia diretamente na aderência dos compósitos e implica diretamente na forma de ruptura dos compósitos, além de afetar de forma significativa a sua ductilidade. [23]

Segundo ARAUJO *et* CASTRO [24], fator de forma, taxa de aspecto ou coeficiente de aspecto, pode ser definido como a razão entre o comprimento da fibra e o seu diâmetro. Essa variável é importante porque é um parâmetro numérico muito utilizado para descrever e diferenciar as fibras. BEAUDOIN [23] acrescenta que, quanto maior for o fator de forma, maior será a quantidade de fibras presentes em 1 kg de material, garantindo um melhor reforço da matriz.

Conforme BEAUDOIN [23], o módulo de elasticidade, a resistência à tração e as dimensões de cada fibra, são determinantes para inferir sua contribuição ao compósito. As fibras com alto módulo de elasticidade e resistência à tração alta, como asbesto e a fibra de vidro, garantem um acréscimo de resistência à tração da matriz. Já os compósitos fabricados com fibras de módulo de elasticidade baixo,

como, por exemplo, as fibras orgânicas, têm sua resistência de impacto aumentada, devido ao fato de que a fibra resiste a grandes deformações.

De acordo com MANO [19], as fibras podem ser produzidas a partir de vários materiais, como aço, o plástico ou o vidro. Podem também ser materiais naturais, que existem em várias formas e tamanhos. Muitas são originárias de materiais poliméricos, que tem uma tendência natural a formar estruturas encadeadas. Apesar de cada fibra ter propriedades específicas, elas podem ser enquadradas por uma classificação onde considera que as fibras podem ser basicamente naturais ou artificiais, e agrega uma terceira classe criada para abrigar as fibras que não se enquadram em nenhum destes grupos, como a fibra de carbono. Cabe salientar que as fibras de carbono são também de polímeros sintéticos de acrilonitrila.

Fibra de vidro é o nome genérico de variadas composições químicas, comercialmente disponíveis, geralmente constituídas por sílica combinada com óxidos de outros elementos, tais como cálcio, boro, alumínio, etc. As composições típicas das fibras de vidro estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição típica de fibras de vidro em porcentagem de peso. [KNOX, 1980].

Componentes (Óxidos)	“A” (1)	“C” (2)	“E” (3)	“S” (4)
Sílica	72,00	64,60	54,30	64,20
Alumínio	0,60	4,10	15,20	24,80
Ferro	-	-	-	0,21
Cálcio	10,00	13,20	17,20	0,01
Magnésio	2,50	3,30	4,70	10,27
Sódio	14,20	7,7	0,60	0,27
Potássio	-	1,70	-	-
Boro	-	4,70	8,00	0,01
Bário	-	0,90	-	0,20
Misturas	0,70	-	-	-

(1) Boa resistência química.
(2) Boa resistência à corrosão química.
(3) Bom isolamento elétrico.
(4) Alta resistência.

Existem disponíveis na indústria quatro tipos de fibra de vidro, que são designadas de acordo com a sua característica principal. As fibras de vidro que apresentam boa resistência química são designadas pela letra “A”; as de boa resistência à corrosão química pela letra “C”; as de bom isolamento elétrico são designadas pela letra “E” e as mais resistentes pela letra “S”.

A fibra do tipo S (S-glass - strength) ou tipo R na Europa, é baseada no sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Esta fibra tem uma alta resistência em relação a fibras do tipo E [22]. As fibras do tipo S também possuem boas propriedades a altas temperaturas.

Fibras de vidro possuem geralmente de 5 - 20 μm de diâmetro e suas superfícies não são livres de falhas. A Tabela 3 mostra os diâmetros dos filamentos padronizados e produzidos pela indústria de fibra de vidro.

Tabela 3 - Padronização dos filamentos de fibras de vidro. [KNOX, 1980]

DESIGNAÇÃO DO FILAMENTO	DIÂMETRO DO FILAMENTO (μm)
B	3,8
C	4,5
D	5,0
DE	6,0
E	7,0
G	9,0
H	10,0
K	13,0

As fibras de vidro têm uma boa estabilidade dimensional, não sofrem fluência e estas características são repassadas para o compósito reforçado com estas fibras. Como o vidro é relativamente inerte, as fibras também são imunes aos ataques biológicos e têm uma boa resistência aos ataques de solventes e produtos químicos. As fibras de vidro não são inflamáveis e têm boas propriedades elétricas segundo [18].

As características marcantes das fibras de vidro são: baixo módulo de elasticidade, boas propriedades mecânicas em altas temperaturas, facilidade de processamento e baixo custo. Uma desvantagem das fibras de vidro é sua incapacidade de suportar carregamentos por longos períodos [26]. As propriedades típicas das fibras de vidro estão representadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades típicas de fibras de vidro [KNOX, 1980]

PROPRIEDADES		UNIDADE	“A”	“C”	“E”	“S”
Físicas	Densidade específica	g/cm ³	2,50	2,49	2,54	2,48
	Dureza	Mohr	-	6,5	6,5	6,5
	Resistência à tração *	MPa	3033	3033	3448	4585
Mecânicas	Módulo de elasticidade à tração *	GPa	-	69,0	72,4	85,5
	Alongamento	%	-	4,8	4,8	5,7
Térmicas	Coeficiente de expansão térmica linear	m/m/°C	8,6	7,2	5,0	5,6
	Calor específico *	-	-	0,212	0,197	0,176
	Ponto de amolecimento	°C	727	749	841	-
	Constante dielétrica *	10 ⁶ Hz	6,9	7,0	6,3	5,1
Elétricas	Fator de dissipação *	10 ⁶ Hz	-	-	0,002	0,003
	Resistividade volumétrica *	Ω-cm **	-	-	10 ¹⁵	10 ¹⁶
	Resistividade na superfície*	Ω-cm **	-	-	10 ¹³	10 ¹⁴
Óticas	Índice de Refração		-	-	1547	1523
Acústicas	Velocidade do som	m/s	-	-	5330	5850
	* 22 °C	**500 V DC				

Os fios têxteis podem ser jateados com ar a fim de que sua superfície fique controladamente irregular pelo rompimento de alguns filamentos. Estes fios texturizados, ao influenciarem os mecanismos interfaciais, dão melhor aderência, apresentando, em consequência, vantagens quando se necessita da máxima resistência das fibras.

A fibra de aramida é uma fibra sintética, encontrada sob diversas formas e com diferentes seções transversais. Sua designação decorre da junção dos termos poliamida aromática (*aromatic poliamida*), que expressam sua composição química.

Segundo a U.S. Federal Trade Commission, a palavra aramida é utilizada como um termo genérico para designar um conjunto de fibras manufaturadas formadas por longas cadeias sintéticas de poliamidas, na qual pelo menos 85% das ligações de amidas são formadas pela união direta de dois anéis aromáticos [27]. Esta característica as diferencia das poliamidas convencionais, como o nylon.

Dada sua natureza, as fibras de aramida são classificadas como fibras orgânicas da família das poliamidas aromáticas. Isto significa que elas contêm grupos amida e grupos aromáticos. As amidas são grupos contendo átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, ligados entre si como ilustra a Figura 6.

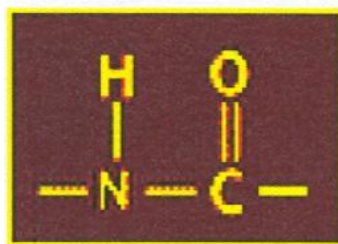


Figura 6 - Representação química do grupo amida.

Já os aromáticos compreendem hidrocarbonetos com o chamado anel benzênico. Esse é constituído por uma cadeia fechada de 6 átomos de carbono com 3 dupla ligações alternadas. A designação grupo aromático refere-se aos átomos de carbono ligados em anéis, similares à configuração apresentada na Figura 7.

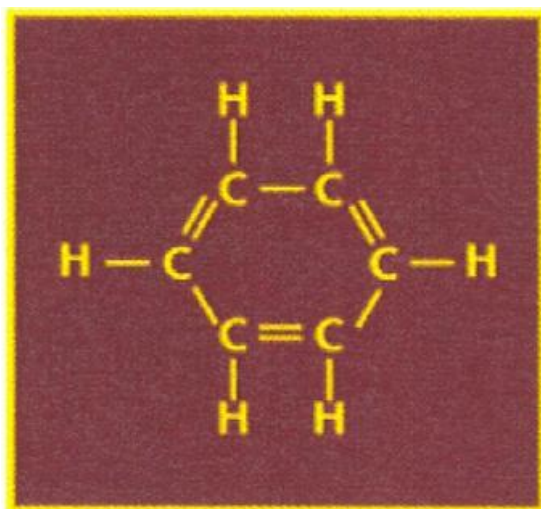


Figura 7 - Representação química típica de um grupo aromático.

Os polímeros aromáticos são reconhecidos pela sua estabilidade térmica em altas temperaturas. Devido à estabilidade molecular conferida pelo núcleo benzênico, os aromáticos são os hidrocarbonetos que apresentam a maior resistência à autoignição, ou seja, tem alto poder antidetonante. Por essa razão, muitas das fibras deste grupo foram desenvolvidas, nos anos 50, para aplicações relacionadas com a proteção ao fogo. Os polímeros com alta resistência à ruptura frequentemente contêm um ou ambos desses grupos moleculares, como mostra a Figura 8 a seguir.

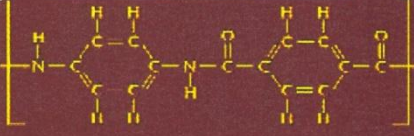
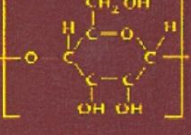
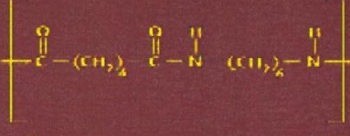
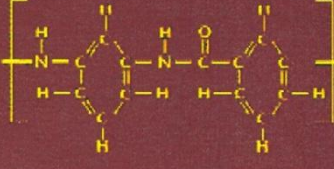
Nome Comum	Fórmula Química do Monômero	Resistência a ruptura (gramas/denier)
Kevlar		20-30
Rayon		1-2
Nylon-66		3-10
Nomex		4-5.5

Figura 8 - Fórmula química de alguns polímeros.

A produção das fibras de aramida é originária principalmente de quatro companhias, sob designações diferentes. A francesa DuPont Co. produz o *Kevlar* e o *Nomex*, a Akzo BV, da Holanda produz a *Twaron*, a Teijin Corporation do Japão produz a *Technora* e a *Teijinconexe*, e, finalmente a Rhodia, também francesa, produz a *Kermel*. Todos estes produtos apresentam características e propriedades físicas e mecânicas diferentes, mesmo quando produzidas por um mesmo fabricante, como é o caso do *Nomex* e do *Kevlar*, que, de acordo com YANG [27] são os tipos de fibra de aramida mais conhecidos.

Segundo YANG [27], a descoberta do processo de fabricação da fibra de aramida tipo *kevlar* se iniciou em 1965, quando a cientista Stephanie Kwolek, pesquisadora da DuPont, sintetizou uma série de poliamidas aromáticas para-orientadas. Em segundo momento, Bair e Morgan, outros pesquisadores da DuPont, determinaram, pela teoria de Flory, a concentração polimérica. Outro avanço significativo ocorreu em 1970, quando se descobriu que a utilização do jato seco no processo de fabricação molhado permitia obter uma fibra quase duas vezes mais resistente e quadruplicar a velocidade de fabricação.

A fibra de aramida *Kevlar* foi inicialmente introduzida no mercado de fibra de alto desempenho como um fio de filamentos contínuos denominados de Fibra B. Posteriormente, uma versão com alto módulo foi desenvolvida e chamada de PRD-49. Esse nome foi substituído pela designação *Kevlar 49*, utilizada na comercialização. Outros tipos de fios de Kevlar foram produzidos em alguns períodos, para usos especiais. A Tabela 5 mostra as denominações e características dos fios. Os vários tipos de fibra de aramida tipo Kevlar possuem propriedades muito semelhantes, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 5 - Denominações dos tipos de Kevlar e suas características.

DENOMINAÇÃO	TIPO
Kevlar 29	Fio para todas as utilizações
Kevlar 49	Fio alto módulo
Kevlar 68	Fio de módulo moderado
Kevlar 100	Fio colorido
Kevlar 119	Fio alto alongamento
Kevlar 129	Fio de alta tenacidade
Kevlar 149	Fio de ultra alto módulo

Tabela 6 - Propriedades físicas dos produtos de Kevlar.

DENOMINAÇÃO	DENIER/ FILAMENTOS	DIÂMETRO FILAMENTO (μm)	DENSIDADE (g/cm^3)	TENACIDADE (GPa)	ALONGAMENTO (%)	MÓDULO ELASTICIDADE (GPa)
Kevlar 29	1,5 – 2,25	12 - 15	1,44	2,9	3,6	70
Kevlar 49	1,5	12	1,45	2,9	2,8	135
Kevlar 68	2,25	15	1,44	3,1	3,3	99
Kevlar 119	1,5 – 2,25	12 - 15	1,44	3,1	4,4	55
Kevlar 129	1,5	15	1,45	3,4	3,3	99
Kevlar 149	1,5	15	1,47	2,3	1,5	143

Como pode ser visto na Tabela 7, em relação à densidade, é interessante estabelecer uma comparação com outras fibras. O nylon possui densidade de $1,14 \text{ g}/\text{cm}^3$, o poliéster $1,38 \text{ g}/\text{cm}^3$, a fibra de carbono, $1,8 \text{ g}/\text{cm}^3$, a de vidro, $2,55 \text{ g}/\text{cm}^3$ e o aço $7,9 \text{ g}/\text{cm}^3$. Ou seja, as fibras de aramida tipo Kevlar são ligeiramente mais densas do que as fibras de nylon e de poliéster; porém consideravelmente menos

densas do que as fibras de carbono, de vidro e de aço. Por isso, apresentam uma vantagem, em termos de peso, para uma mesma referência de resistência [27].

As fibras de aramida apresentam resistência à tração em torno de 3.150 MPa, módulo elástico de 125 GPa. De acordo com YANG [27], a fibra aramida é proporcionalmente mais resistente à tração que o aço e a fibra de vidro, como apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades físicas das fibras de alto desempenho.

DENOMINAÇÃO	DIÂMETRO (μm)	DENSIDADE (g/cm^3)	RESISTÊNCIA (GPa)	RESISTÊNCIA ESPECÍFICA (GPa)	MÓDULO (GPa)	MÓDULO ESPECÍFICO (GPa)	ALONGAMENTO (%)
Kevlar 29	12	1,43	2,9	8,8	70	2,1	3,6
Kevlar 49	12	1,45	2,9	8,8	135	3,6	2,8
Kevlar 119	12	1,44	3,1	9,2	55	1,6	4,4
Kevlar 129	12	1,45	3,4	10,1	99	3,0	3,3
Kevlar 149	12	1,47	2,3	6,9	143	4,2	1,5
Nomex		1,38	0,6	1,9	17	0,5	22,0
Technora	12	1,39	3,3	10,3	70	2,3	4,3
E Glass	5 – 25	2,55	2,6	4,4	72	1,2	3,0
S Glass	5 - 15	2,48	4,8	8,4	85	1,5	5,3
Aço		7,8	7,6	4,2	150	0,8	4,8

Quando comparada com a fibra de vidro tipo S também utilizada nos experimentos desta pesquisa para manufatura do tecido híbrido, verifica-se que a fibra de vidro é mais atraente quando se necessita minimizar custos e não se deseja resistências tão altas. Já o Kevlar é a fibra preferida quando um peso menor é necessário e um custo mais alto é aceitável. Quanto ao comportamento à deformação, observa-se que grandes alongamentos na ruptura, da ordem de 900% são uma característica dos polímeros.

Fibras do mesmo fabricante podem assumir características bem diferentes, dependendo do processo de fabricação e tecelagem. A Tabela 8 apresenta as propriedades de diferentes tipos de aramida Kevlar, oriundas de ensaios em cabos fabricados pela DuPont. Observa-se que o Kevlar 49, embora apresentando a mesma densidade e tenacidade similar ao Kevlar 29, é muito mais resistente. Isto é obtido enrijecendo a cadeia, o que diminui a capacidade de alongamento, como se vê na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados de teste com cabos. [DuPont, 2012].

TESTES DIRETOS EM CABOS CONDICIONADOS			
	Unidade	Kevlar 29	Kevlar 49
Esforço de ruptura	N	338	264
Esforço de tenacidade	MPa	2.920	3.000
Módulo de tração	MPa	70.500	112.400
Alongamento de ruptura	%	3,6	2,4

Existem três tipos básicos de ruptura à tração de fibras: a ruptura pontual, a ruptura fibrilada e a ruptura da região com defeito. Estes modos de ruptura podem ser prontamente identificados através do exame da superfície da fibra após a ruptura.

O primeiro tipo de ruptura, a ruptura pontual, se caracteriza por gerar uma redução gradual da seção transversal da fibra na direção do ponto de ruptura. Este fenômeno pode ser bastante intenso. Por exemplo, o diâmetro nominal de uma fibra aramida é da ordem de 12 μm , enquanto o diâmetro reduzido na seção rompida chega a ser de 2 a 4 μm . Isso é significativo, porque a tenacidade da fibra é normalmente calculada com base em sua área de seção transversal, segundo YANG [27]. Rupturas pontuais são frequentemente observadas na fibra de aramida Kevlar 49, em ensaio com taxas de deformação baixas. Esta ruptura pontual está associada a grande ductilidade, pois ocorre a estrição localizada até a fratura. Uma fibra que requer maior energia para deformar até a fratura terá, também, maior tenacidade.

O segundo tipo de ruptura da fibra de aramida é mais habitualmente observado nas rupturas a tração das fibras Kevlar. Essa ruptura é sempre fibrilada, ocorrendo uma redução considerável do diâmetro da fibra.

O terceiro tipo de ruptura é uma ruptura prematura de tração na presença de defeitos. É caracterizada pela pouca ou nenhuma alteração do diâmetro da fibra [27]. Observa-se um plano de cisalhamento do defeito, o qual representa uma descontinuidade na fibra, e, conseqüentemente, gera uma tendência de diminuição da resistência. Como há menor deformação, deve haver redução da tenacidade também.

Muitos fatores podem afetar o tipo de ruptura da fibra na ruptura a tração, nestes se incluem a interação da vizinhança de filamentos em uma fibra a flexão e a compressão, a taxa de deformação e a estrutura da fibra [27]. Esses fatores alteram o início da ruptura e a sua propagação.

Nos compósitos reforçados com fibra de aramida, observa-se uma resistência ao impacto melhor do que em compósitos com fibra de vidro ou fibra de carbono. Além disso, nota-se um grau alto de tolerância ao dano, segundo YANG [27]. Comparativamente a fibra de carbono apresenta um comportamento frágil e uma baixa resistência ao impacto.

A resistência a impactos da fibra de aramida é bem conhecida e justifica sua utilização como material de blindagem, em para-choques de automóveis e em dispositivos de proteção pessoal. No caso dos compósitos balísticos, o desempenho das fibras depende da taxa de absorção de energia e dos mecanismos de fratura dinâmica durante o impacto.

4 COMPORTAMENTO HIDROTÉRMICO DO COMPÓSITO

4.1 Envelhecimento Hidrotérmico

Muitos estudos têm sido feitos sobre o envelhecimento de compósitos de matriz polimérica, uma vez que uma exposição do material compósito a um ambiente úmido e temperatura por um determinado intervalo de tempo poderá causar uma degradação. É, portanto, um problema complexo, pois a umidade pode causar inchaço ou plastificação do material da matriz, ou degradação da interface entre a matriz e a fibra. Tudo isso pode conduzir a uma redução das propriedades mecânicas [28-33].

Segundo VISCO *et al.* [34], no passado uma grande quantidade de estudos foi publicada com respeito a envelhecimento de material compósito em água destilada, até que POODTS *et al.* [35] apontou que envelhecimento em água destilada difere significativamente do envelhecimento da água do mar, particularmente em ganho de peso. Por conseguinte, recentemente os estudos têm geralmente sido tratados sobre a durabilidade em água do mar.

De acordo com KARBHARI [28], os compósitos epoxídicos com fibras sintéticas são afetados por diversos fatores existentes nos diferentes ambientes circundantes em que estes materiais podem estar inseridos. Por isso, é necessário contabilizar todos estes fatores, designadamente a sua atuação em conjunto (efeitos sinérgicos) com possíveis defeitos de origem do próprio material. Portanto, se faz necessário com relação a esses materiais, promover a fixação de tolerâncias de desempenho que são garantidos enquanto os níveis de degradação estiverem dentro de certos limites. Com estas tolerâncias define-se que o material compósito continua a resistir e a funcionar a níveis desejados mesmo na presença de falhas ou de danos provenientes da sua degradação, durante um período de tempo específico perante certas condições ambientais.

POODTS *et al* [35] *apud* ELLYN *et* MASER (2004) estudaram os efeitos do meio ambiente sobre as propriedades mecânicas de tubos compósitos de epóxi e fibra de vidro fabricados por enrolamento filamentar. Os autores utilizaram água destilada em seus testes, pois devido à ausência de impurezas e íons seria simulada a forma mais agressiva de umidade. Eles conduziram também uma comparação

entre a absorção de umidade em compósitos produzidos por enrolamento filamentar e pré-impregnados, ambos consistindo de resina epóxi e fibra de vidro do tipo E. A taxa de absorção de umidade em corpos de prova tubulares é muito menor acarretando menor quantidade de umidade absorvida (0,23% em massa de água) em comparação a pré-impregnados que absorveram muito mais água (0,68% em massa de água), possivelmente devido ao maior número de superfícies disponíveis para difusão. Os autores analisaram a absorção de água e as propriedades mecânicas para amostras submetidas a diferentes temperaturas e verificaram, por microscopia eletrônica de varredura, que aumentando a temperatura de 20 °C para 50 °C há maior absorção de água, acarretando menor adesão da resina às fibras, o que é um indicativo da diminuição da coesão da interface fibra/matriz. A diminuição de coesão da interface, por sua vez, dificulta a transmissão de carregamento externo da matriz para as fibras e faz com que a resistência mecânica do compósito diminua e aumente a incidência de *pull out* da fibra na superfície de fratura. Por outro lado, atribuem ao inchamento da matriz causado pela absorção de umidade, o fechamento de trincas devido ao aparecimento de forças compressivas durante o carregamento mecânico.

WEI *et al.* [36], em seu estudo sobre degradação de compósitos epoxídico com fibra de basalto e vidro em água do mar, concluiu que em geral, pode-se afirmar o seguinte: 1 – Difusão / infiltração é uma força motriz fundamental de todos os danos à corrosão. A degradação química causada por difusão / infiltração é a principal forma do dano à corrosão no material da matriz. A difusão das moléculas de cloreto de sódio (íons cloreto) espalhados pelo compósito para o interior do material é a razão principal para a degradação corrosiva. 2 - A reação de hidrólise no compósito ocorre, incluindo a hidrólise de fibras, matriz, e a sua interface. Esta hidrólise pode quebrar a cadeia molecular e reduzir o grau de cura da rede de ligação cruzada, resultando nas alterações de desempenho de materiais. Por outro lado, ALESSI *et al.* [37] menciona que algumas reações de ligação cruzada, devido ao efeito térmico durante o envelhecimento, não podem ser excluídas, de acordo com o aumento da mobilidade das cadeias moleculares causadas por plastificação e degradação.

4.2 Efeito da umidade e da temperatura em fibras e na matriz

Os materiais compósitos quando são aplicados em estruturas de engenharia, estão sujeitos à ação da umidade presente na atmosfera. Além disso, estes materiais podem estar sujeitos à ação de outras soluções aquosas, como a água salgada do mar, designadamente em obras junto às orlas marítimas, como também em estruturas *offshore*. Uma vez que a água é mencionada como um dos agentes mais agressivos elementos para os elementos de uma estrutura, é importante saber qual a sua influência nas propriedades desta classe de materiais.

As estruturas de compósitos quando expostas a condições de umidade, absorvem esta por mecanismos de absorção e difusão. A absorção de umidade é relativamente acelerada nestes materiais, mas diante de uma exposição contínua à umidade, o material pode levar a uma estagnação do valor de absorção. A absorção leva a um envelhecimento físico e químico, sendo que as alterações físicas dependem da temperatura e são geralmente mais reversíveis, KIM *et al* [38].

POODTS *et al* [35], menciona que o envelhecimento químico dos materiais compósitos ocorre normalmente após longos períodos de exposição à umidade ou em situações em que o material apresenta fraca qualidade, quer por deficiências na natureza dos seus constituintes, quer por falhas durante o processo de fabricação.

PAVLIDOU *et* PAPASPYRIDES [39], estabeleceu que podem definir-se dois tipos de mecanismos de absorção num material compósito reforçado com fibras. Caso a ligação matriz-fibra seja forte, a absorção ocorrerá preferencialmente na matriz. Se, pelo contrário, a interface não for assim tão forte, a absorção ocorrerá ao longo desta. A absorção predominantemente realizada pela matriz pode provocar danos irreversíveis nesta, sendo que quando a absorção é predominantemente realizada pela interface não é muito provável que ocorram efeitos irreversíveis.

A norma ASTM D5229 descreve 4 procedimentos (A, B, C ou D) para avaliação e comparação da resposta de compósitos de matrizes poliméricas à absorção de umidade. O procedimento A é aplicado para determinação das propriedades de absorção e dessorção de umidade ao longo da espessura para materiais que se comportem de acordo com a lei de Fick em amostras de forma curva ou lisa. Os procedimentos B e C são utilizados para equilíbrio em atmosfera

fora de laboratório, e padronizada em laboratório, respectivamente. O procedimento D refere-se a um estado essencialmente livre de umidade.

Ainda de acordo com a norma ASTM D5229, a saturação é definida pela equação 2, que descreve essa condição.

$$|M_t - M_{t-1}| < 0,01\% \quad \text{Equação 2}$$

onde: M_t = porcentagem de massa em um instante de tempo t ,

M_{t-1} = porcentagem de massa em um instante de tempo anterior a t .

Segundo WEI *et al* [36], as fibras de vidro podem estar sujeitas a mecanismos de degradação na presença de umidade. Este tipo de degradação nas fibras de vidro pode reduzir a capacidade do material compósito de resistir à propagação de trincas quando o material é sujeito a carregamentos.

De acordo com SHUTTE [31], a degradação das fibras de vidro é explicada pelo fato destas serem constituídas por óxidos de metais alcalinos hidrolisáveis. As consequências deste tipo de degradação nas fibras são dependentes, ainda, da carga aplicada, do tempo a que está sob condições de umidade e da possível presença de falhas pré-existentes no material. Poderão, também, aparecer falhas nas fibras resultantes do incremento de volume consequente da absorção de água.

Além de resistente a altas temperaturas, as fibras de aramida podem ser consideradas, de forma geral, como sendo bastante duráveis. Apresentam uma retração muito pequena, baixa fluência e uma temperatura de transição vítrea bastante elevada. Além disso, não são condutivas e são resistentes a ácidos e bases [27].

De fato, as fibras de aramida apresentam uma excelente resistência química, sendo resistente à corrosão na presença da maioria dos produtos químicos, solventes, combustíveis, detergentes e ao ataque da água do mar. Apesar do fato de que esta durabilidade inerente à corrosão das fibras de aramida pode se constituir em uma das mais importantes vantagens competitivas que justifiquem sua utilização, as informações e estudos sobre o assunto ainda são escassos.

Segundo YANG [27], um problema de alta relevância é que as fibras de aramida são higroscópicas, ou seja, podem absorver água. Isto pode causar o inchamento das fibras acarretando, em longo prazo, problemas de aderência ou de

durabilidade. A quantidade de umidade passível de ser absorvida por uma fibra depende de vários fatores, tais como: o empacotamento das fibras, a morfologia do núcleo e sua ligação com a superfície da fibra, as características das ligações ao longo da seção transversal da fibra, a presença de impurezas químicas e a umidade relativa. De forma genérica, acredita-se que as fibras podem absorver 8 por cento de umidade em relação ao seu peso.

WEI *et al* [36] relata que ocorrem diferentes mecanismos de degradação nas resinas poliméricas que constituem a matriz, consequentes da absorção de umidade ou quando em soluções aquosas. Podem ocorrer degradações de âmbito irreversível, principalmente em nível químico, como saponificação e hidrólise, em especial nos grupos insaturados, em matrizes com resinas de poliéster insaturado, por exemplo, e fissuras originadas por variações de volume da matriz, entre outros. Existem ainda mecanismos de degradação reversíveis, como plastificação da matriz e variação de volume, tendo a variação de volume efeitos reversíveis caso não sejam atingidos limites que causem danos físicos na matriz.

POODTS *et al* [35] menciona que, sendo a interface uma zona de coexistência de matriz e fibras, a absorção de água depende da morfologia, constituição química, grau de cura, como também da solução aquosa a que o material está submetido ao envelhecimento.

Segundo WEI *et al* [36], a interface pode sofrer danos tanto em nível químico como físico. Ocorre um efeito de hidrólise (principalmente dos grupos insaturados, no caso do poliéster insaturado), mas também de plastificação, tal como pode ocorrer nas fibras e matrizes, visto ser uma zona de convergência de ambas. A interface está ainda afeta a possíveis delaminações por efeito de diferentes variações de volume por absorção de água.

A temperatura pode causar importantes alterações nos compósitos, alterações que, regra geral, vão ter uma incidência direta ao nível da sua durabilidade, conforme ALESSI *et al* [37]. Os efeitos térmicos fazem-se sentir nos compósitos, principalmente, em temperaturas extremas, quer estas sejam elevadas ou reduzidas (negativas). Nem todos os tipos de exposição térmica têm efeitos negativos na durabilidade. Neste âmbito, é conhecido que a temperatura poderá ter efeitos benéficos no caso da matriz dos compósitos não se encontrar devidamente curada, ou seja, contribuindo para o processo de pós-cura. Geralmente, a maioria dos

materiais expande quando expostos a incrementos de temperatura. No caso desses compósitos, o coeficiente de expansão térmica da matriz é usualmente de uma ordem de grandeza superior ao das fibras. Os diferentes coeficientes de expansão térmica traduzem-se em diferentes comportamentos dos constituintes do material compósito perante alterações de temperatura, podendo originar o aparecimento de tensões residuais ao nível da interface matriz-fibra.

DUTTA et al [40] menciona que, os compósitos, quando expostos a baixas temperaturas, tornam-se mais rígidos, e desempenho mecânico dominado pelas propriedades da matriz melhora, em geral, em temperaturas baixas. KARBHARI *et al* [28] observa que, para temperaturas elevadas, há um aumento da resposta viscoelástica do material, devido ao amolecimento da resina do compósito. Estas alterações têm influência direta no comportamento mecânico do material e podem provocar um aumento da susceptibilidade à absorção de umidade.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada descreve os materiais utilizados, bem como os procedimentos de ensaios empregados na análise do comportamento mecânico de corpos de prova na forma de placas compósito de resina epóxi reforçada com tecidos de Kevlar e híbrido de Kevlar/vidro.

5.1 Materiais

A escolha da fibra de vidro S se deu pelo fato de possuir elevada resistência mecânica, custo competitivo e boa durabilidade em relação às outras fibras, como também apresenta revestimento de superfície para melhor aderência com a resina. Informações sobre os dados técnicos segundo o fabricante de fibra de vidro (FIBERTEX - Fibertex Louveira Produtos Têxteis Ltda), são apresentados na Tabela 9:

Tabela 9 - Características técnica do fio de fibra de vidro S.

ESPECIFICAÇÃO DE PRODUTO – FIOS	
<i>Fio de Fibra de Vidro 68 Tex x 30 T/m</i>	
Título do Fio	68 Tex
Torção p/m	30 T/m
Acabamento	Sem tratamento
Metros/Kg	14.705,9
Gravidade específica (Água = 1)	2,6
Aspecto	Branco/Esbranquiçado
Vidro fibroso (filamento contínuo de fibra de vidro)	98 - 100 % de peso
Ligante (revestimento de superfície)	0 – 2 % de peso

Fonte: Fibertex Louveira Produtos Têxteis Ltda.

Por sua vez, a fibra de Kevlar 49 foi escolhida, devido as suas características em produzir compósitos de alto desempenho com relação ao esforço de impacto e resistência mecânica. Como a fibra de Kevlar apresenta elevada resistência à tração e alto módulo de elasticidade, acredita-se que esta seja especialmente propícia para a confecção de placas compósito resistentes a solicitações dinâmicas, resultantes de

impactos, podendo ter ampla aplicação tecnológica. Os dados técnicos do fio de Kevlar 49 estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Propriedades da fibra Kevlar 49 da DuPont

PROPRIEDADE	UNIDADE	KEVLAR 49
Tipo	dtex	1.270
Nº filamentos	Unidades	768
Densidade	g/cm ³	1,44
Umidade (ambiente)	%	3,5
Umidade (equilíbrio seco)	%	3,5

O material utilizado para a obtenção da matriz polimérica epóxi, foi a resina Araldite GY 279 e o agente de cura Aradur 2963, ambos fornecidos pela HUNTSMAN, apresentando características especificadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Características da resina Araldite.

PROPRIDADES	VALORES
Aspecto (visual)	Líquido claro
Cor (ISO 5630-1)	≤ 2
Índice epóxi (ISO 3001)	4,80 – 5,15 [eq/Kg]
Equivalente epóxi (ISO 3001)	194 – 208 [g/eq]
Viscosidade a 25 °C(ISO 12058-1)	800 – 1500 [mPa s]
Densidade a 25 °C (ISO 1675)	1,12 [g/cm ³]
Ponto de ignição (ISO 2719)	≥ 200 [°C]

5.2 Procedimento Experimental

A metodologia adotada para a pesquisa teve uma abordagem experimental, em uma série de procedimentos independentes, organizados em duas fases conforme relacionados a seguir:

- Primeira Fase: Confecção dos tecidos para o reforço do compósito, manufatura dos compósitos epoxídicos pelo método de moldagem manual, aplicação de microscopia RAMAN e FTIR para monitoramento do tempo

de cura da resina. Ensaio para análise das propriedades mecânicas dos compósitos em relação ao módulo de elasticidade, impacto, flexão e tração.

- Segunda Fase: Envelhecimento hidrotérmico dos compósitos em água do mar a 70 °C, para obtenção dos valores de variação de massa e ensaio mecânico de flexão.

O procedimento experimental foi estabelecido segundo o tipo de estrutura do compósito, os materiais constituintes, as normas de padronização dos ensaios e o número de corpos de prova necessário para análise dos resultados referente ao seu desempenho mecânico.

5.3 Métodos

5.3.1 Espectroscopia

RAMAN

A espectroscopia RAMAN é uma técnica eficiente para a análise de resinas epóxi, porque dá informação direta sobre ligações químicas, tem a capacidade de monitorização de reações de cura e é um método eficaz para a análise *in-situ* de resinas epóxi.

Objetivando identificar os espectros dos componentes Araldite GY 279 (resina) e Aradur 2963 (endurecedor), e da mistura destes dois elementos através da cinética de cura; utilizou-se o método de espectroscopia RAMAN por meio do equipamento RAMAN DISPERSIVO – modelo SENTERRA, fabricado pela BRUKER OPTICS, acoplado a um microprocessador QUAD CORE 2 e utilizando o software OPUS.

A obtenção dos espectros RAMAN da Araldite e do Aradur foram independentes e característicos de cada componente. Porém para a mistura dos dois produtos, foram registrados os espectros RAMAN no tempo de gel, e em seguida nos intervalos de 70, 100, 130, 160, 190, 220 e 1.440 minutos.

Para a realização das análises das amostras através da espectroscopia RAMAN, utilizamos os seguintes parâmetros de calibração para o equipamento:

Lasers de excitação: 785 nm e 50 mW.

Resolução: ≈ 3 a 5 cm^{-1} .
Intervalo do espectro: 440 a 1.800 cm^{-1} .
Tempo de integração: 8 s.
Co – Adições: 8.
New Background: 300 s.
Calibração do comprimento de onda: 300 s
CCD temperatura ($^{\circ}\text{C}$): - 65.
Fonte de Laser: 785 nm.
Canal de medição: Microscópio.
Abertura: $50 \mu\text{m}$.
Objetiva do microscópio: 20 x Raman.

FTIR

A mistura da resina epóxi com o catalizador, foi obtida na razão de partes por volume, sendo misturados em uma proporção de 3 partes de Araldite para 2 partes de Aradur. A mistura foi agitada com um bastão de vidro para obtenção de uma mistura homogênea, em temperatura de $19 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de 45%.

Os espectros de infravermelho do catalisador ou Aradur e da Araldite. A calibração do espectrômetro foi efetuada com janela de Brometo de Potássio - KBr (composto transparente na proximidade do ultravioleta aos longos comprimentos de onda do infravermelho em uma faixa de $0.25\text{-}25 \mu\text{m}$, que não apresenta significantes linhas de absorção óptica nesta região de transmissão, utilizado para janelas óticas e prismas).

A resina epóxi após atingir o seu ponto de Gel (55 minutos), foi depositada sobre pastilha de KBr. A partir do tempo de Gel, a resina sobre a superfície de KBr foi deixada em processo de cura dentro de um dessecador. Foram realizados os espectros de absorção nos intervalos de tempo de 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 24 h de cura. Os espectros de FTIR foram obtidos em temperatura de $19 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de 45%, utilizando o equipamento FT-IR Spectrometer (VARIAN 640-IR) com resolução de 4 cm^{-1} .

5.3.2 Confeção do Tecido

A manufatura dos três modelos de tecidos de reforço (*plain*) por processo artesanal foram feitas no tear de pedal (Figura 9), no Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Foram utilizadas três camadas de tecido de reforço para a confecção de cada placa, onde a estrutura do tecido foi do tipo Sarja, com fios de multifilamentos de Kevlar 49 e vidro S. Por fim, para a fabricação das placas, foi utilizado o método de moldagem manual (*hand lay-up*).



Figura 9 - Tear de pedal.

Os tecidos do tipo Sarja produzidos no tear, apresentaram mechas de fibras que se entrecruzaram em posições mutuamente perpendiculares, alternadas superior e inferiormente, obedecendo a um padrão pré-determinado (Figura 10).

Portanto, uma orientação bidirecional foi estabelecida, contendo o urdume, que se entende pelo comprimento do tecido, e a trama como as direções principais. A estrutura bidirecional dos tecidos é caracterizada pelo espaçamento entre mechas adjacentes, tamanho de mechas, porcentagem de fibras em cada direção, e pelo grau de empacotamento das mechas [5].

A estrutura Sarja utilizada foi produzida em três configurações com distribuições diferentes de fios, sendo que no urdume sempre foi utilizada a fibra de Kevlar 49 (Figura 10). Na configuração do tecido A foi utilizado o fio de Kevlar 49 tanto no urdume como na trama (Figura 11), a configuração B, foi composta de

Kevlar 49 no urdume e vidro S na trama (Figura 12), e por fim, na configuração C, foi utilizado no urdume o fio de Kevlar 49 e na trama uma hibridização de Kevlar 49 com o vidro S (Figura 13).

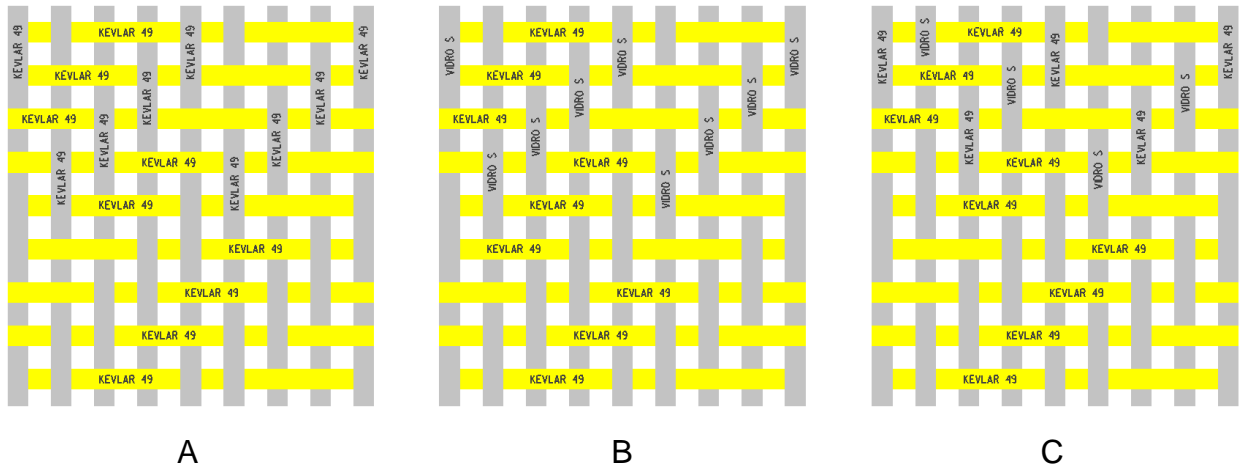


Figura 10 - Configuração dos tecidos A, B e C.

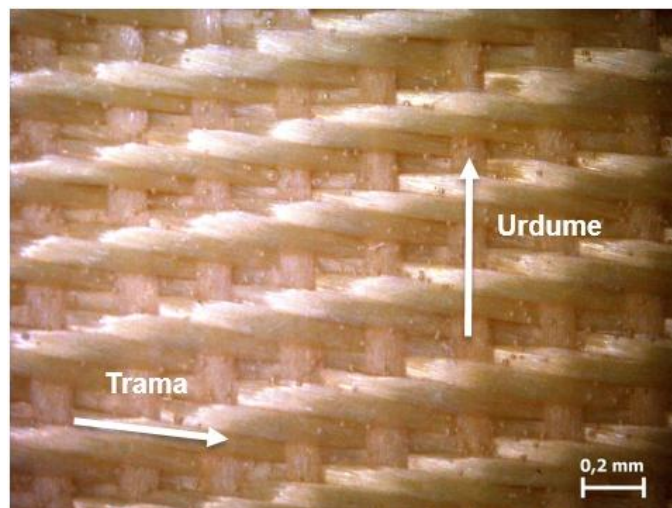


Figura 11 - Célula do tecido A.

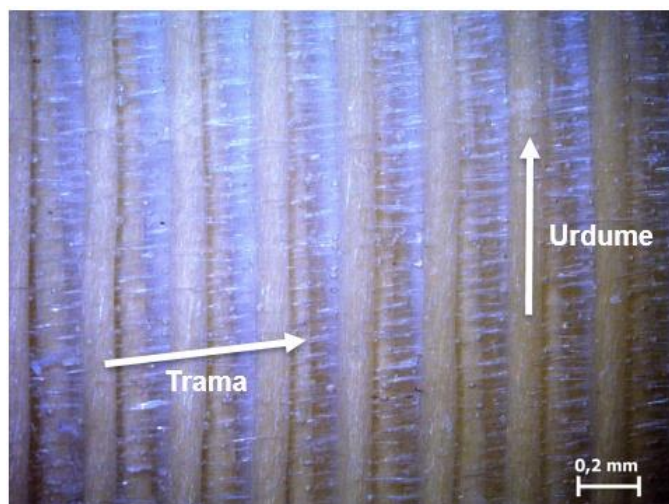


Figura 12 - Célula do tecido B.

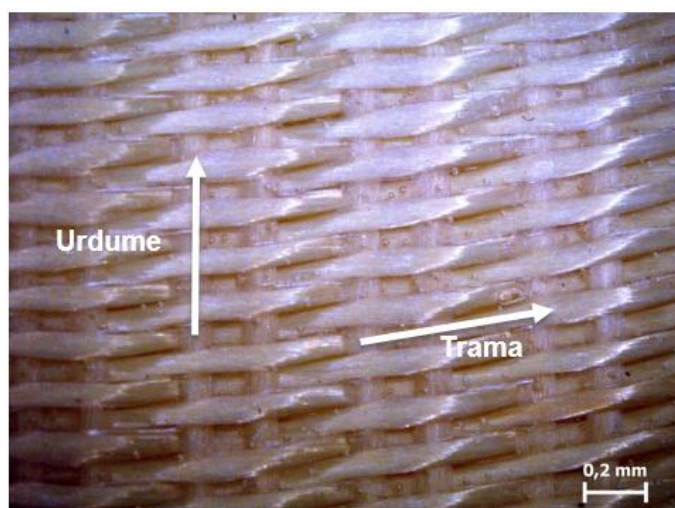


Figura 13 - Célula do tecido C.

Após a fabricação da manta do tecido, ela foi cortada nas dimensões de 150 x 150 mm para montagem da estrutura de reforço no compósito. Estas estruturas com suas respectivas composições estão apresentadas na Tabela 12. A estrutura de tecido que possui menor valor de gramatura (g/m^2) e massa total (g) é a C, enquanto que a estrutura de tecido com maior gramatura e massa total é a B. Nota-se também, um valor maior da massa de fibras na trama do que no urdume, para todas as estruturas.

Tabela 12 - Dados dos tecidos de reforço do compósito epóxi.

	Tipo de Fibra	Massa Total (g)	Gramatura (g/m ²)	Urdume (g)	Trama (g)
A	Kevlar 49	0,84	33,80	0,14	-
	Kevlar 49			-	0,70
B	Kevlar 49	2,10	84,08	0,14	-
	Vidro S			-	1,96
C	Kevlar 49	0,83	33,28	0,14	-
	Kevlar 49			-	0,42
	Vidro S			-	0,27

5.3.3 Manufatura do Compósito

Foi fabricado um molde metálico para prensagem das placas compósito. Para confecção do molde foi utilizado o aço ASTM A36, e através de usinagem, obteve-se a caixa de 150 x 150 mm para depósito dos tecidos de reforço e da resina, a tampa, a sobre tampa e duas peças para desmoldagem. A caixa possui quatro canaletas, sendo uma em cada vértice, para escoamento de excesso de resina, como também das bolhas originadas durante o processo de fabricação dos compósitos. A tampa serve para o fechamento da caixa, enquanto que a sobre tampa tem a função de receber diretamente a carga de compressão aplicada na moldagem.

Durante a produção das placas, foi aplicada uma camada fina de desmoldante sobre a matriz e vertida sobre o molde uma quantidade de 30 ml da resina epóxi, conforme Figura 14. Na etapa seguinte, foram depositadas as três camadas de tecido de reforço e aplicada sobre elas mais uma quantidade de 30 ml de resina, para finalmente, ser fechado o molde e colocado sob compressão de 5 toneladas força numa prensa hidráulica por 24 horas.



Figura 14 - Manufatura do compósito.

Após esse período sob compressão, efetuou-se o desmolde da placa do compósito obtida nas dimensões 150 x 150 x 2 mm (Figura 15) e com as composições conforme a Tabela 13. Foram confeccionadas três placas para cada um dos 3 tipos de estrutura de tecido, A, B e C.

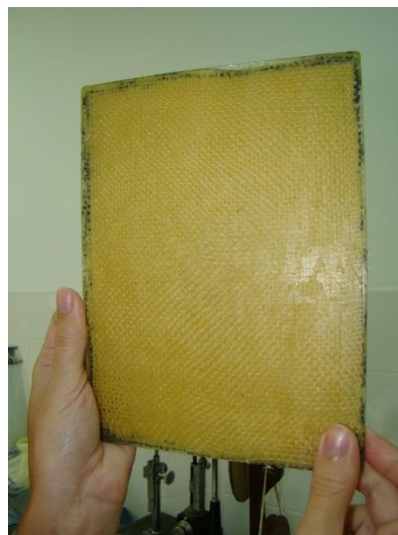


Figura 15 - Placa compósito.

Tabela 13 - Dados das placas compósito.

	Tipo de Fibra	Volume Total (m ³)	Volume do Reforço (m ³)	Volume da Matriz (m ³)	Densidade (Kg/m ³)
A	Kevlar 49	0,06	0,02	0,04	1139,17
B	Kevlar 49 Vidro S	0,06	0,04	0,02	1401,17
C	Kevlar 49 Vidro S	0,05	0,02	0,03	1234,50

5.3.4 Preparação dos Corpos de Prova

As placas dos compósitos foram reservadas pelo período de 30 dias, a fim de ser realizado o corte dos corpos de prova para os testes de tração, flexão e impacto. O corte foi executado por meio da máquina de corte com jato de água (modelo GA-Jetstream II do fabricante GA Water Jet).

Utilizando o par de placas compósito, em uma delas foi realizado o corte dos corpos de prova na direção do urdume, enquanto que na outra, o corte foi na direção perpendicular (ângulo de 90°) a do urdume. Esse giro de 90° permite a inversão das direções dos fios de urdume e trama em relação aos esforços aplicados durante os ensaios de tração, flexão e impacto. Para cada um dos ensaios de tração, flexão e impacto, 5 corpos de prova do tipo A, B e C (corte paralelo ao urdume), A₉₀, B₉₀ e C₉₀ (corte perpendicular ao urdume).

Para a realização do ensaio de tração, os corpos de prova foram confeccionados segundo a norma ASTM 3039, com as seguintes dimensões: 2 x 25 x 150 mm (Figura 16). Para ensaio de impacto do tipo Izod, os corpos de prova foram confeccionados segundo a norma ASTM D4812, com as dimensões 2 x 12,4 x 75 mm (Figura 17).

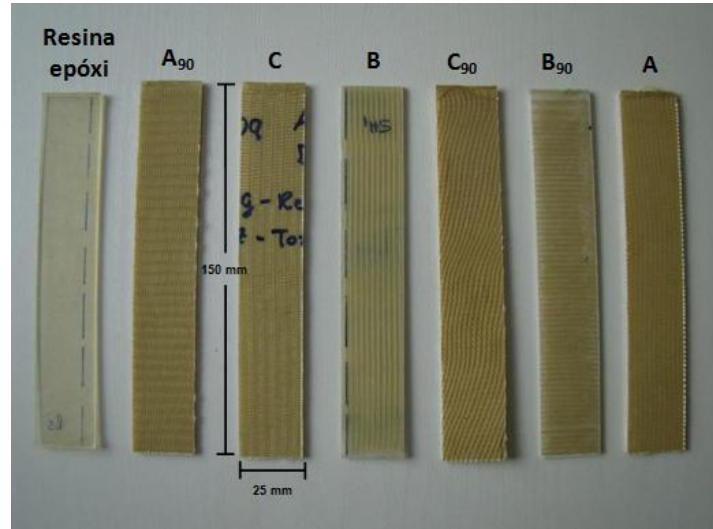


Figura 16 - Corpos de prova para ensaio de tração.

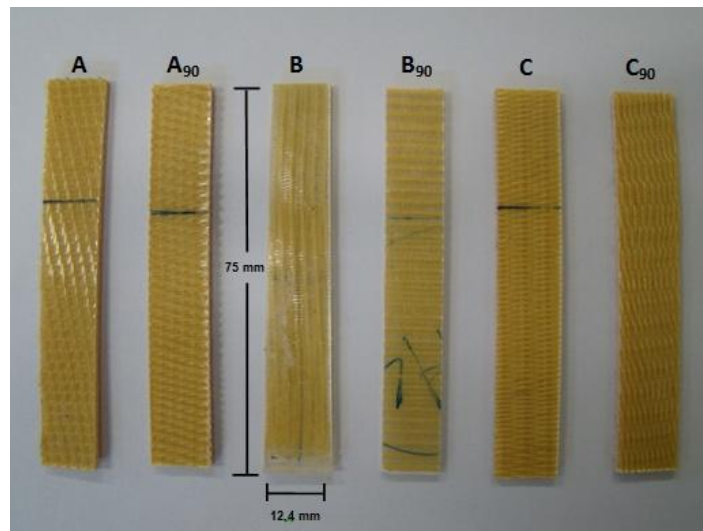


Figura 17 - Corpos de prova para ensaio de impacto e flexão.

5.3.5 Ensaio Mecânicos

O ensaio de tração foi realizado à temperatura ambiente com velocidade de 5 mm/min e através da máquina universal (INSTRON 3367).

A obtenção do módulo de elasticidade foi através do ensaio de tração. Foram colocados extensômetros de resistência elétrica “*strain gauges*” (KYOVA KGF-10-120-C1-11) em três corpos de prova de tração de cada grupo (Figura 18). A colagem seguiu o procedimento padrão, ou seja, a superfície dos corpos de prova foi lixada utilizando-se lixas com granulometria de até 600 Mesh, e em seguida o extensômetro foi colado sobre o eixo axial do corpo de prova com cola apropriada (LOCTITE 496).

O procedimento de ensaio consistiu em aplicar carga equivalente a 50% do valor da tensão de escoamento e adquirir a deformação resultante em um aquisitor de dados LINX - modelo ADS 2000. Utilizou-se $\frac{1}{4}$ de ponte, 120 Ω e 60 Hz como parâmetros para aquisição [42].

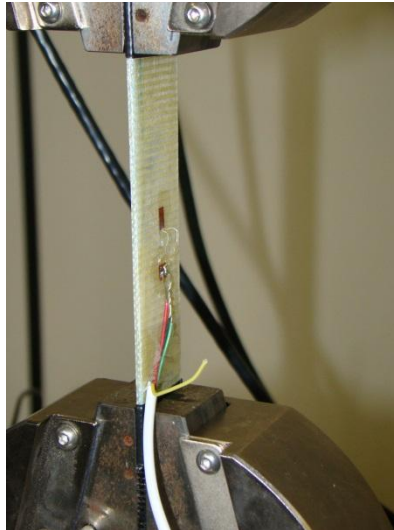


Figura 18 - Corpo de prova com extensômetro aderido durante ensaio de tração.

O ensaio de impacto do tipo Izod (Figura 19) foi realizado à temperatura ambiente na máquina de impacto (INSTRON modelo CEAST 9050). Os resultados médios de cinco corpos de prova por teste foram utilizados para a determinação do comportamento mecânico dos materiais analisados, por meio da energia absorvida no impacto da queda de um martelo de 5,5 Joules.



Figura 19 - Corpo de prova no ensaio de impacto.

Para os ensaios de flexão foram utilizados cinco corpos de prova com as dimensões 2 x 12,4 x 75 mm (Figura 17), atendendo as recomendações da norma ASTM D790. As propriedades mecânicas de resistência máxima à flexão, tensão de escoamento sob flexão e módulo de elasticidade à flexão foram avaliadas, através de ensaios de flexão em três pontos, de acordo com a Figura 20.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente em uma máquina universal (INSTRON 3367), com velocidade de teste 1 mm/min e distância entre os apoios de 32 milímetros, calculada pela da Equação 3.

$$L/d \leq 16$$

Equação 3

onde L é o valor correspondente a distância entre os apoios para posicionamento do corpo de prova e d a espessura do corpo de prova.

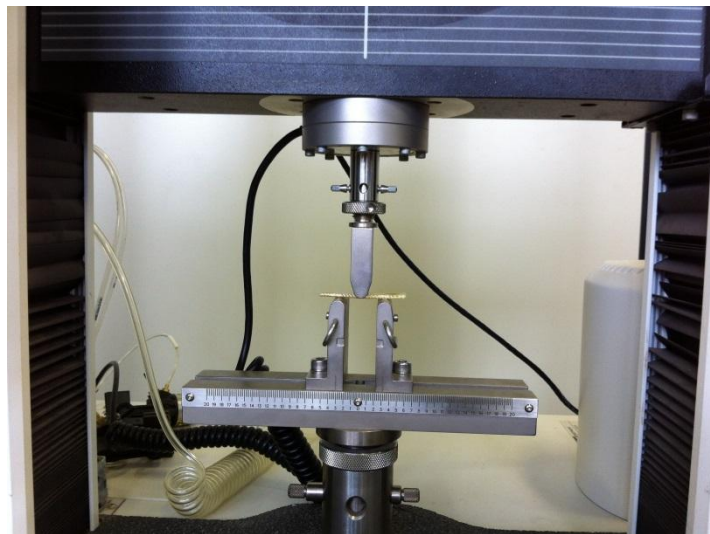


Figura 20 - Corpo de prova no ensaio de flexão.

Nos ensaios realizados, foram adquiridos os valores de tensão de tração x deformação ou tensão de flexão x deformação. Através das curvas destes gráficos, obtém-se a máxima tensão para cada corpo de prova. Por outro lado, para se obter a tensão de escoamento, plota-se uma reta paralela à porção elástica da curva, com defasagem de 0,5% de deformação em relação à origem. O valor do limite de escoamento encontra-se no ponto onde ocorre a interceptação desta reta paralela com a curva obtida no ensaio.

O módulo de elasticidade foi calculado pela relação $E = \sigma/\epsilon$, tanto para o ensaio de tração quanto o de flexão, onde E (módulo de elasticidade), σ (tensão) e ϵ (deformação).

5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As amostras foram retiradas das regiões fraturadas dos corpos de prova através do corte por disco abrasivo. Em seguida, foi realizado recobrimento da superfície de fratura com camada de ouro-paládio por sputtering durante 240 segundos no equipamento (DENTON VACUUM DESK V). As imagens de micrografia foram registradas através do microscópio eletrônico de varredura (JEOL JCM-5700 CARRY SCOPE). Foram obtidas imagens por elétrons secundários em uma voltagem de 5 KV, com o objetivo de identificar os micros mecanismos de fratura dos compósitos.

As análises das fraturas consistiram em detectar qual mecanismo a seguir foi predominante: a) descolamento; b) ruptura da fibra; c) fratura da matriz e d) observando-se a região de interface fibra/matriz. [20]

5.3.7 Envelhecimento Hidrotérmico

O ambiente de envelhecimento foi definido de modo a permitir analisar o tipo de alterações provocadas nos compósitos em estudo, devido aos diferentes fatores ambientais que podem implicar mudanças ao nível da durabilidade destes materiais.

O meio de envelhecimento hidrotérmico utilizado nessa pesquisa, foi a água do mar obtida à aproximadamente 35 km da orla de Aracaju e aquecida a 70 °C. A seleção das condições severas do envelhecimento baseou-se nos agentes ambientais de degradação atuantes principalmente em estruturas das instalações marítimas de produção de petróleo localizadas na costa do litoral nordeste do Brasil.

Para o monitoramento dos valores da massa dos corpos de prova durante o envelhecimento, foi utilizada uma balança Mettler AB204-S, com uma precisão de 0,0001 g. Os valores dos volumes, foram obtidos com auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo.

Foram analisados os efeitos da exposição em 6 corpos de prova do tipo A, B, C, A₉₀, B₉₀ e C₉₀ com as seguintes dimensões: 75 x 12,4 x 2 mm, imersos em um

Becker com volume de 3.500 ml da água do mar, sob uma temperatura de 70 °C (Figura 21), e características físico-químicas especificadas na Tabela 14.



Figura 21 - Corpos de prova imersos em água do mar a 70 °C.

Tabela 14 - Dados da água do mar.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	VALOR	MÉTODO
Cloreto	mg/L	22.512,0	N-1456
Estrôncio	mg/L	7,5	ASTM D 5673
Hidróxidos	mg/L	0,0	N-1451 B
Magnésio	mg/L	1.323,7	ASTM C 1111
pH		7,9	ASTM D 1293
Potássio	mg/L	345,6	ASTM D 5673
Salinidade	mg/L	37.145,0	ASTM D 512
Sódio	mg/L	9.410,0	ASTM D 5673
Sulfato	mg/L	2.857,0	ISO 10304-1
Temperatura	°C	26,0	SMEWW 2550 B

Fonte: Dados obtidos na PETROBRAS/UO-SEAL/ENGP/LABF

A capacidade do material para absorver água durante o envelhecimento por imersão foi monitorada após 30, 45 e 60 dias, por medição das dimensões, volumes dos corpos de prova, densidade e percentual de perda ou ganho de massa.

Os corpos de prova também foram submetidos ao ensaio mecânico de flexão por três pontos, obedecendo a metodologia descrita anteriormente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Compósito

6.1.1 Monitoramento da cura da Resina Epóxi (RAMAN)

Os resultados obtidos nos ensaios de espectroscopia RAMAN referentes aos precursores (Figura 22) e da resina epóxi (Figura 23), evidenciaram as seguintes observações: A vibração de estiramento C – H do anel epóxi ocorre em 750-840 cm^{-1} na região do espectro. Em outra banda aproximadamente em 810-950 cm^{-1} , é atribuída uma região de estiramento assimétrico do anel no qual a ligação C – C é estendida durante a contração da ligação C – O. Próximo do número de onda 1250 cm^{-1} ocorre o estiramento simétrico do anel epóxi, onde todos os anéis ligados se estendem e se contraem nesta fase.

A região de 1580 cm^{-1} que corresponde ao grupo aromático atribuído ao anel benzênico C – C presente no Bisfenol A, componente principal da resina epóxi. As resinas apresentam aspectos qualitativos referentes aos tempos de cura de 40, 100, 130, 160, 190, 220 e 1440 minutos, onde se podem observar os picos característicos nas proximidades de 1000, 1120 e 1450 de número de onda, proveniente das formações das ligações de cura nestes intervalos de tempo em temperatura ambiente.

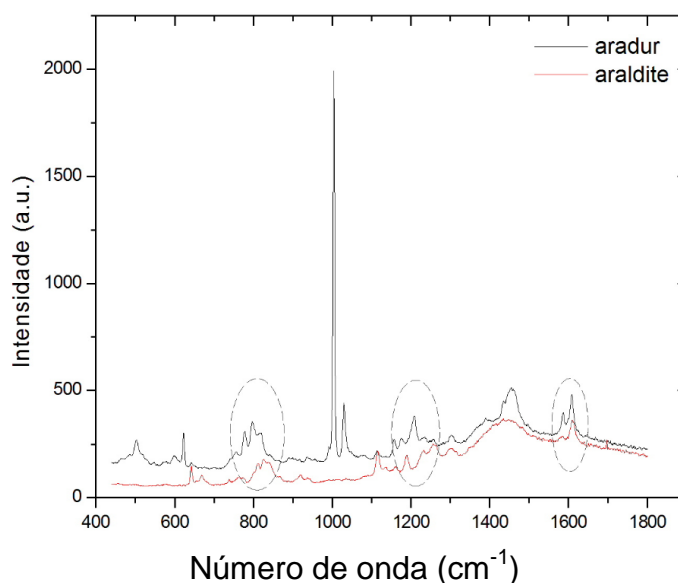


Figura 222 - Espectro RAMAN da araldite e aradur.

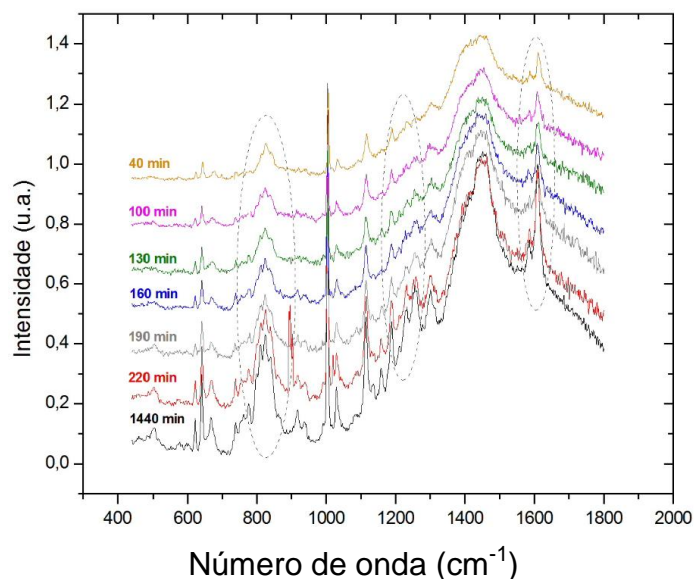


Figura 233 - Espectro RAMAN da Resina Epóxi nos tempos de cura.

Através dos espectros apresentados nas Figuras 22 e 23, observa-se pela espectroscopia RAMAN, que esses grupos funcionais são provenientes dos componentes em interações pelas reações químicas ocorridas nas suas superfícies. Os resultados obtidos dos espectros estão em acordo com os fundamentos das literaturas que tratam o monitoramento da resina epóxi pela espectroscopia RAMAN. Por outro lado, esses resultados traduzem o correto processo de cura da resina epóxi, o que assegura um melhor desempenho mecânico desse material polimérico quando da sua utilização no compósito em estudo.

6.1.2 Monitoramento da Cura da Resina Epóxi (FTIR)

Na Figura 24 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho dos componentes Araldite, Aradur e da resina. As análises dos espectros e suas bandas características forneceram informações das atribuições dos grupos funcionais presentes no Aradur, Araldite e resina epóxi DGEBA de acordo com as intensidades e aspectos dos seus valores correspondentes de comprimento de onda e transmitância de acordo com as informações mencionadas por BARBOSA [9] e SILVERSTEIN *et al.* [10] em relação a identificação espectrométrica de componentes orgânicos.

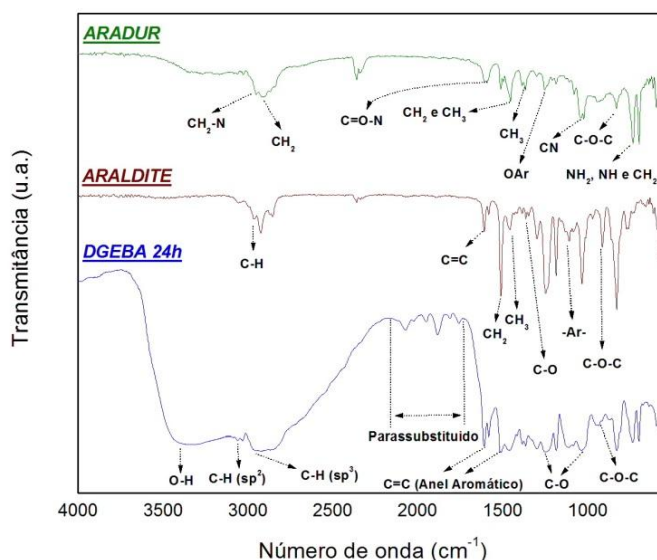


Figura 24 - Espectros FTIR da araldite, aradur e resina epóxi.

Verificamos nos espectros de absorção da resina epóxi (Figura 25) as bandas características do Grupo Epóxi e a diminuição da intensidade dessa banda na região próxima a 880 cm^{-1} , quando a resina está em processo de cura. O endurecedor aradur é resultante da mistura de resina epóxi com excesso de poliamidoamina e foi possível identificar o aparecimento de bandas típicas do grupo epóxi na região de 807 cm^{-1} . Observa-se também, por meio dos espectros que a resina epóxi apresenta uma banda na região de 3388 cm^{-1} atribuída ao grupo hidroxila.

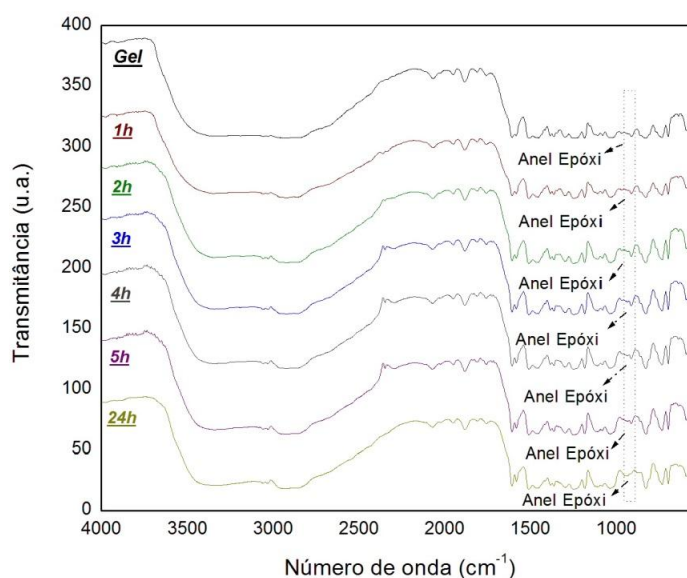


Figura 25 - Espectros FTIR da resina epóxi em diferentes tempos de cura.

No gráfico da Figura 25, são apresentados os espectros da resina epóxi em diferentes tempos de cura: 55 minutos (tempo de Gel), 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 24 h. Observa-se por meio dos espectros da Figura 25, que houve um deslocamento da banda referente ao anel epóxi para número de onda maior, como também a diminuição da sua intensidade com relação ao tempo de cura, provavelmente em decorrência das reações desses anéis com as aminas durante o processo de polimerização. Os espectros de absorção da resina epóxi curada após 24 horas, apresentam perfis semelhantes, porém as bandas características dos grupos funcionais apresentam intensidades diferentes. Após as análises dos espectros de absorção, pode-se considerar que durante o processo de fabricação de compósitos estruturais, a cura da matriz polimérica é um dos aspectos de maior importância para se obter efetividade das interações químicas na polimerização entre os elementos que compõem a resina.

O ciclo de cura utilizado em conjunto com os demais parâmetros de processo, como o tempo, a temperatura, a pressão, e também a sequência de combinações dessas variáveis, pode certamente controlar a qualidade do produto final a ser obtido. Portanto, para que ocorra o processo de cura, é necessário que os grupos epóxi da resina reajam com quantidades estequiométricas de agentes de cura [43-45].

A partir da análise da metodologia estabelecida para investigação das reações de cura da resina utilizando espectroscopia de absorção na região do infravermelho, pode-se avaliar que essa técnica é eficiente porque fornece informações diretas sobre os grupos funcionais presentes nos precursores e na resina epóxi curada. Particularmente, porque tem a capacidade de monitoramento do processo de cura das reações e que são métodos eficazes para a análise *in-situ* desse tipo de material.

6.1.3 Efeito da Configuração do Tecido de Reforço

Na Tabela 15, são apresentados os valores médios e desvios padrão da resistência ao escoamento, resistência à tração, módulo de elasticidade, energia de impacto, resistência à flexão e módulo de flexão dos compósitos. Considerando os intervalos no nível de 95% de confiança e utilizando o método estatístico de análise ANOVA, podemos dizer que as médias dos resultados obtidos das medidas nos ensaios mecânicos, quando comparando as duas direções dos corpos de prova são

estatisticamente diferentes, exceto nos níveis (A, A₉₀ e B₉₀) e (C e B₉₀) quando a resposta estudada é o valor da resistência ao escoamento em tração; (C₉₀ e B₉₀) e (B e A₉₀) quando o valor é da resistência à tração; (C₉₀ e B₉₀) e (B e C) no valor referente ao módulo de elasticidade à tração; (A e B) e (C e B₉₀) quando o valor é a energia de impacto; (A, A₉₀ e C) e (B e C₉₀) em relação ao valor do escoamento à flexão; e por fim, (A₉₀ e C) e (B e C₉₀) quanto ao módulo de elasticidade à flexão.

Tabela 15 – Valores de propriedades mecânicas de tração, impacto e flexão dos compósitos.

	Escoamento à tração (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Energia impacto (kJ/m ²)	Resistência à flexão (MPa)	Escoamento à flexão (MPa)	Módulo flexão (GPa)
Resina	14,70	17,88	1,92	3,39	-	-	-
Epóxi	(±3,11)	(±3,47)	(±0,25)	(±0,72)	-	-	-
A	97,34 (±17,34)	291,10 (±12,53)	12,75 (±1,14)	91,97 (±6,67)	61,59 (±2,93)	58,59 (±7,08)	5,68 (±0,93)
A₉₀	81,60 (±4,95)	123,25 (±4,34)	5,94 (±0,46)	194,20 (±14,95)	81,96 (±2,19)	57,93 (±2,15)	3,58 (±0,41)
B	51,34 (±1,76)	127,29 (±1,85)	7,60 (±0,59)	91,78 (±3,15)	251,90 (±2,74)	243,39 (±3,67)	14,21 (±1,08)
B₉₀	82,26 (±17,19)	341,06 (±17,02)	19,58 (±1,96)	211,02 (±1,93)	212,72 (±2,41)	196,53 (±2,41)	17,02 (±1,36)
C	68,80 (±6,36)	118,12 (±5,61)	7,31 (±0,17)	216,27 (±7,56)	100,23 (±1,92)	66,42 (±6,23)	3,50 (±0,72)
C₉₀	154,69 (±12,53)	314,80 (±13,16)	18,66 (±0,76)	71,61 (±10,17)	260,30 (±2,40)	242,80 (±2,06)	14,46 (±0,84)

Desempenho do Compósito – Propriedade Mecânica de Tração

Quando o compósito têxtil é submetido à sollicitação mecânica pode ocorrer fricção entre fios do urdume e da trama, fazendo com que ocorra uma redução da sua vida útil [46-48]. Todavia, quando os tecidos são submetidos a um esforço mecânico monotônico, ocorre uma deformação nas mechas fazendo com que estas

apresentem um comprimento efetivo menor, o que provoca o intertravamento das mechas, e isto pode amplificar a resistência do compósito [46].

Em muitas aplicações de materiais leva-se em consideração não apenas uma propriedade isolada, mas sim uma combinação de propriedades, tal como a relação do módulo de elasticidade e resistência à tração. Os diagramas de Ashby são uma forma fácil de visualizar essas correlações. A Figura 26 apresenta a relação entre resistência à tração específica e o módulo de elasticidade específico dos compósitos estudados, obtidos através da divisão dos dados da resistência e do módulo, ambos pela densidade. O compósito C₉₀ foi o que apresentou a melhor relação. Este compósito foi o que durante o ensaio de tração teve a direção da força de tração paralela às fibras de Kevlar 49 do urdume; e com a conseqüente deformação da mecha durante o ensaio, as fibras de Kevlar 49 e vidro S do urdume produziram um comprimento efetivo reduzido. Essa redução do comprimento efetivo conseqüentemente promoveu um maior travamento da fibra de Kevlar do urdume durante a sollicitação pela força de tração no ensaio, resultando em um melhor desempenho para esse compósito. Essas são medições de eficiência mecânica do compósito, o que significa a utilização do mínimo de massa de material para realizar a maior parte do trabalho estrutural.

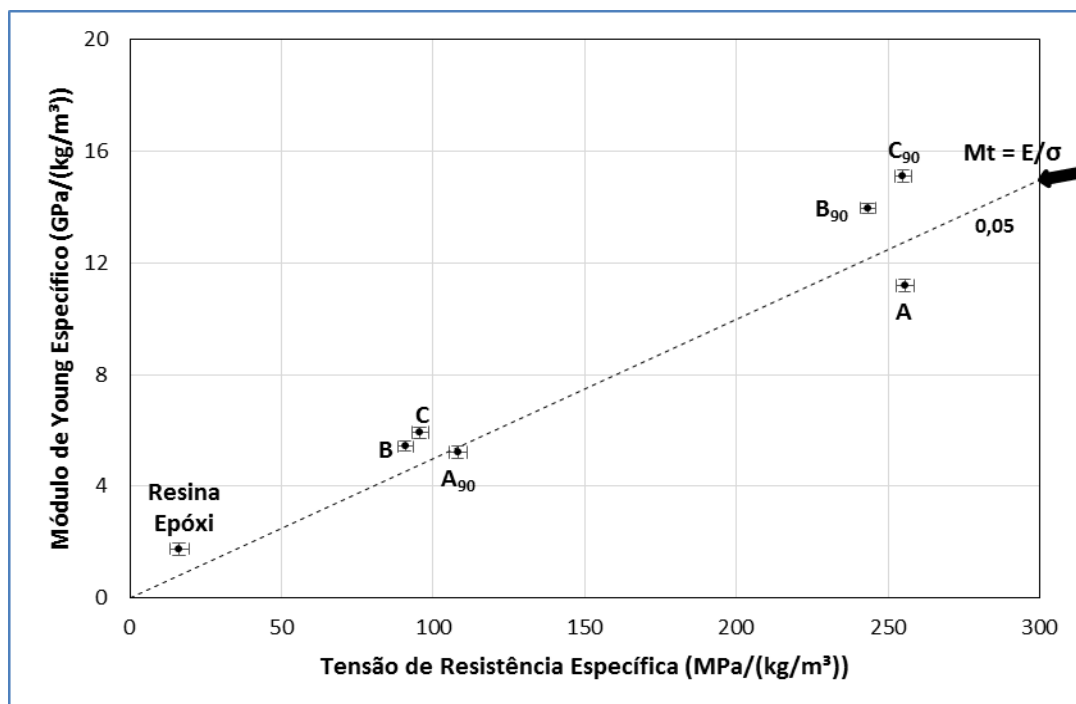


Figura 26 - Relação entre valores da tensão de resistência à tração e módulo de elasticidade específicos dos compósitos A, B, e C.

O compósito que apresentou a melhor relação entre a tensão de escoamento específica e o módulo de elasticidade específico foi o B₉₀ (Figura 27). Esse melhor resultado pode ser atribuído pelo fato do compósito ter sido solicitado pela carga de tração paralela às fibras de Kevlar 49 do urdume, enquanto que as fibras de vidro S da trama e com maior densidade em relação aos demais compósitos, promoveram uma maior fixação no enlaçamento com as fibras de Kevlar 49, promovendo uma maior resistência ao escoamento dessas fibras de aramida quando solicitadas no ensaio de tração.

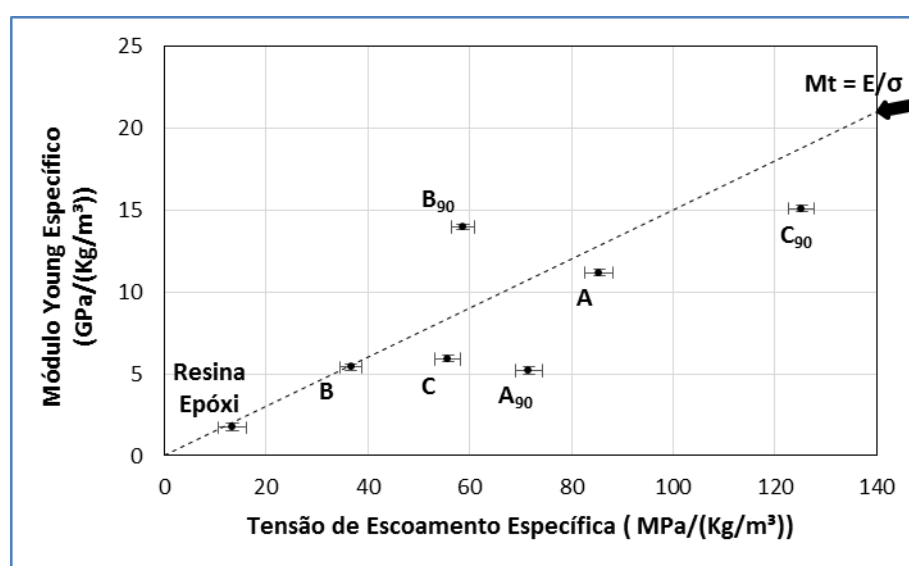


Figura 27 - Relação entre valores da tensão de resistência ao escoamento e módulo de elasticidade específicos dos compósitos A, B, C.

Segundo a Figura 28, quanto à densidade e o módulo de Young, o compósito estrutural C₉₀ foi o que apresentou o melhor resultado. Esse desempenho apresentado pelo compósito C₉₀ deve-se como consequência da menor diferença de massas entre a matriz e o reforço, quando comparado com os demais; e também, pelo fato de possuir uma maior estabilidade no entrelaçamento do urdume com a trama pelas fibras de Kevlar 49 e vidro S, onde essa estabilidade promove uma maior rigidez ao compósito durante o ensaio de tração, já que os módulos na maioria dos materiais dependem de dois fatores como a rigidez da ligação e número de ligações por unidade de volume.

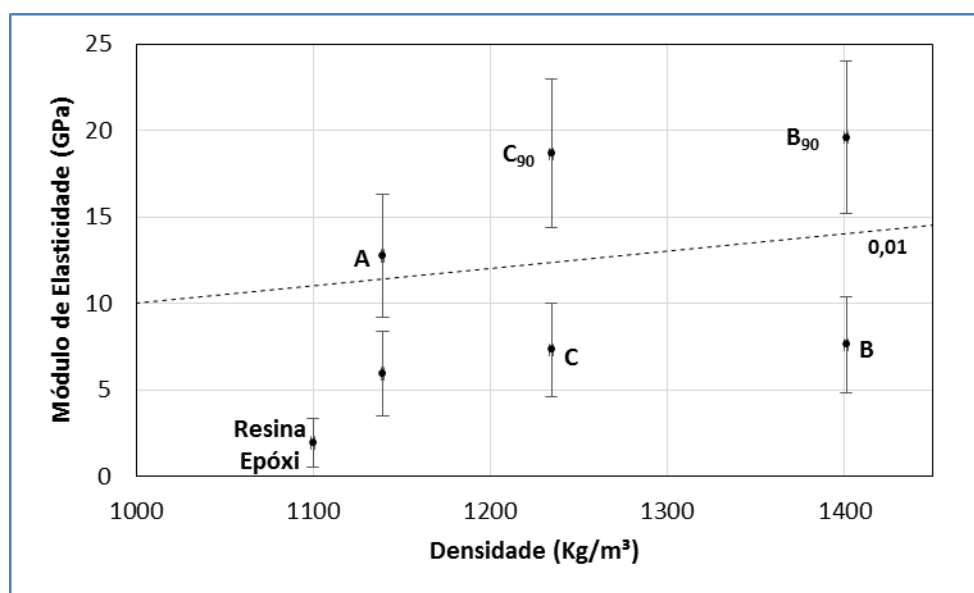


Figura 28 - Relação entre valores da densidade e o módulo de Young dos compósitos A, B, C.

Desempenho do Compósito – Propriedade Mecânica de Impacto

A fibra de Kevlar é incorporada cada vez mais em estruturas resistentes ao impacto, em resposta às demandas para maior desempenho e leveza dos compósitos, principalmente para impactos relacionados a aplicações balísticas, aeroespaciais, automobilísticas, náuticas e desportivas, as quais são sujeitas a uma carga sob impacto de alta velocidade ou explosão [49,50]. Por outro lado as estruturas de tecidos com configurações 2D são usadas como alternativa para obtenção de compósito com menor espessura, quando comparadas com as estruturas 3D [51,52]. Em projeto e seleção de materiais é importante aumentar a resistência mantendo a energia de fratura e a ductilidade, quando isto for possível [53]. A alternativa mais comum é fazer um balanço de atributos tais como resistência e energia de fratura em função dos limites de propriedades necessárias para a estrutura [54].

O compósito que apresentou a melhor relação entre energia de impacto e tensão de escoamento foi o C₉₀ (Figura 29). No compósito estrutural C₉₀ o choque do martelo durante o ensaio de impacto no corpo de prova, foi transferido na direção ortogonal das fibras de Kevlar 49 do urdume, enquanto que as fibras de Kevlar 49 e vidro S da trama posicionadas em uma direção paralela à carga de impacto promoviam o travamento, através das mechas entre essas fibras em posições mutuamente ortogonais, alternadas superior e inferiormente segundo o padrão do

projeto estabelecido para essa estrutura. Por outro lado, sabe-se que a fibra de Kevlar 49 possui um módulo de elasticidade aproximadamente igual ao dobro do correspondente à fibra de vidro S de acordo com os valores fornecidos pelos seus fabricantes DuPont e Fibertex®, o que implica em uma maior rigidez para o tecido.

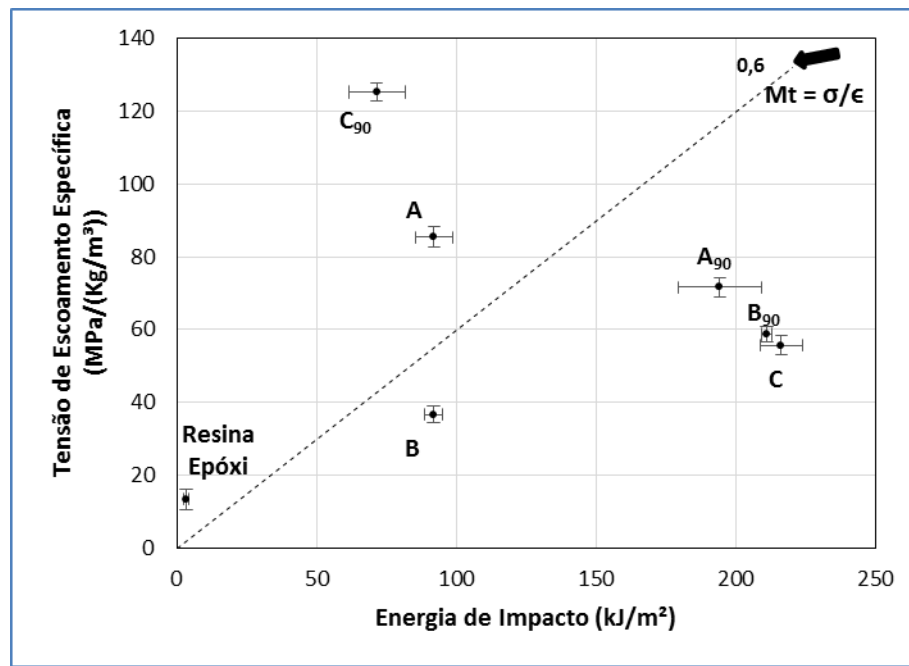


Figura 29 - Relação entre valores da energia de impacto e resistência ao escoamento específica dos compósitos A, B, C.

Desempenho do Compósito – Propriedade Mecânica de Flexão

O objetivo do ensaio de flexão em três pontos foi obter as propriedades mecânicas de tensão de escoamento à flexão, tensão máxima sob flexão e módulo de flexão.

A resistência à flexão é a tensão originada da carga responsável pela fratura do corpo de prova. Ela é medida na superfície inferior (na qual atuam as tensões de tração) do corpo de prova, em um ponto médio entre os apoios [55].

Observando os valores da Tabela 15 referentes ao módulo sob flexão, nota-se que existe uma correlação dos valores obtidos dos compósitos A, A₉₀, B₉₀, C e C₉₀, quando comparados com os valores do módulo de Young; ou seja, a estrutura que apresentou o maior valor do módulo na tração, também obteve o maior na flexão; o mesmo ocorrendo com relação à tensão máxima sob flexão e à resistência à tração. Por outro lado, tanto em relação ao módulo como à tensão de escoamento sob flexão nota-se que o compósito B apresentou valores maiores dessas duas

propriedades mecânicas na flexão. Este fato deve-se ao comportamento durante os ensaios da configuração estrutural do tecido com relação ao posicionamento das fibras, e conseqüentemente em relação à direção da aplicação da carga durante o ensaio mecânico. Sabe-se que devido ao esquema de corte dos corpos de prova em direções defasadas de 90°, uma mesma estrutura que possui o urdume na direção longitudinal de um corpo de prova, passa a ter a trama no sentido longitudinal do outro corpo de prova quando girar 90 graus. Portanto, a estrutura B apresentou na sua direção longitudinal para o corpo de prova de flexão a fibra de vidro com maior densidade que as demais estruturas, além de associada a sua rigidez. No entanto, o compósito C nas duas direções manteve a correlação dos valores tanto na tração como na flexão, significando que a sua estrutura híbrida apresenta um arranjo de fibras de Kevlar e vidro com uma maior homogeneidade das propriedades mecânicas, quando comparado com os compósitos A e B. A Figura 30 apresenta o gráfico dos valores referentes à resistência e escoamento à flexão, enquanto que a Figura 31 os valores são referentes ao módulo de flexão.

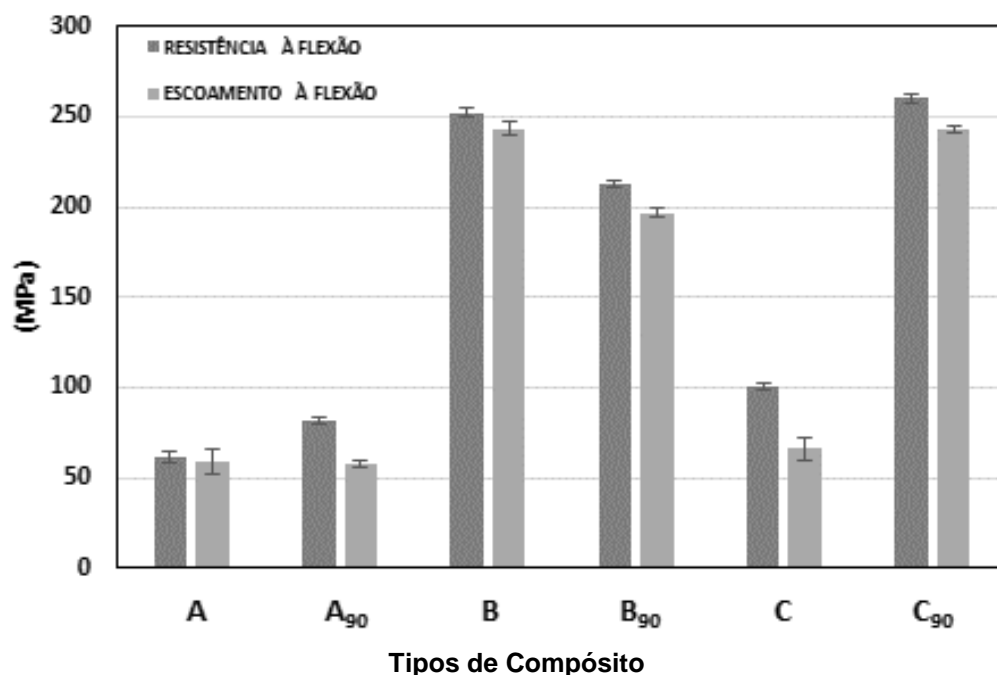


Figura 30 - Resistência máxima e tensão de escoamento sob flexão dos compósitos.

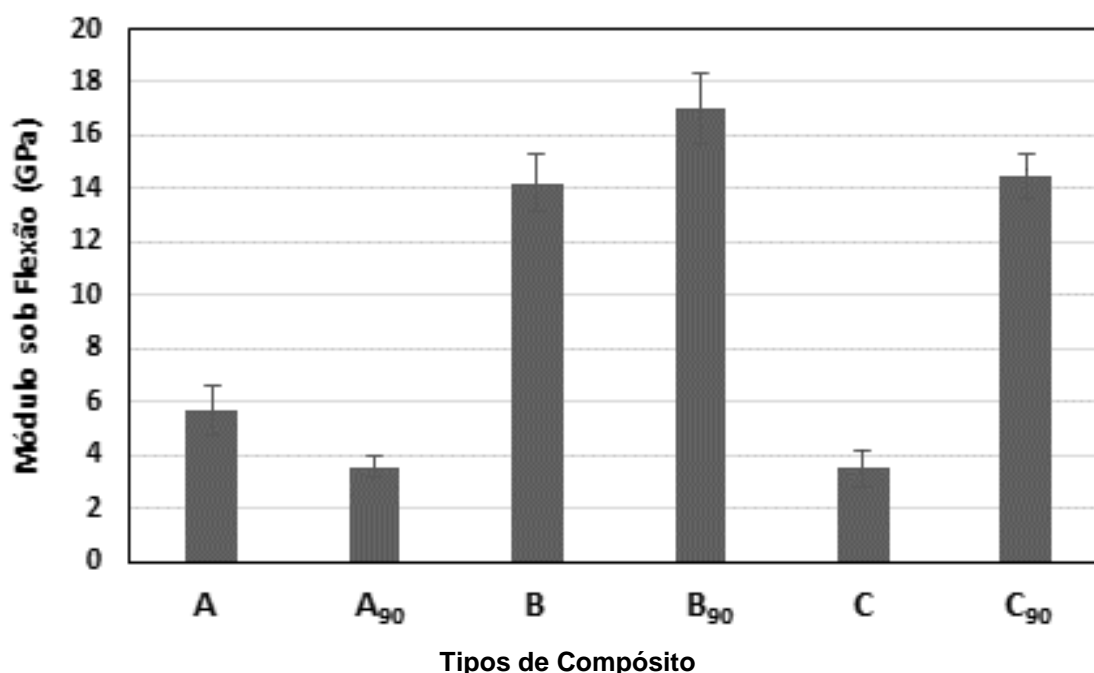


Figura 31 - Módulo de flexão dos compósitos.

Falhas na estrutura do compósito - MEV

Nas investigações utilizando MEV observou-se os tipos e modos de falha, a sequência de falha e a direção dos trincamentos nos componentes do compósito. Devido a anisotropia e construção na forma de camadas dos tecidos, as falhas nos compósitos dependem da direção da aplicação da carga durante os ensaios mecânicos e orientação das fibras nas camadas [20].

No compósito B fraturado em tração, o carregamento foi na direção ortogonal às fibras de Kevlar, e paralelo às de vidro (Figura 32), observando-se ruptura da fibra e fratura da matriz, com aspectos topográficos típicos de um mecanismo de fratura frágil principalmente nas fibras de vidro S. Os danos microscópicos na matriz estão relacionados a falhas intralaminares, como descolamento devido à falha de adesão na interface fibra/matriz e trincas transversais à direção do carregamento, e interlaminares, como delaminação. Neste caso as fibras se constituem como descontinuidades na matriz, produzindo concentração de tensão, que terá como causas o descolamento na interface fibra/matriz e micro trincas na área vizinha. Observa-se a falha do descolamento entre as camadas das fibras de Kevlar e vidro em relação à resina epóxi. Na zona rica em resina houve difusão de fratura identificando-se a região de interface fibra/matriz. Percebe-se também que a maioria de monofilamentos fraturados é da fibra de vidro, enquanto que poucos filamentos

das fibras de Kevlar apresentam desfibrilamentos e alongamentos com redução da sua seção transversal próximo a região de fratura.

A delaminação, que surge de falhas interlaminares, como apresentada na Figura 32, é um dos mais sérios danos no compósito, porque, uma vez ocorrida, não encontra barreira para impedir sua progressão. [20]

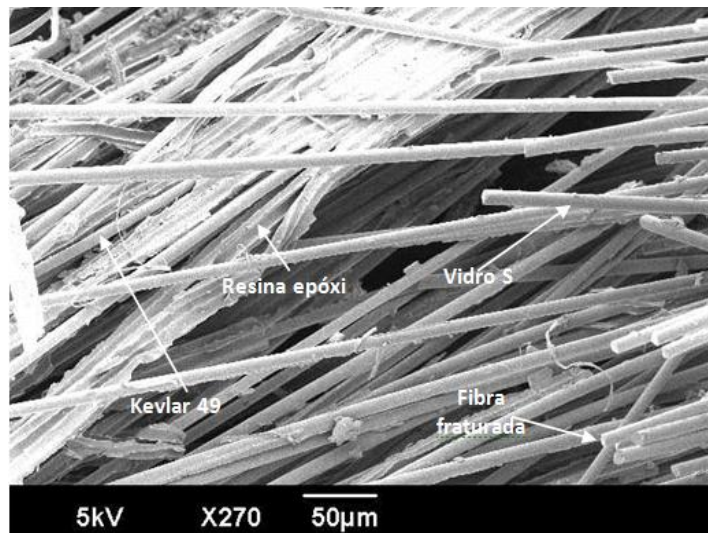


Figura 32 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito B.

O compósito C (Figura 33) fraturado sob impacto, cuja força de cisalhamento incidiu paralelamente às fibras de vidro e Kevlar da trama, e perpendicular às de Kevlar do urdume. A matriz epoxídica e as fibras de vidro S em quase sua totalidade, sofreram fraturas frágeis. E algumas fibras de Kevlar foram arrancadas da matriz e fraturadas por meio da força cisalhante, além de apresentar alguns filamentos inclusive com dobramentos.

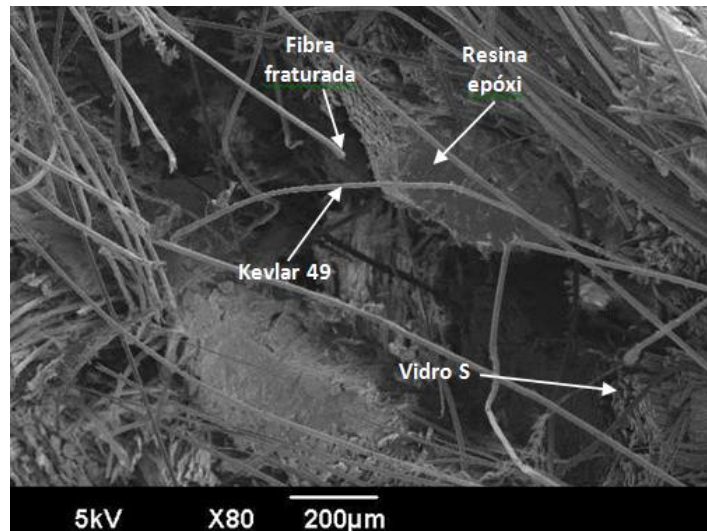


Figura 33 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito C.

O compósito A (Figura 34) fraturado por tração, solicitado pela força trativa em direção ortogonal às fibras de Kevlar do urdume, e paralela às da trama. Percebe-se fraturas na matriz e nas fibras, com aspectos topográficos típicos de um mecanismo de fratura frágil. Nota-se uma grande quantidade de desfibrilamentos, alongamentos e dobramentos dos filamentos de Kevlar com redução da sua seção transversal próximo a região de fratura, como consequência da sua resposta resistiva ao esforço de tração solicitado durante o ensaio.

A presença da resina na superfície das fibras indica que o cisalhamento destes compósitos laminados ocorre preferencialmente na matriz polimérica, uma vez que a região interfacial apresenta uma interação mais forte do que a própria resina [56-58].

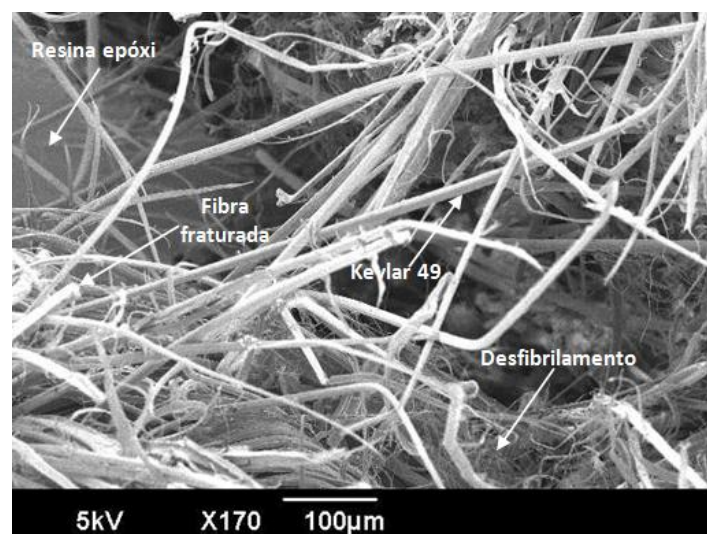


Figura 34 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito A.

As Figuras 35 e 36 apresentam micrografias de MEV da superfície dos compósitos A e B respectivamente após ensaio de tração. Houve redução do diâmetro das fibras no alojamento da matriz, devido ao tracionamento destas durante o ensaio e consequente alongamento com falhas na região de interface fibra/matriz.

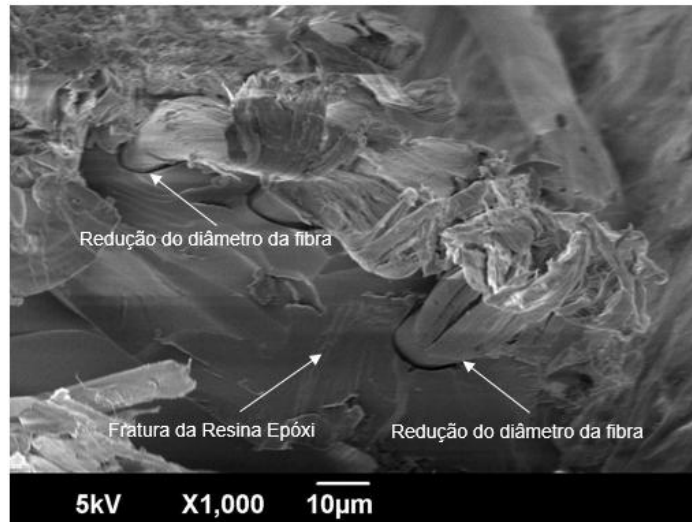


Figura 35 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito A.

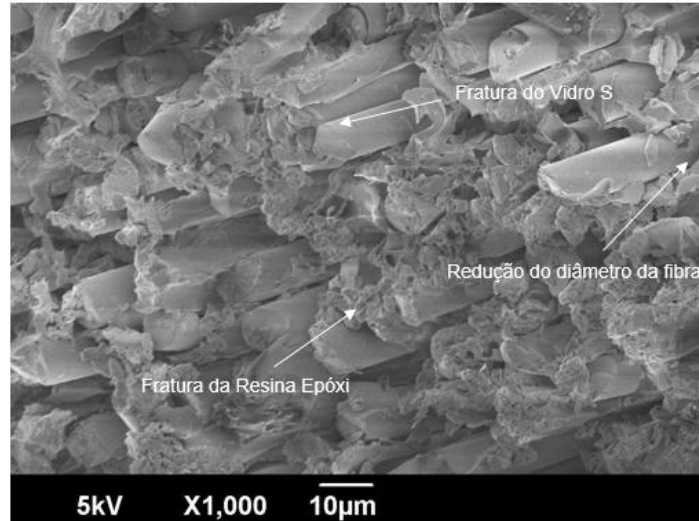


Figura 36 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito B

As Figuras 37 apresenta micrografia de MEV da superfície do compósito C após ensaio de tração. Observam-se as fraturas em várias regiões da matriz epoxídica, desprendimento das fibras com relação ao seu alojamento e falhas de deslocamento entre camadas de fibras e matriz.

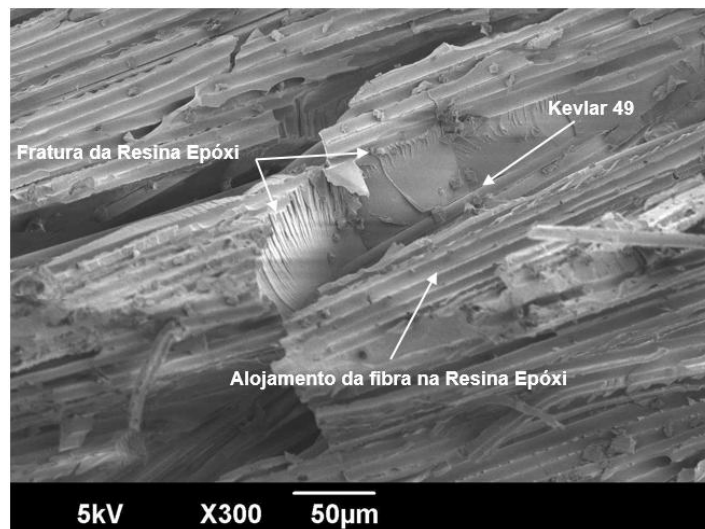


Figura 37 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do compósito C.

Nos compósitos híbridos B e C com presença das fibras de Kevlar 49 e vidro S, pode-se observar fratura frágil dos fios de fibra de vidro durante os ensaios mecânicos, reduzindo por sua vez a tensão de ruptura do compósito. Por outro lado, o comportamento apresentado pelo desfibrilamento dos fios de Kevlar 49 com pouca quantidade de fibrila rompida, conseqüentemente aumenta o valor da tensão de ruptura do compósito.

Na matriz polimérica observam-se associações de falhas intralaminares, como deslocamento, devido à falha de adesão na interface fibra/matriz, e trincas transversais e falhas interlaminares, como delaminação. O efeito da delaminação, provavelmente foi favorecido pela baixa resistência da fina camada de matriz entre as camadas do compósito [58].

A Figura 38 apresenta a seção das fibras com a cobertura da matriz epoxídica obtidas no Microscópio eletrônico de Varredura. A sequência de imagem com aproximações diferentes das fibras devido ao aumento a partir da imagem A para C, constata as fibras de Kevlar na direção ortogonal da superfície de corte e as fibras de vidro paralelas à mesma estão devidamente cobertas pela resina epóxi.

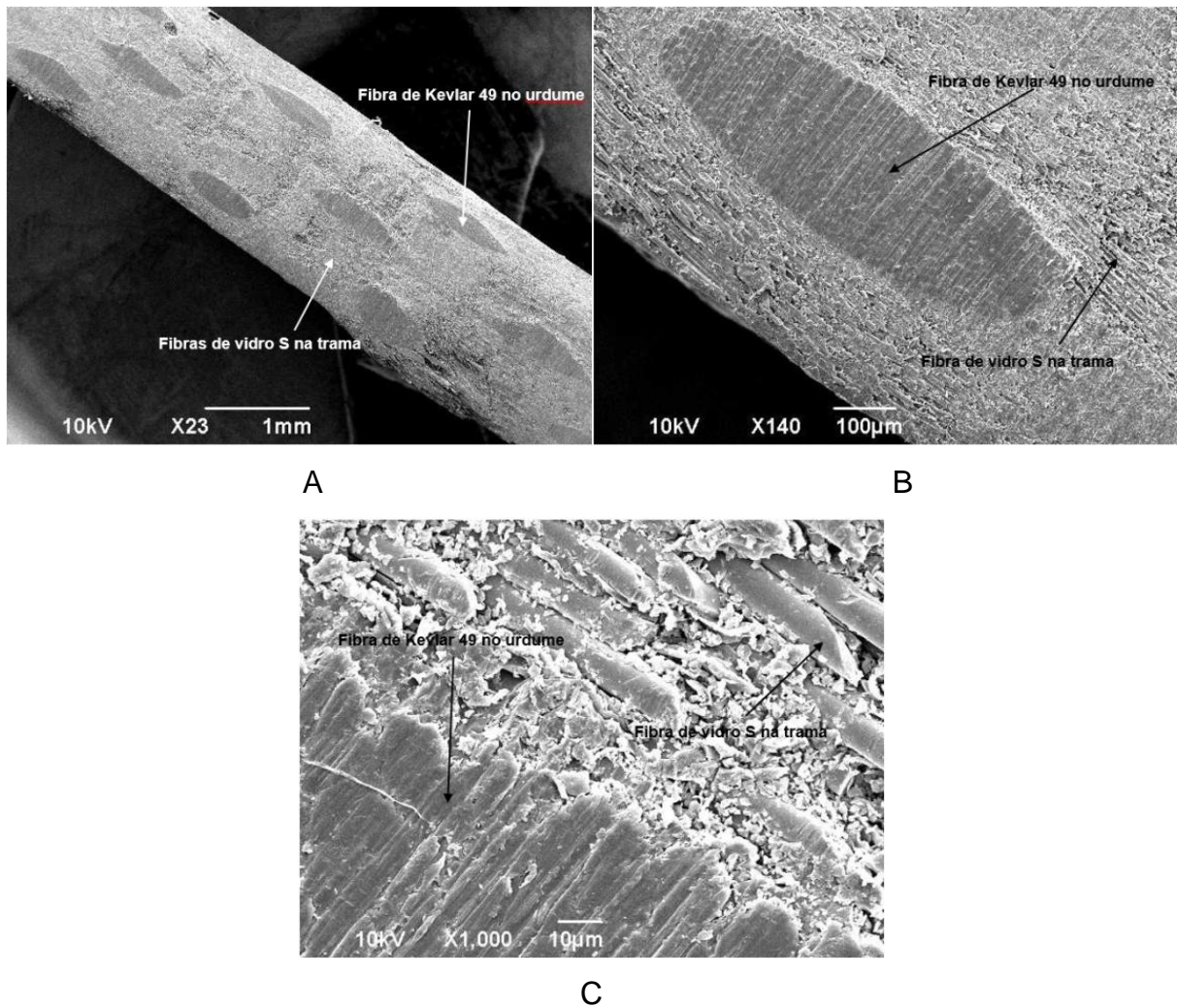


Figura 38 - Micrografias de MEV da superfície de corte do corpo de prova do compósito C.

6.2 Envelhecimento hidrotérmico dos compósitos na água do mar

6.2.1 Massa e densidade dos compósitos

Após cada período de 30, 45 e 60 dias estabelecido para envelhecimento dos corpos de prova na água do mar a 70 °C foram realizadas as medições referentes à massa e densidade, cujos valores médios estão apresentados nas Tabelas 16, 17 e 18, respectivamente.

Tabela 16 - Valores de massa e densidade após envelhecimento hidrotérmico em 30 dias, com desvio padrão.

Corpo de Prova	A	A ₉₀	B	B ₉₀	C	C ₉₀
Varição de Massa (%)	-1,44 (0,54)	1,02 (1,17)	-	-1,32 (0,58)	-0,48 (0,16)	-
Massa Inicial (g)	2,08 (0,04)	1,96 (0,15)	2,35 (0,09)	3,01 (0,03)	2,09 (0,04)	2,17 (0,04)
Massa 30 dias (g)	2,05 (0,05)	1,98 (0,13)	2,35 (0,09)	2,97 (0,04)	2,08 (0,39)	2,17 (0,04)
Densidade Inicial (g/cm ³)	1,09 (0,02)	1,14 (0,09)	1,45 (0,06)	1,60 (0,01)	1,11 (0,02)	1,28 (0,02)
Densidade 30 dias (g/cm ³)	1,09 (0,02)	1,01 (0,01)	1,56 (0,03)	1,55 (0,06)	1,16 (0,02)	1,21 (0,05)

Tabela 17 - Valores de massa e densidade após envelhecimento hidrotérmico em 45 dias, com desvio padrão.

Corpo de Prova	A	A ₉₀	B	B ₉₀	C	C ₉₀
Varição de Massa (%)	-2,83 (0,36)	-0,50 (0,70)	-	-1,86 (0,33)	-0,90 (0,29)	-0,89 (0,88)
Massa Inicial (g)	2,12 (0,06)	1,97 (0,09)	2,44 (0,04)	2,68 (0,07)	2,23 (0,02)	2,24 (0,19)
Massa 45 dias (g)	2,06 (0,06)	1,96 (0,09)	2,44 (0,05)	2,63 (0,06)	2,21 (0,01)	2,22 (0,17)
Densidade Inicial (g/cm ³)	1,11 (0,03)	1,15 (0,05)	1,50 (0,02)	1,42 (0,04)	1,19 (0,01)	1,32 (0,11)
Densidade 45 dias (g/cm ³)	1,34 (0,35)	0,99 (0,01)	1,57 (0,04)	1,57 (0,13)	1,15 (0,04)	1,20 (0,05)

Tabela 18 - Valores de massa e densidade após envelhecimento hidrotérmico em 60 dias, com desvio padrão.

Corpo de Prova	A	A ₉₀	B	B ₉₀	C	C ₉₀
Varição de Massa (%)	-1,48 (0,95)	0,50 (0,50)	-	-1,14 (0,84)	-0,46 (0,25)	0,44 (0,62)
Massa Inicial (g)	2,01 (0,04)	1,98 (0,04)	2,44 (0,10)	2,64 (0,10)	2,16 (0,14)	2,26 (0,09)
Massa 60 dias (g)	1,98 (0,06)	1,99 (0,04)	2,44 (0,09)	2,61 (0,12)	2,15 (0,14)	2,27 (0,09)
Densidade Inicial (g/cm ³)	1,05 (0,02)	1,16 (0,02)	1,50 (0,06)	1,40 (0,05)	1,15 (0,07)	1,34 (0,05)
Densidade 60 dias (g/cm ³)	1,08 (0,04)	1,02 (0,01)	1,58 (0,02)	1,55 (0,06)	1,10 (0,02)	1,21 (0,04)

Estudos sobre o envelhecimento referem-se a degradação que um ambiente úmido pode causar em um compósito. Isto é um problema complexo, pois pode

causar inchaço ou plastificação do material da matriz, ou degradar a interface entre fibra/matriz. Em aplicações estruturais é essencial determinar o foco dessas mudanças para compreender as alterações na resistência do material sofrida pelo compósito durante a exposição em um ambiente úmido [59,60].

POODTS *at al* [35] ressaltou no seu trabalho, que os compósitos à base de poliéster são menos quimicamente estáveis na água do mar do que os compósitos a base de vinil éster; demonstrando que a exposição à água pode causar perda de massa devido à susceptibilidade da resina poliéster a hidrólise que resulta na lixiviação de espécies éster com grupos terminais de hidroxilo, e outras espécies orgânicas de baixo peso molecular. Portanto, a perda de massa da resina epóxi neste estudo, assemelha-se ao fenômeno descrito com a resina poliéster.

De acordo com os valores obtidos nas medições, observa-se que o compósito A após o envelhecimento de 45 dias, foi o que apresentou maior perda de massa. Por outro lado, o compósito A₉₀ foi o que apresentou o maior ganho de massa, após o envelhecimento de 30 dias.

A Figura 39 evidencia a incrustação de cristais de cloreto de sódio no corpo de prova do compósito B, durante o processo de envelhecimento com a água do mar e sob aquecimento térmico a 70 °C.



Figura 39 – Fotografia do corpo de prova do compósito B após 30 dias de imersão em água do mar a 70 °C.

As imagens obtidas por uma lente com ampliação de 10x das superfícies do compósito A nos períodos de envelhecimento de 30, 45 e 60 dias, representados

respectivamente nas Figuras 40, 41 e 42. Constata-se a presença de cristais de cloreto de sódio depositados na superfície da resina do corpo de prova, como também cavidades provenientes das reações químicas dos íons de NaCl com a resina da matriz do compósito. Estas reações provavelmente são favorecidas junto a espessura fina da matriz com presença de bolhas de ar.

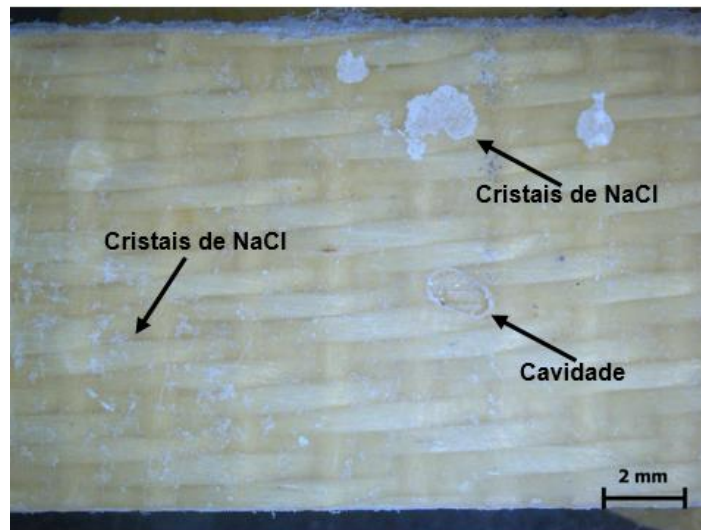


Figura 40 – Imagem do Corpo de prova do compósito A após 30 dias de imersão em água do mar a 70 °C, com depósitos de cristais de NaCl e cavidade na resina.

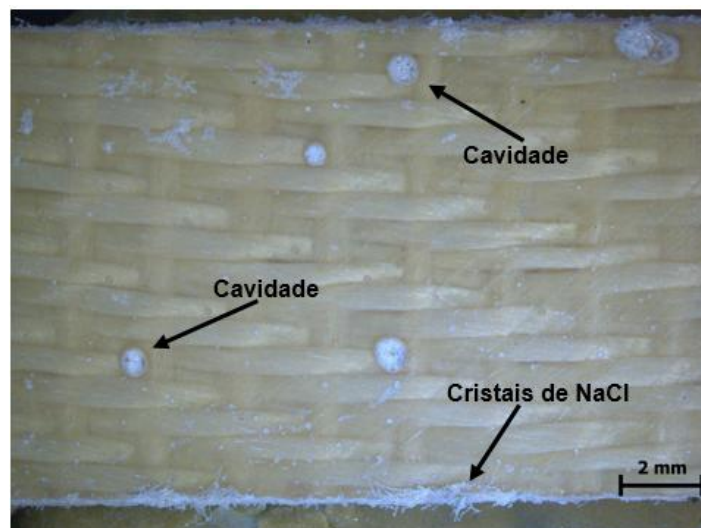


Figura 41 - Imagem do Corpo de prova do compósito A após 45 dias de imersão em água do mar a 70 °C, com depósitos de cristais de NaCl e cavidade na resina.

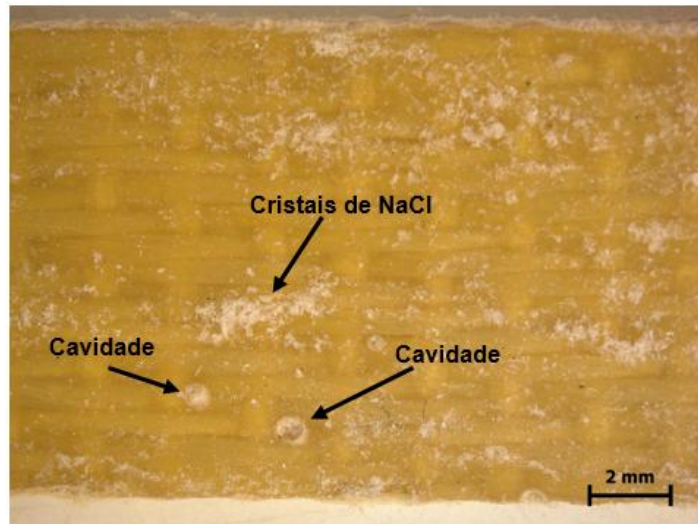


Figura 42 - Imagem do Corpo de prova do compósito A após 60 dias de imersão em água do mar a 70 °C, com depósitos de cristais de NaCl e cavidade na resina.

6.2.2 Ensaio mecânico de flexão.

O compósito A demonstra, um aumento dos valores máximos de tensão de flexão com exposição ao envelhecimento considerando os desvios padrão, e mantendo os valores aproximadamente constantes após 30, 45 e 60 dias (Figura 43). Evidencia-se que este compósito é o que não possui estrutura híbrida na configuração do reforço, também possui o menor valor de massa do tecido de reforço pelas fibras de Kevlar, e conseqüentemente, foi o que apresentou maiores cavidades na sua superfície, como também uma maior impregnação de cristais de cloreto de sódio. Portanto, pode-se atribuir esse aumento do valor da tensão de flexão, a perda de massa da matriz polimérica na sua superfície associada com a pós cura do compósito à 70 °C; ocasionando um desbalanceamento na relação entre massas da resina epóxi e a fibra de Kevlar 49.

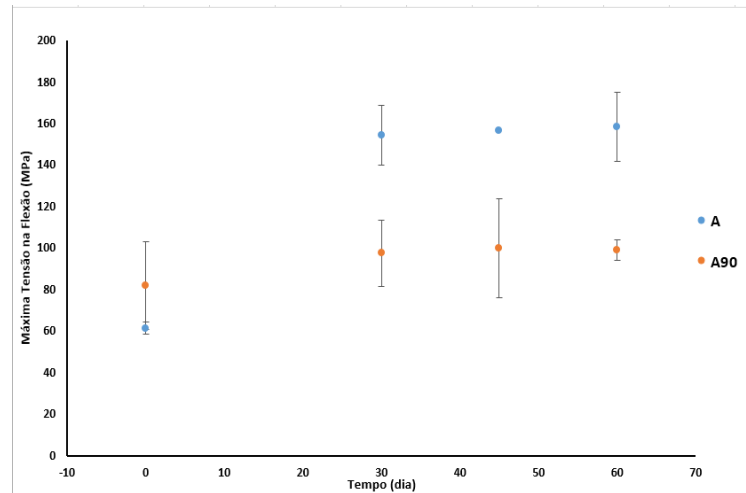


Figura 43 - Tensão máxima de flexão do compósito A antes e após envelhecimento.

O compósito B foi o que apresentou redução dos valores máximos de tensão de flexão à medida que o período de exposição à água do mar aumentava até atingir 60 dias. Esse compósito é o que possui o maior valor de massa do reforço com fibras de vidro S e Kevlar 49. Percebe-se pelo gráfico da Figura 44 que esse compósito possuía antes do processo de envelhecimento um elevado valor máximo da tensão de flexão, devido à presença de uma massa considerável de fibra de vidro na configuração do tecido de reforço. Portanto, a causa provável da redução dos valores de tensão máxima de flexão no envelhecimento, foi a degradação da resina epóxi e da fibra de Kevlar na presença da água do mar como também do efeito pós-cura em temperatura elevada.

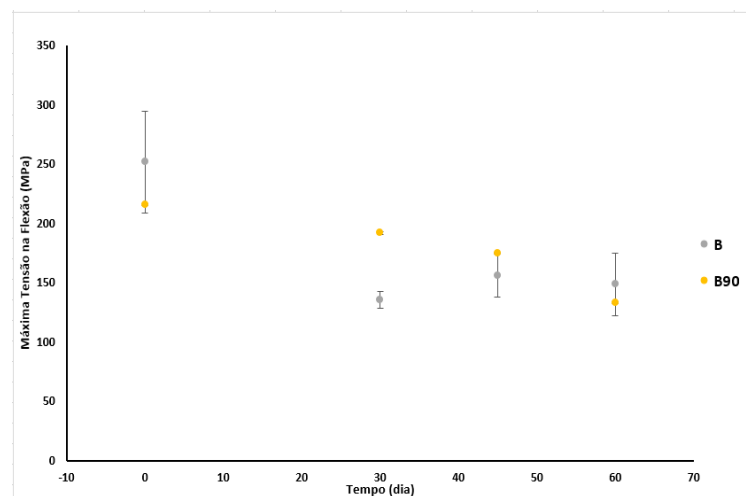


Figura 44 - Tensão máxima de flexão do compósito B antes e após envelhecimento.

Por outro lado, o compósito C que possuem uma estrutura híbrida de fibra de Kevlar 49, vidro S e Kevlar 49 apresentou uma aparente estabilidade nos valores das tensões máximas de tensão de flexão, conforme o gráfico da Figura 45, mesmo estando associado à degradação da estrutura do material, devido principalmente à perda de massa e defeitos introduzidos na superfície do polímero da matriz pela reação química de alguns dos seus componentes com íon de cloreto de sódio da água do mar. Provavelmente essa condição de pouca variabilidade nos valores das tensões, esteja atribuída à hibridização e estabilidade da configuração do tecido de reforço.

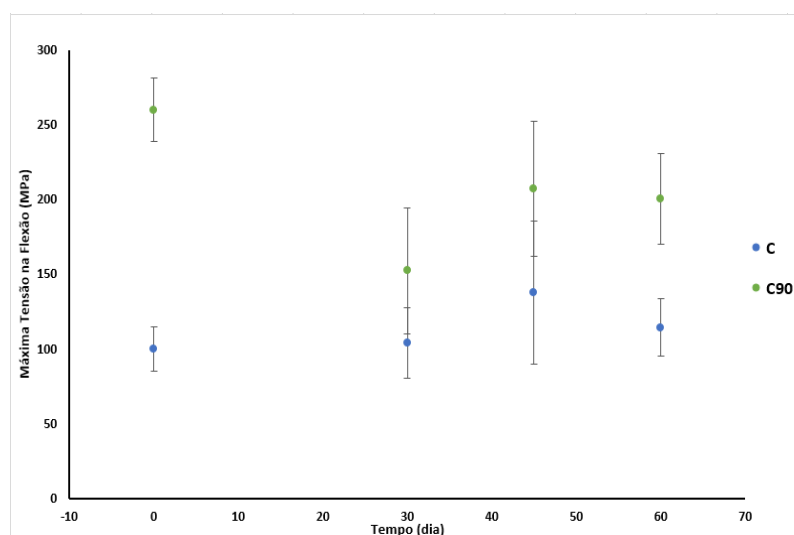


Figura 45 - Tensão máxima de flexão do compósito C antes e após envelhecimento.

Pelos valores de deformação dos compósitos A, B e C após envelhecimento e considerando o desvio padrão, o compósito A (Figura 46) aumentou o valor do % de deformação, e manteve-se constante para os períodos de 30, 45 e 60 dias de envelhecimento. Por sua vez, o compósito A₉₀ apresentou menor deformação após 30, 45 e 60 dias de envelhecimento.

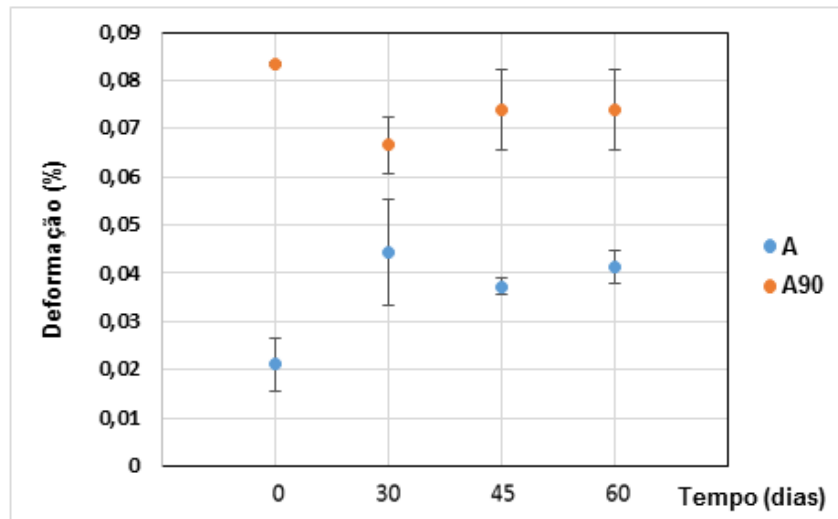


Figura 46 - Deformação (%) do compósito A em função do tempo de envelhecimento.

O compósito B₉₀ (Figura 47) aumentou apenas o % de deformação durante o período de 30 dias de envelhecimento e nos demais manteve uma redução num valor aproximadamente constante.

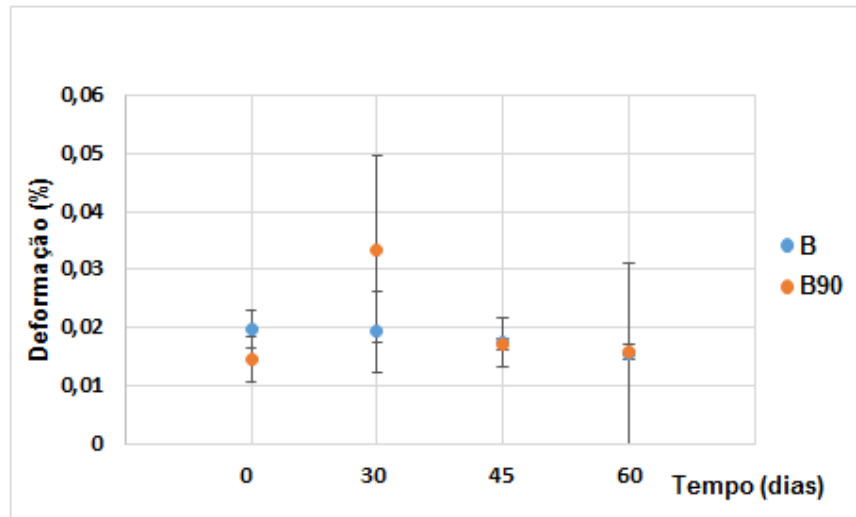


Figura 47 - Deformação (%) do compósito B em função do tempo de envelhecimento.

O compósito C₉₀ (Figura 48) apresentou maior % de deformação após 30 e 45 dias de envelhecimento, e menor deformação para o período de 60 dias, durante o ensaio de flexão.

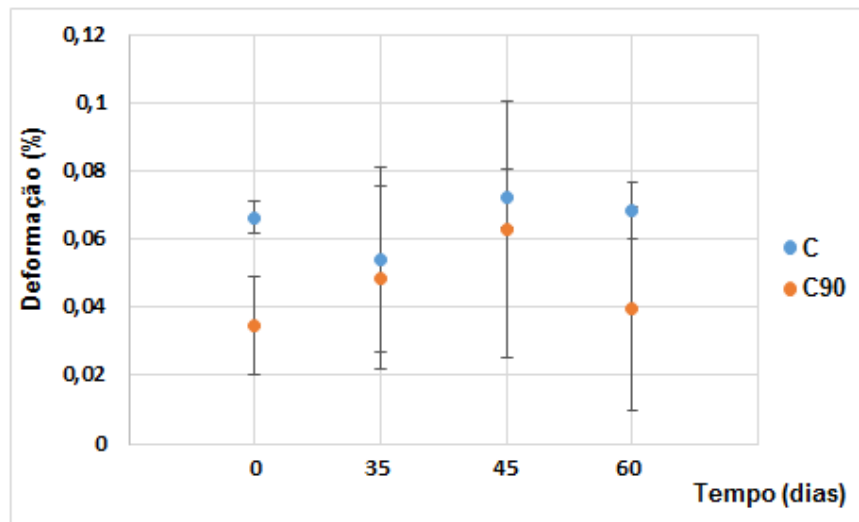


Figura 48 - Deformação (%) do compósito C em função do tempo de envelhecimento.

Este aumento do % de deformação no período inicial de envelhecimento sugere uma consequência provável do processo de pós cura da resina na matriz dos compósitos. [59]

CONCLUSÃO

Efeito da configuração do tecido nas propriedades mecânicas do compósito

O compósito B₉₀ possuindo na sua composição de reforço uma configuração com fios de Kevlar 49 no urdume e vidro S na trama, apresentou desempenho superior em relação aos demais, quanto à razão entre o módulo e a resistência ao escoamento específica.

O compósito C₉₀, com uma configuração de fibra de Kevlar 49 no urdume e combinação de Kevlar 49 e vidro S na trama, apresentou melhores resultados quanto à rigidez e resistência específica, melhor valor da razão entre energia de impacto e resistência ao escoamento específica. O compósito C₉₀ quando comparado com os outros compósitos apresenta: melhor plasticidade em relação a fragilidade, maior valor da resistência à flexão, o que sugere uma estrutura com configuração e distribuição das fibras de Kevlar e vidro com maior equilíbrio o que influencia as propriedades mecânicas nas duas direções estudadas. O compósito C₉₀, por apresentar propriedades mecânicas específicas e tensão máxima sob flexão, é a melhor opção para uso como compósito estrutural em comparação aos demais desenvolvidos nesta pesquisa.

A partir dos resultados dos ensaios mecânicos, conclui-se que as estruturas de reforço desenvolvidas com tecido híbrido de Kevlar e vidro, conferem os maiores valores de resistência mecânica e de rigidez específicas, sendo nova alternativa promissora para uso na fabricação de compósito laminado estrutural para o mercado industrial.

Envelhecimento hidrotérmico do compósito em água do mar

Constatou-se por meio do envelhecimento em água do mar a 70 °C que os compósitos A, B e C apresentaram degradação dos materiais em decorrência de pós cura provocada pela elevada temperatura, e perda ou ganho de massa pelo contato com a água do mar.

O compósito A por não possui configuração do tecido do reforço híbrida com fios de vidros S e Kevlar 49, provavelmente sofreu a maior degradação, já que não possui a fibra de vidro incorporada na sua estrutura, uma vez que se sabe, que ela é mais resistente às condições adversas de umidade que a fibra de Kevlar.

A resistência máxima à flexão, para o compósito A foi relevante quanto ao envelhecimento, permanecendo praticamente constante para 30, 45 e 60 dias. A causa provável para a maior tensão de flexão máxima, pode ser atribuída ao elevado nível de impregnação dos cristais de cloreto de sódio na superfície da resina à 70 °C, e provavelmente provocando o aumento da rigidez.

Com relação a deformação (%) dos compósitos em relação à flexão após o envelhecimento hidrotérmico, pode-se concluir que o compósito A apresentou menor, tal comportamento mostra que essa estrutura sofreu um aumento de rigidez devido ao grau elevado de deposição de NaCl na superfície durante o processo de degradação no período de envelhecimento na água do mar.

No que se refere ao envelhecimento hidrotérmico, conclui-se que os compósitos B e C apresentaram menor tensão máxima de flexão, no entanto, o compósito B manteve praticamente a mesma deformação, diferentemente do compósito C que teve maior deformação (%). Tal comportamento pode ser atribuído a presença da fibra de vidro S na composição híbrida com a de Kevlar 49 na estrutura do tecido de reforço do compósito. O compósito B apresentou menor deformação (%) quando comparado aos demais, atribuindo-se este fato à presença de um volume mais elevado de fibra de vidro na estrutura do seu tecido de reforço.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Os dados conclusivos desta pesquisa, propiciam o entendimento sobre o comportamento das configurações dos tecidos com fibras de Kevlar e vidro nos compósitos epoxídicos, para que suas potencialidades sejam otimizadas no uso de instalações marítimas reduzindo custo e aumentando desempenho mecânico em relação aos materiais existentes, sugerimos a realização de trabalhos futuros sobre:

- análise da energia de impacto após envelhecimento na água do mar das placas compósito.
- análise após envelhecimento por radiação ultra violeta das placas compósito.
- confecção de tecidos circulares e produção de tubos compósito para escoamento de hidrocarbonetos.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] CARVALHO V., BELSLEY M., VASCONCELOS R. M., SOARES F. O., “Yarn periodical errors determination using three signal processing approaches”, *Digital Signal Processing* v. 23, pp. 1427–1440, 2013.
- [2] GELLERT E. P., TURLEY D. M., “Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications”, *Composites Part A* v. 30 pp. 1259–1265, 1999.
- [3] HUFENBACH, W., BÖHM, R., KROLL, L., LANGKAMP, A., “Theoretical and experimental investigation of anisotropic damage in textile reinforced composite structures”, *Mechanics of Composites* v. 4 pp. 519-532, 2004.
- [4] KISNER A., RAINERT K. T., FERRARI F., NAU C. T., BARCELLOS I. O., PEZZIN S. H., ANDREAUS J., “Chemical functionalization of polyamide 6.6 fabrics”, *Reactive & Functional Polymers* v. 73 pp. 1349–1356, 2013.
- [5] ZHANG J., CHAISOMBAT K., SHUAI HE, WANG C. H., “Hybrid composite laminates reinforced with glass/carbon woven fabrics for lightweight load bearing structures”, *Materials and Design* v. 36, pp. 75–80, 2012.
- [6] QI CHEN, Y. ZHAO, Z. ZHOU, A. RAHMAN, XIANG-FA WUB, W. WUC, TAO XU, H. FONG, “Fabrication and mechanical properties of hybrid multi-scale epoxy composites reinforced with conventional carbon fiber fabrics surface-attached with electrospun carbon nanofiber mats”, *Composites Part B* v. 44 pp. 1–7, 2013.
- [7] SUNG-CHOONG WOO, TAE-WON KIM, “High-strain-rate impact in Kevlar-woven composites and fracture analysis using acoustic emission”, *Composites: Part B* v. 60, pp. 125–136, 2014.
- [8] CHENG LI, CHUNMIAO ZUO, HONG FAN, MINGXIN YU, BOGENG LI, “Novel silicone aliphatic amine curing agent for epoxy resin: 1,3-Bis(2-aminoethylaminomethyl) tetramethyldisiloxane. 1. Non-isothermal cure and thermal decomposition property”, *Thermochimica Acta* 545, 75– 81, 2012.

- [9].BARBOSA, L. C. A., Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, Viçosa: ED. UFV, MG, Brasil, 2007.
- [10].SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER G. C.; MORRILL, T. C., “Spectrometric identification of organic compounds”, 7 th ed. By John Wiley & Sons, Inc. Canada, 1991.
- [11].COATES, J., “Interpretation of infrared spectra, a practical approach”, In: Meyer, R. A. Encyclopedia of analytical chemistry, New York: John Wiley, 2000.
- [12] JOSHI H., PURNIMA J., “Development of glass fiber, wollastonite reinforced polypropylene hybrid composite: Mechanical properties and morphology”, Materials Science and Engineering A v.527: pp.1946–1951, 2010.
- [13] SARASINI F., TIRILLÒ J., VALENTE M., FERRANTE L., CIOFFI S., IANNACE S., SORRENTINO L., “Hybrid composites based on aramid and basalt woven fabrics: Impact damage modes and residual flexural properties”, Materials and Design v. 49, pp. 290–302, 2013.
- [14] Y. GU, X. TAN, Z. YANG, MIN LI, Z. ZHANG, “Hot compaction and mechanical properties of ramie fabric/epoxy composite fabricated using vacuum assisted resin infusion molding”, Materials and Design v.56 pp. 852–861. 2014.
- [15] PAIVA JÚNIOR C. Z., CARVALHO L. H., FONSECA V. M., MONTEIRO S. N., “Analysis of the tensile strength of polyester/hybrid ramie–cotton fabric composites”, Polymer Testing v. 23 pp. 131–135, 2004.
- [16] MOEZZI M., GHANE M., NICOLETTO G., NEDOUSHAN R. J., “Analysis of the mechanical response of a woven polymeric fabric with locally induced damage”, Materials and Design v. 54 pp. 279–290, 2014.
- [17] GUERMAZI N., HADDAR N., ELLEUCH K., AYEDI H.F., “Investigations on the fabrication and the characterization of glass/epoxy, carbon/epoxy and hybrid composites used in the reinforcement and the repair of aeronautic structures”, Materials and Design v. 56 pp. 714–724, 2014.

- [18] NETO F. L., PARDINI L. C., “Compósitos estruturais: ciência e tecnologia”, 1 ed., Edgar Blucher, São Paulo, Brasil, 2006.
- [19] MANO, E. B., Polímeros como materiais de engenharia. 2 ed., Edgar Blucher, São Paulo, Brasil, 2000.
- [20] MARINUCCI G., Materiais compósitos poliméricos, Artliber Editora, São Paulo, Brasil, 2011.
- [21] REZENDE M. C., COSTA M. L, BOTELHO E. C., *Compósito estruturais: tecnologia e prática*. Artliber Editora São Paulo, Brasil, 2011.
- [22] MATTEWS, F. L., RAWLINGS R. D., Composite Materials: Engineering and Science. Chapman and Hall, UK, 1994.
- [23] BEAUDOIN, J. J., Handbook of fiber-reinforced materials: principles, properties, developments and applications. Noyes Publications, Ottawa, Canadá, 1990.
- [24] ARAUJO, M. M. C.; CASTRO, E. M., Manual de Engenharia Têxtil. Volume I, Fundação Calouste Gulbenkian, 1984.
- [25] AGUIAR NETO, P. P., Fibras Têxteis. SENAI-DN: SENAI-CETIQT: CNPq: IBICT: PADCT: TIB, volumes 1 e 2, Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
- [26] KNOX, CHARLES E., Fiberglass reinforcement. In: Handbook of composites. ed. Van Nostrand Reinhold Company, 1980
- [27] YANG, H. H., *Kevlar Aramid Fiber*. John Wiley, New York, USA, 1993.
- [28] KARBHARI, V.M., “Gap analysis for durability of fiber reinforced polymer composites in civil infrastructure – Chapter 1: Introduction”, CERF, 2001.
- [29] BANK, L.C., GENTRY, T.R, BARKATT, A., “Accelerated test methods to determine the long-term behavior of FRP composite structures: Environmental effects”, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 14, 559-587, Junho, 1995.

- [30] SINGH, K. S., SINGH, P. N, RAO, R. M. V. G. K., *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 10, No. 9, 446-462, 1991. (citado por [29])
- [31] SHUTTE, C.L., “Environmental durability of glasse-fiber composites”, *Materials Science & Engineering – Reports: A Review Journal*, R 13, No.7, 265-322, Elsevier, Novembro, 1994.
- [32] GAUTIER, L., MORAGNE, B., BELLENGER, V., “Interface damage study of hydrothermally aged glass-fibre-reinforced polyester composites”, *Composites Science and Technology*, No. 59, 2329-2337, Elsevier, Fevereiro, 1999
- [33] ISHIDA, H., KOENING, J.L., “A Fourier transform infrared spectroscopy study of the hydrolytic stability of silane coupling agents on E-glass fibers”, *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, No.18, 1931-1943, 1980 (citado por [3.15])
- [34A. M. VISCO, N. CAMPO, P. CIANCIAFARA, “Comparison of seawater absorption properties of thermoset resin based composites”, *Composites: Part A*, v. 42, pp 123–130, 2011.
- [35] E. POODTS, G. MINAK, A. ZUCHELLI, “Impact of sea-water on the quasi static and fatigue flexural properties of GFRP”, *Composites Structures*, v. 97, pp 222–230, 2013.
- [36] BIN WEI, HAILIN CAO, SHENHUA SONG, “Degradation of basalt fibre and glass fibre/epoxy resin composites in seawater”, *Corrosion Science B*, v. 53, pp 426–431, 2011.
- [37] S. ALESSI, D. CONDURUTA, G. PITARRESI, C. DISPENZA, G. SPADARO, “Accelerated ageing due to moisture absorption of thermally cured epoxy resin/polyethersulphone blends. Thermal, mechanical and morphological behaviour”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, pp 642–648, 2011.
- [38] MAN TAE KIM, KYONG YOP RHEE, INHWA JUNG, SOO JIN PARK, DAVID HUI, “Influence of seawater absorption on the vibration damping characteristic and fracture behaviors of basalt/CNT/epoxy multiscale composites”, *Composites: Part B*, v. 63, pp 61–66, 2014.

- [39] PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C.D., “The effect of hygrothermal history on water sorption and interlaminar shear strength of glass/polyester composites with different interfacial strength”, *Composites: Part A* 34, 1117-1124, Elsevier, Setembro, 2002.
- [40] DUTTA, P.K., HUI, D., “Low-temperature and freeze-thaw durability of thick composites”, *Composites: Part B* 27, 371-379, Elsevier, 1996.
- [41] KARBHARI, V.M., CHIN, J.W., HUNSTON, D., BENMOKRANE, B., JUSKA, T., MORGAN, R., LESKO, J.J., SORATHIA, U., REYNAUD, D., “Durability gap analysis for fiber-reinforced polymer composites in civil infrastructure”, *Journal of Composites for Construction*, ASCE, Vol. 7, No.3, 238-247, 2003. (citado por [3.23])
- [42] SANDRO GRIZA, MARCELO M. UEKI, DÁRCIO H.G. SOUZA, ANDRÉ CERVIERI, TELMO R. STROHAECKER., “Thermally induced strains and total shrinkage of the polymethyl-methacrylate cement in simplified models of total hip arthroplasty”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 18, pp. 29–36, 2013.
- [43] QI LI, XIAOYU LI, YAN MENGA, “Curing of DGEBA epoxy using a phenol-terminated hyperbranched curing agent: Cure kinetics, gelation, and the TTT cure diagram”, *Thermochimica Acta* 549, 69– 80, 2012.
- [44] SEBASTIÃO, V. C. JR., *Técnicas de caracterização de polímeros*, Artliber Editora, SP, Brasil, 2003.
- [45] CHENG LI, HONG FAN, JIJIANG HU, BOGENG LI., “Novel silicone aliphatic amine curing agent for epoxy resin: 1,3-Bis(2-aminoethylaminomethyl) tetramethyldisiloxane. 2. Isothermal cure, and dynamic mechanical property”, *Thermochimica Acta* v. 549, pp.132– 139, 2012.
- [46] WAN Y. Z., LIAN J. J., HUANGA Y., WANG Y. L., CHEN G. C., “Two-step surface treatment of 3D braided carbon/Kevlar hybrid fabric and influence on mechanical performance of its composites”, *Materials Science and Engineering A* v. 429, pp. 304–311, 2006.

- [47] KO, F. K., “Preform fiber architecture for ceramic-matrix composites”, *Ceramis Bulletin* v. 68: n.2, pp. 401, 1989.
- [48] BANERJEE S., SANKAR B. V., “Mechanical properties of hybrid composites using finite element method based micromechanics”, *Composites: Part B*, v. 58, pp.318–327, 2014.
- [49] TARAGHI I., FEREDDOON A., TAHERI-BEHROOZ F., “Low-velocity impact response of woven Kevlar/epoxy laminated composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes at ambient and low temperatures”, *Materials and Design* v.53, pp. 152–158, 2014.
- [50] SEGOVIA F. et al., “Cure effects on post-impact tensile characteristics of 2D epoxy composites”, *Journal of Materials Processing Technology*, v.143–144, pp.209–213, 2003.
- [51] ZENG X., BROWN L. P., ENDRUWEIT A., MATVEEV M., LONG A. C., “Geometrical modelling of 3D woven reinforcements for polymer composites: Prediction of fabric permeability and composite mechanical properties”, *Composites: Part A*, v. 56, pp. 150–160, 2014.
- [52] CHERIF C., KRZYWINSKI S., LIN H., SCHULZ C., HAASEMANN G., “New process chain for realisation of complex 2D/3D weft knitted fabrics for thermoplastic composite applications”, *Procedia Materials Science*, v.2, pp. 111–129, 2013.
- [53] ZHOU YI, CHEN X., WELLS G., “Influence of yarn gripping on the ballistic performance of woven fabrics from ultra-high molecular weight polyethylene fibre”, *Composites: Part B*, v. 62, pp 198–204, 2014.
- [54] HUANG T., LI T., XIN Y., LIU P., SU C., “Mechanical and tribological properties of hybrid fabric-modified polyetherimide composites”, *Wear* v. 306 pp. 64–72, 2013.
- [55] DONG CHENSONG, DAVIES IAN J., “Optimal design for the flexural behaviour of glass end carbon fiber reinforced polymer hybrid composites”, *Materials and Design* v. 37: 450–7, 2012.

[56] WISNOM, M. R., KHAN, B., HALLETT, S. R., “Size effects in unnotched tensile strength of unidirectional and quasi-isotropic carbon/epoxy laminates”, *Composite Structures* v. 84 pp. 21-28, 2008.

[57] SOUTIS, C., CURTIS, P. T., “A method for predicting the fracture toughness of CFRP laminates failing by fibre microbuckling”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* v. 31 pp. 733-740, 2000.

[58] BIENIAŚ J., OSTAPIUK M., SUROWSKA B., “Fractography and damage analysis of carbon/epoxy composites under static and dynamic loads at elevated temperatures”, *Acta Mechanica et Automatica* v.6: n^o.1, 2012.

[59] AKAWUT SIRIRUK, DAYAKAR PENUMADU, “Degradation in fatigue behavior of carbon fiber-vinyl ester based composites due to sea environment”, *Composites: Part B*, v. 61, pp 94–98, 2014.

[60] A. ZAFAR, F. BERTOCCO, J. SCHØDT-THOMSEN, J. C. RAUHE, “Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites”, *Composites Science and Technology*, v. 72, pp 658–666, 2012.