2
Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre materiais compostos, suas aplicações e alguns processos de envelhecimento.

2.1.
Materiais Compostos

2.1.1.
Histórico

Historicamente, o uso de material composto data dos anos bíblicos. Seu uso se destaca em construções da Idade Antiga, como a utilização de tijolos de argila reforçados com palha no antigo Egito [13]. O uso de argila reforçada com madeira e outras fibras naturais usados pelos egípcios, na antiguidade, são alguns exemplos de uso e formulação de compostos de conhecimento tradicional [14].

Na pré-história, consta o uso de misturas de argila com palha de trigo ou de arroz para produzir materiais com melhor maleabilidade e com menor desenvolvimento de fraturas [15]. Em 5000 a.C., o homem utilizou uma combinação de junco e piche, que serviu como adesivo na construção de botes [16].

A partir da década de 60, os materiais compostos de alto desempenho foram introduzidos na indústria aeroespacial. Seu crescente uso neste setor deve-se principalmente ao constante desafio que esta indústria possui na obtenção de componentes, que apresentem os maiores valores de resistência mecânica e rigidez e baixo peso. A substituição do alumínio por compostos poliméricos estruturais, por exemplo, permite uma redução de peso de 20% a 30%, além de 25% na redução do custo final [17].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

Porém, a grande expansão da aplicação dos materiais compostos no setor aeronáutico, automobilístico, materiais esportivos e indústria biomédica ocorreu no início dos anos 70 [18].

Durante os últimos 20 anos, um substancial desenvolvimento de compostos para aplicações estruturais foi observado. A principal motivação dessa grande evolução foi a possibilidade de se produzir compostos com valores altos de propriedades mecânicas e baixas densidades que, potencialmente, poderiam substituir materiais usualmente utilizados como o aço e a madeira. A combinação de polímeros de alto desempenho, com fibras cerâmicas ou poliméricas com alto módulo de elasticidade e com grande resistência mecânica, permitiu a produção de novos compostos, com um grupo de propriedades específicas superiores ao aço, alumínio e outros. Estes materiais compostos apresentam, em geral, altas razões módulo/peso e resistência/peso, quando comparado aos materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos. [18]

As propriedades mecânicas dos compostos são afetadas por duas fases: a fase estrutural ou o reforço, geralmente possui módulo de elasticidade alto e elevada resistência mecânica e é representada por um material fibroso; e a fase matricial, ou simplesmente matriz, que possui baixo módulo de elasticidade e, em geral, é capaz de admitir grande alongamento, sendo tipicamente constituída de um material polimérico, não quebradiço. É importante lembrar que tais propriedades dos compostos dependem também de muitos fatores, como adesão fibra-matriz, fração volumétrica de fibras, razão de aspecto das fibras e orientação [19, 20].

Em relação ao peso, materiais compostos revelam propriedades mecânicas que podem exceder consideravelmente às dos metais. A combinação de excelentes propriedades mecânicas e leveza estrutural os tornam materiais extremamente interessantes na aplicação em engenharia [21].

A orientação das fibras é um fator significante nas propriedades mecânicas dos compostos, uma vez que fibras apresentam alta resistência à tração ao longo do seu eixo [22].

Outro fator importante refere-se ao teor de vazios que podem se formar durante o processamento dos materiais compostos. Tais vazios podem ocorrer por duas causas: primeiramente, devido à incompleta molhabilidade de resina sobre as fibras, resultando em formação de bolhas de ar que podem ficar presas, devido

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

à alta viscosidade da resina; segundo, devido à presença de compostos voláteis que se formam no processo de cura das resinas termorrígidas [20]

Dentre as principais vantagens deste material, destacam-se a alta resistência e rigidez, longa vida à fadiga, baixa densidade e boa adaptabilidade às funções exigidas. Contribuições adicionais podem ser identificadas na resistência à corrosão e ao desgaste, e na estabilidade térmica e no isolamento térmico [22].

É importante lembrar também, que uma grande vantagem do material composto, quando comparado aos demais materiais, deve-se ao fato da possibilidade do mesmo ser feito *sob medida,* isto é, ter suas propriedades ajustadas para uma determinada a situação à qual será submetido.

2.1.2.
Conceito de Materiais Compostos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

Os materiais compostos são resultantes da combinação macroscópica entre dois ou mais materiais, de modo a formar um novo produto com características superiores a de seus constituintes originais. Estes materiais são produzidos através da mistura física de uma fase descontínua, que pode ser na forma de partículas, fibras ou mantas, com uma fase contínua, denominada de matriz [12,19,20].

Existe uma grande variedade de compostos reforçados com fibras, em consequência disso, torna-se difícil sua comparação com outros materiais. Porém, a análise de suas propriedades de rigidez, resistência, densidade e alongamento antes da ruptura, mostradas nas figuras 2.1, 2.2 e 2.3, fornece uma noção de seu comportamento, quando comparado com outros materiais.

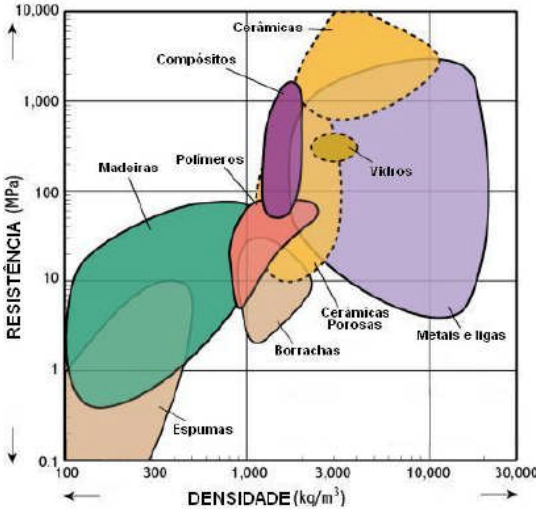

Figura 2.1 - Relação entre densidade e resistência [24]

Com base na figura 2.1, observa-se que os compostos podem ser tão ou mais resistentes que o vidro e até mesmo alguns metais, ligas e materiais cerâmicos, porém com uma densidade inferior.

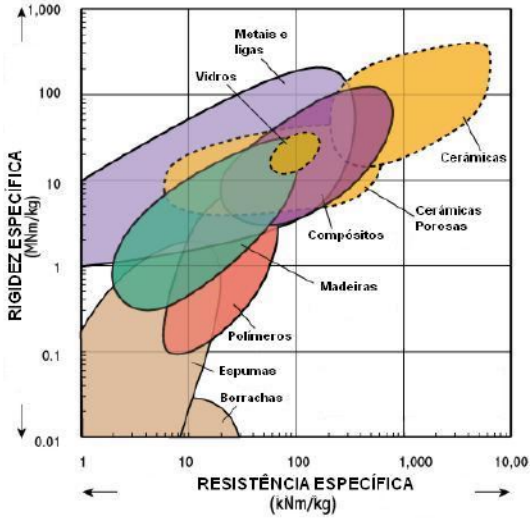

Figura 2.2 - Relação entre rigidez e resistência específica [24].

Na figura 2.2, percebe-se que os materiais compostos alcançam resistência e rigidez equivalentes às da madeira e dos metais.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

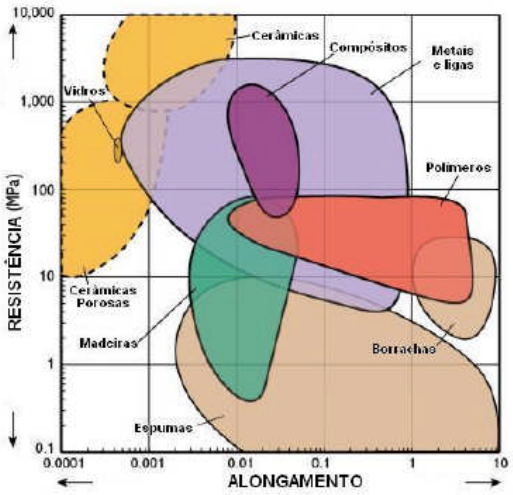

Figura 2.3 - Relação entre resistência e alongamento [24].

Outra relação é a resistência mecânica e alongamento, como mostrada na figura 2.3. Os materiais compostos alongam-se menos que a maioria dos polímeros, apresentando um alongamento semelhante ao da madeira.

A figura 2.4 apresenta uma classificação simples dos principais tipos de materiais compostos:

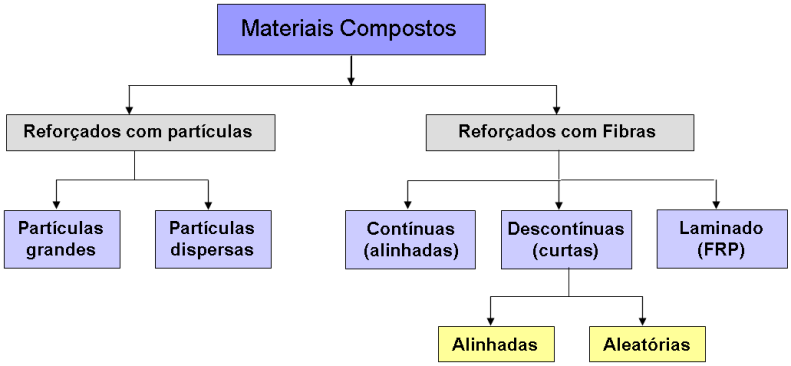

Figura 2.4 - Classificação dos tipos de compostos

A figura 2.5 representa esquematicamente alguns exemplos de compostos reforçados com partículas ou fibras:

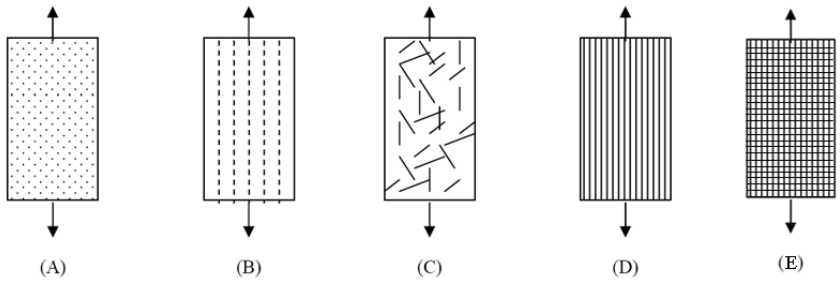

Figura 2.5 - Exemplos de compostos reforçados: (A) por partículas aleatórias; (B) por fibras descontínuas unidirecionais; (C) por fibras descontínuas aleatórias; (D) por fibras contínuas unidirecionais; (E) por fibras continuas perpendicular. [25]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

O material analisado neste trabalho assemelha-se ao exemplo E, apresentando fibras bidirecionais em ângulo de 90°. A princípio, todos os exemplos mostrados na figura 2.5 podem ser caracterizados como FRP (Fibras Reforçadas com Polímeros), um tipo de material que tem-se mostrado bastante eficiente e econômico no desenvolvimento de reparos.

2.1.3.
FRP (Fibras Reforçadas com Polímeros)

Os materiais FRP são tipicamente organizados em uma estrutura laminar, formada por camadas, onde cada camada contém um arranjo de fibras envolvido por uma matriz polimérica. A laminação é feita através da aplicação de um adesivo entre camadas, sendo este um fator determinante na qualidade final do material.

Este tipo de reforço tem apresentado grande utilização, como reforço em estruturas de concreto, madeiras, tubulações com perda de espessura, etc.

Figura 2.6. - Exemplos de aplicação de FRP: o primeiro refere-se a reforço estrutural em vigas de concreto e o segundo, aplicação de reparo em dutos.

Devido à grande variedade de materiais poliméricos e fibras existentes, os FRPs podem apresentar as mais diversas combinações. Sua aplicação, em geral, é definida a partir da viabilidade financeira versus criticidade e/ou risco da estrutura. Uma das combinações mais usuais é composta de fibra de vidro e resina epóxi, sendo as fibras distribuídas de maneira ordenada. Com grande aplicação também, principalmente em estruturas de uso aeronáutico, estão as fibras de carbono e as fibras sintéticas à base de aramida (mais conhecidas como kevlar), por apresentarem alta resistência e um baixo peso específico, porém um elevado custo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

Neste trabalho, o material FRP utilizado é composto de fibra de vidro, distribuída de maneira uniforme tanto na direção transversal como longitudinal, e resina epóxi. No Apêndice A, tem-se alguns processos de fabricação do FRP, bem como o processo de autoclave em embalagem a vácuo utilizado na fabricação do material foco desta tese.

2.1.3.1
Matriz Polimérica

O papel da matriz é manter a orientação das fibras e seu espaçamento, transmitir as forças de cisalhamento entre as camadas das fibras (para que o composto resista a dobras e torções), e protegê-las do ambiente exterior [21]. Caso ocorra, por exemplo, a ruptura de algumas fibras, as tensões continuam sendo transferidas entre as fibras rompidas devido às propriedades da matriz e das fibras vizinhas não rompidas.

Na figura 2.7, estão representadas as propriedades mecânicas das resinas mais utilizadas, onde se percebe que as resinas epóxi e vinil éster competem praticamente nos mesmos patamares, com uma vantagem não muito grande sobre a resina poliéster. A resina poliéster é a menos competitiva, no que diz respeito à resistência a tração e rigidez, porém, em geral, apresenta menor custo. As resinas epóxi são mais utilizadas em aplicações aeroespaciais, por possuírem melhores propriedades mecânicas e melhor resistência à umidade. Em aplicações de altas temperaturas, são empregadas as resinas poli-imidas, devido ao seu alto limite superior de temperatura, para utilização em regime contínuo de aproximadamente 230ºC [26]. Na figura 2.7, retirado de [27], tem-se uma comparação entre as resinas e na tabela 2.1,[28] as principais vantagens e desvantagens:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

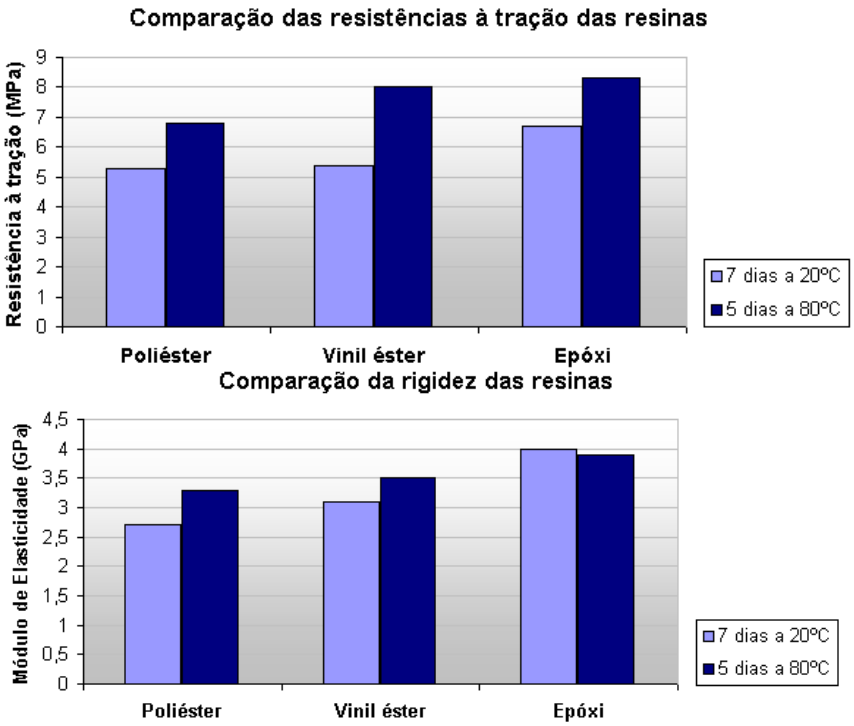

Figura 2.7 – Propriedades mecânicas: Resinas Poliéster, Vinil éster e epóxi. [27]

Poliéster	
Vantagens	**Desvantagens**
- Fácil de usar - Baixo Custo	- Propriedades mecâmicas moderadas - Alta contração durante a cura - Temperaturas de trabalho limitadas - Apresenta compatibilidade apenas com fibras de vidro
Vinil Ester	
Vantagens	**Desvantagens**
- Alta resistência química - Propriedades mecânicas superiores as da resina poliéster - Boa adesão a fibras de vidro	- Geralmente é requerida pós-cura para que altos valores de propriedades sejam alcançados - Alta concentração de estireno - Custo superior ao da resina poliéster - Alta contração durante a cura - Fraca adesão a fibra de carbono e kevlar
Epóxi	
Vantagens	**Desvantagens**
- Altas propriedades térmicas e mecânicas - Alta resistência a água - Disponibilidade de trabalho por tempos mais longos - Baixa contração durante a cura - Boa adesão	- Custo superior ao da resina vinil éster - Mistura crítica

Tabela 2.1 – Comparação das resinas Poliéster, Vinil Ester e Epóxi [28]

Neste trabalho, foi utilizado um material com matriz epóxi, sendo esta o principal foco da análise de envelhecimento, uma vez que uma de suas funções é a proteção contra o ambiente externo e, consequentemente, o primeiro ponto de contato com qualquer ambiente danoso. Tais resinas são utilizadas em diversas áreas da engenharia, incluindo grandes peças, circuitos e outras partes elétricas,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

estruturas com fibra de carbono e de vidro, pisos, camadas de proteção superficial e adesivo.

Segue, abaixo, maior detalhamento de suas características e propriedades:

a) Estrutura química:

A resina epóxi possui uma estrutura química formada pela combinação de monômeros* que se unem formando longas cadeias denominadas de polímeros*, conforme mostrado na figura 2.8:

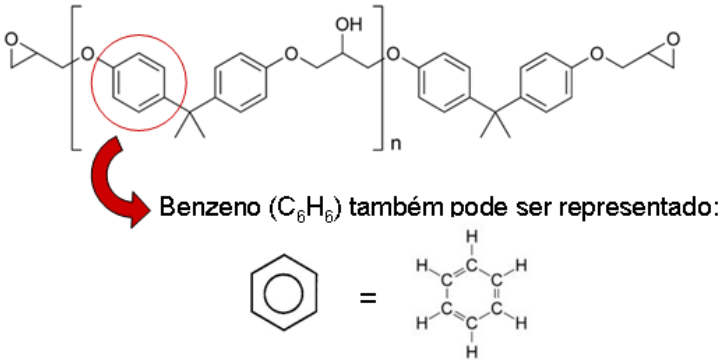

Figura 2.8 - Estrutura química de um polímero epóxi.

Os monômeros se unem, formando cadeias poliméricas, por grandes forças atrativas entre as moléculas, ao contrário das forças que unem as cadeias moleculares. Tal união ocorre através de uma reação de polimerização*, que é a síntese de um polímero ou conjunto das reações que provocam a união de pequenas moléculas, por ligação covalente, para formação das muitas cadeias macromoleculares, que compõem um material polimérico [26].

b) Mecanismos moleculares:

Quando sujeito a tensões aplicadas, os polímeros podem se deformar, devido à movimentação dos átomos para novas posições, facilitadas pelo comprimento e angulação das ligações químicas. Tal mobilidade é influenciada por uma variedade de fatores físicos e químicos, como a arquitetura molecular,

* 2 – Monômero; 3 – Polímeros- - Vide Apêmdice E - Glossário

∗ 4 – Polimerização – Vide Apêndice E - Glossário

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

temperatura ou presença de fluidos absorvidos, que podem dilatar o polímero. Essas mudanças, provocadas pela temperatura, podem ser descritas ou representadas através de uma taxa de deformação que está diretamente relacionada com a temperatura de transição vítrea Tg (o índice g origina-se do inglês glass, que significa vidro).

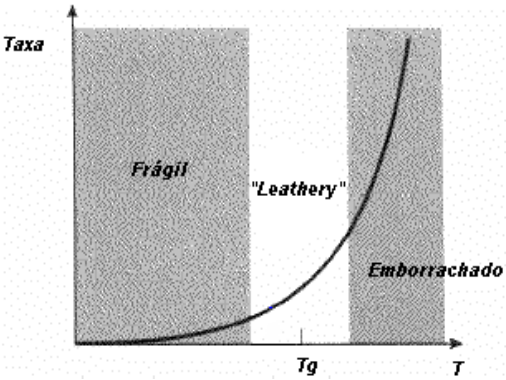

Figura 2.9 - Taxa de deformação x variação de temperatura [29]

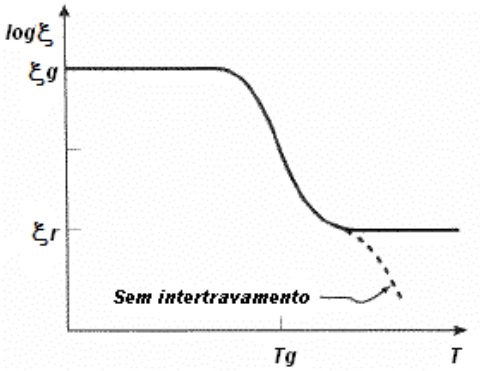

Figura 2.10 - Módulo de Elasticidade ξ x Temperatura. [29]

Para temperaturas menores que Tg, o processo de "destravamento" das cadeias moleculares está essencialmente congelado. A resina epóxi reage de maneira vítrea, com um alto módulo de elasticidade, denominado "módulo vítreo" ξg (o índice g origina-se do inglês glass, que significa vidro). Nesta situação, suas moléculas respondem somente por meio da deformação das ligações, sendo incapaz de se deformarem, além de um percentual, sem antes fraturar de maneira frágil.

Em uma região próxima a Tg, a resina epóxi trabalha de maneira dual, estado vítreo e emborrachado, denominada de "leathery" ou mais tecnicamente, viscoelástica. Por sua vez, para temperaturas muito acima de Tg, a mesma age de maneira emborrachada e sua rigidez cai drasticamente para um valor chamado de "módulo emborrachado" ξ r (o índice r origina-se do inglês rubber, que significa borracha).

Desta forma, Tg é um importante parâmetro para prever a resposta a ações termomecânicas.

Os módulos vítreo e emborrachado não dependem fortemente do tempo, mas, na região de transição próxima a Tg , os efeitos do tempo podem ser

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

importantes. As figuras 2.9 e 2.10 apresentam um panorama do comportamento da resina epóxi em função de Tg. [29]

c) Classificação dos polímeros:

As resinas epóxicas são classificadas como termorrígidas*. Sua estrutura é formada por ligações covalentes* entre as cadeias, cuja energia necessária para o rompimento das mesmas é muito alta. Por este motivo, acabam sendo "queimadas", antes de se transformarem em materiais moldáveis, impedindo assim que possam ser reciclados.

Alguns polímeros ao serem aquecidos, propiciam a formação de ligações cruzadas* entre as cadeias lineares, criando uma estrutura tridimensional estável que impede um novo deslocamento de suas moléculas. Desta forma, caso haja um aquecimento e/ou aplicação de pressão, devido a esta estabilidade tridimensional, somente haverá o rompimento da cadeia, resultando na degradação de suas propriedades. A resina epóxi também apresenta ligações cruzadas, entretanto, não necessita de aquecimento externo para ser produzida. Esta é normalmente moldada com componentes líquidos que podem reagir com alguns produtos químicos à temperatura ambiente, tornando-se mais rígidos.

d) Características gerais:

- **Peso Molecular*:**

É uma medida que relaciona diretamente processabilidade versus tamanho da cadeia polimérica. Em geral, a medida que o peso molecular aumenta, sua resistência mecânica e seu módulo também aumentam. O aumento do peso molecular acarreta no aumento das interações intermoleculares, gerando um estrutura mais densa e consequentemente com maiores restrição de movimentação. Assim, a restrição a esta movimentação, contribui para o aumento

* 5 – Termorrígidas; 6 –Ligações Covalentes – Vide Apêndice E - Glossário

* 7 – Ligações Cruzadas; 8 – Peso Molecular; 9 – Polímero Amorfo – Vide Apêndice E - Glossário

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

do módulo e da resistência mecânica, aproximando-se de um valor constante à medida que a massa molar atinge um valor critico.

Quanto maior o peso molecular do polímero, mais difícil é a sua moldagem com aplicação de pressão e calor. O limite prático para permitir uma processabilidade razoável é dado pelo peso molecular de $2x10^5$ g/mol. A resina epóxi apresenta um peso médio de $7x10^2$g/mol. [30]

- **Estrutura dos Polímeros:**

A resina epóxi é um polímero amorfo*, ou seja, possui uma disposição desordenada de suas moléculas, com formato irregular e sem ordem estrutural em suas cadeias. Sua estrutura molecular apresentam fortes interações intermoleculares, presença de ligações covalentes e ligações cruzadas, sendo esta última, responsável por fornecer propriedades similares ao de um estrutura cristalina, no que diz respeito a estabilidade da estrutura.[30]

- **Propriedades Mecânicas:**

As propriedades mecânicas podem ser descritas, por meio do diagrama tensão-deformação, equivalente ao dos metais, conforme mostrado na figura 2.11:

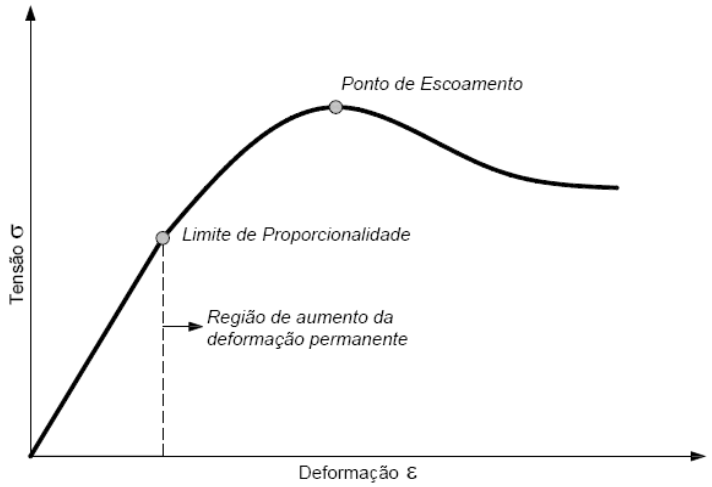

Figura 2.11 - Diagrama típico dos materiais poliméricos [25].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

Para pequenas deformações, há uma fase elástica, em que a relação entre tensão e deformação é proporcional. A partir do limite de proporcionalidade, o material se comporta de maneira não-linear.

Uma propriedade intrínseca aos materiais poliméricos é o seu caráter viscoelástico, ou seja, suas propriedades mecânicas agregam as características dos líquidos viscosos e dos sólidos elásticos. Essa natureza explica o seu comportamento complexo, dependente do tempo, da temperatura e da taxa de deformação.

A figura 2.12 ilustra um diagrama da deformação ao longo do tempo, para espécimes viscoelásticos quando sujeitos a uma tensão constante, ao longo do tempo. As tensões são aplicadas no tempo t = 0, para corpos de prova, sem perturbação, e mantidas constantes para um tempo de duração t_1. [25]

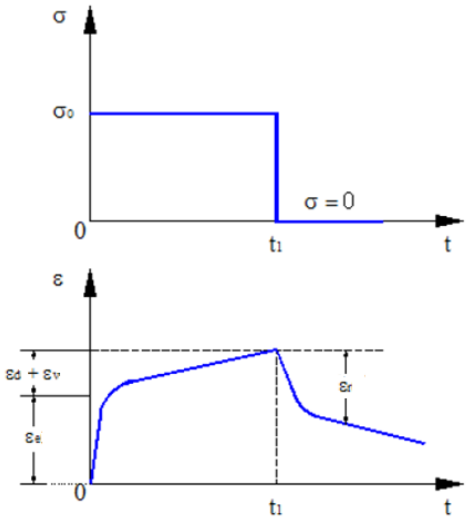

Figura 2.12 - Deformação de um material viscoelástico submetido a uma tensão constante durante o tempo t_1. [25]

Na ilustração acima, pode-se perceber um aumento nas deformações relativamente rápido para valores imediatamente, após a aplicação da carga. Com o aumento de t, a inclinação da tangente à curva diminui e, para $t \rightarrow \infty$, aproxima-se de zero ou de um valor finito, mantida uma tensão constante.

Entretanto, com a remoção da carga em t_1, o corpo de prova viscoelástico recupera rapidamente a sua deformação elástica; no entanto, a parte retardada (ε_r) da resposta necessita de mais tempo para se recuperar

Num estado de tensão constante, a deformação por fluência de um material viscoelástico pode ser dividida em três componentes [25]:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

a) Deformação elástica instantânea ε_e: Num material polimérico, por exemplo, essa parcela é atribuída às deformações das ligações moleculares, incluindo a deformação das ligações fracas de Van de Waals* entre as cadeias moleculares. Essa deformação é reversível e desaparece com a remoção das tensões.

b) Deformação elástica retardada ε_d: A taxa de crescimento dessa parcela diminui rapidamente com o tempo. Porém, depois da remoção da carga, requer um tempo para uma completa recuperação ("fluência primária" ou "efeito elástico posterior"). Num material polimérico, a deformação elástica retardada é geralmente atribuída à deformação da cadeia polimérica.

c) Fluidez viscosa ε_v: Esse é um componente da deformação irreversível que pode ou não aumentar linearmente com a aplicação das tensões, característico do escorregamento intermolecular. É, geralmente, referido como uma "fluência secundária" ou "deformação irreversível".

No descarregamento do corpo de prova viscoelástico em t_1, a resposta elástica instantânea recupera-se rapidamente, e a resposta elástica retardada recupera-se gradualmente, mas a fluidez viscosa permanece [25].

Um dos critérios de projeto mais importante é a rigidez estrutural, normalmente avaliada por meio do seu módulo de elasticidade. A literatura usualmente considera, como sendo o módulo de elasticidade, a inclinação da reta tangente à curva tensão – deformação. Porém, para os polímeros, esse valor não deve ser tomado como constante para todos os casos, uma vez que tais materiais apresentam um comportamento variável, quando submetido a condições diversas, por exemplo, para diferentes temperaturas e taxas de deformação. Na figura 2.13, o módulo de elasticidade tangente é obtido, a partir do ponto A, definido como limite de proporcionalidade do material.

* Ligações de Van de Waals – Vide Apêndice E - Glossário

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

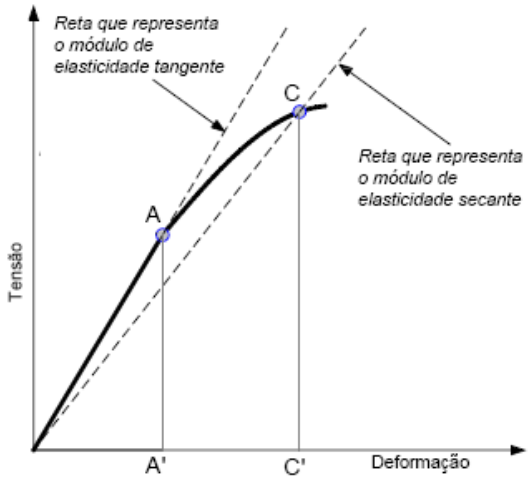

Figura 2.13 - Módulos de elasticidade tangente e secante. [25]

Em alguns casos, o módulo tangente é algo difícil de se obter precisamente. Pode-se, então, adotar o conceito de módulo secante, representado por uma deformação de 2% (ponto C'). O valor do módulo de elasticidade secante é determinado, a partir do ponto C na curva, correspondente à deformação adotada, como ilustrado na figura 2.13.

Além da resistência à ruptura, as deformações aceitáveis são um dos fatores limitantes no dimensionamento de elementos estruturais. Deseja-se, na maioria dos casos, que o material possua altos valores, tanto para a resistência como para o módulo de elasticidade. No entanto, no caso dos polímeros, quando estes possuem um módulo de elasticidade elevado, apresentam consequentemente uma baixa ductilidade, uma reduzida capacidade de se deformarem antes da ruptura.

Assim como para os metais, o mecanismo de fadiga nos polímeros também pode ser considerado. O carregamento cíclico pode provocar a degradação do material, fazendo-o chegar à ruptura com cargas inferiores à de um carregamento considerado estático. O mecanismo de fluência pode também levar o material à ruptura, como consequência das deformações excessivas, temperatura de expansão e nível de tensão aplicada. Esse fenômeno é conhecido como fadiga estática [25].

Os fenômenos de fluência e da relaxação das tensões podem também serem verificados nos polímeros, em virtude de sua natureza viscoelástica. A fluência é a denominação dada ao aumento das deformações para um nível de tensão constante. O comportamento restaurador dos plásticos, quando

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

descarregado, tem sua explicação, a partir do mesmo princípio da fluência. Já a relaxação, ou seja, mantida uma deformação ao longo do tempo, as tensões necessárias para mantê-la reduzem-se ao longo do tempo [25].

Conforme ilustrado na figura 2.14, ao aplicar-se uma carga, ocorre uma primeira deformação instantânea, que representa a parcela elástica (intervalo O–A). Com a manutenção das tensões ocorre o fenômeno da fluência, aumentando as deformações, representado à parcela viscoelástica (intervalo A–B). A restauração das deformações, quando se descarrega o material, ocorre de maneira similar. Tem-se inicialmente uma parcela de restauração elástica (intervalo B–C) e, ao longo do tempo, a restauração viscoelástica (intervalo C–D).

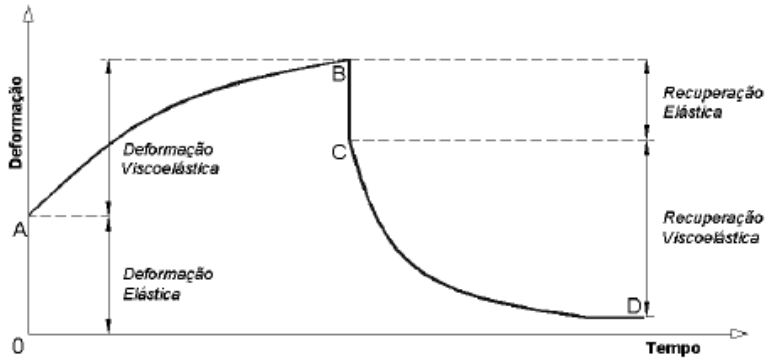

Figura 2.14 - Fluência e recuperação de um material polimérico [25].

Assim, as propriedades mecânicas citadas anteriormente podem variar em função de vários fatores, tanto externos como intrínsecos ao material. A tabela 2.2 resume algumas causas e efeitos no comportamento da rigidez e ductilidade.

CAUSA	EFEITO	
	Rigidez	Dutilidade
Redução de temperatura	Aumenta	Diminui
Incorporação de material emborrachado	Diminui	Aumenta
Incorporação de fibra de vidro	Aumenta	Diminui
Incorporação de material particulado	Aumenta	Diminui

Tabela 2.2 - Relações entre a rigidez e a ductilidade. [25] – Adaptado.

- **Propriedades Termomecânicas:**

As propriedades térmicas dos polímeros são tão importantes quanto as suas propriedades mecânicas. Ao contrário dos metais, os polímeros são

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

extremamente sensíveis a mudanças de temperatura, conforme percebe-se na figura 2.15 abaixo:

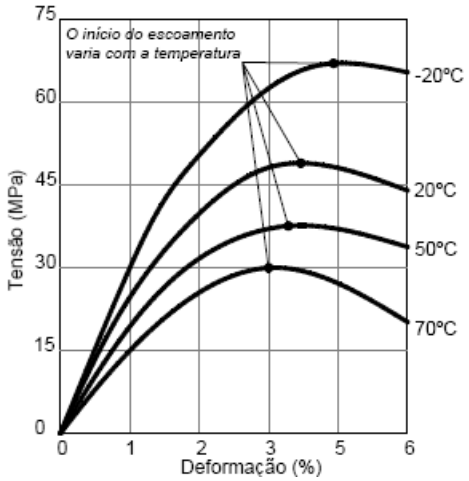

Figura 2.15. Efeito da temperatura nos plásticos. [25]

Entretanto, tratando-se de um material termorrígido, a resina epóxi possui ligações fortes entre as cadeias poliméricas, o que dificulta essa sensibilidade a mudanças de temperatura.

Os polímeros, de maneira geral, são maus condutores térmicos. Para efeito de comparação, os metais são de 300 a 2500 vezes melhores condutores que os polímeros. Por esse motivo, diversos sistemas de isolamento térmico utilizam o material polimérico, principalmente na forma de espumas.

- **Propriedades Elétricas:**

Assim como são bons isolantes térmicos, os plásticos também são excelentes isolantes elétricos, daí seu uso extensivo em produtos elétricos. Para que haja fluxo de corrente elétrica, deve haver troca de elétrons. Como, de maneira geral, apresentam uma baixa densidade de elétrons livres, são bons isolantes, tanto térmicos como elétricos [25].

- **Propriedades Óticas:**

Muitos polímeros possuem transparência e são utilizados em aplicações óticas, em substituição ao vidro. O acrílico, o estireno, o PVC, o policarbonato, o

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

ABS, as resinas epóxicas, dentre outros, são plásticos que podem ser transparentes e são utilizados para esse fim.

2.1.3.2.
Componente Estrutural

O componente estrutural pode ser um material orgânico ou inorgânico (metálico ou cerâmico), de forma regular ou irregular, fibras (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 monocristalino [17]. O seu papel é suportar as cargas e impedir que as deformações ultrapassem limites aceitáveis, uma vez que possuem maior resistência e rigidez que a matriz. Assim, o papel principal das fibras é fornecer resistência e rigidez ao composto.

As fibras apresentam-se sob a forma de filamentos de pequeno diâmetro, têm módulo de elasticidade e resistência à tração elevados, baixa densidade, e apresentam comportamento frágil.

As fibras contínuas mais comuns nos FRP para aplicações na engenharia são de vidro (G), de aramida (A) e de carbono (C), sendo os respectivos compostos denominados na língua Inglesa por GFRP (Glass Fiber Reinforced Polymers - Polímeros Reforçados com Fibras de Vidro), AFRP (Aramid Fiber Reinforced Polymers - Polímeros Reforçados com Fibras de Aramida) e CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymers - Polímeros Reforçados com Fibras de Carbono). Dentre estes três tipos de fibras, as de carbono são as que apresentam melhores propriedades mecânicas, maior resistência à ação de agentes químicos, são imunes à corrosão e não absorvem água. As fibras de vidro são as de menor custo, têm maior peso específico, apresentam grande sensibilidade a meios alcalinos e têm menor resistência a ações de fadiga. As fibras de aramida apresentam dificuldades de moldagem, baixa resistência à compressão, são sensíveis à fluência, à ação dos raios ultravioletas e às temperaturas elevadas. (ACI Committee 440, 2002).

A escolha da fibra a ser empregada em determinada situação depende do tipo de estrutura, grau de solicitação e condições ambientais.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

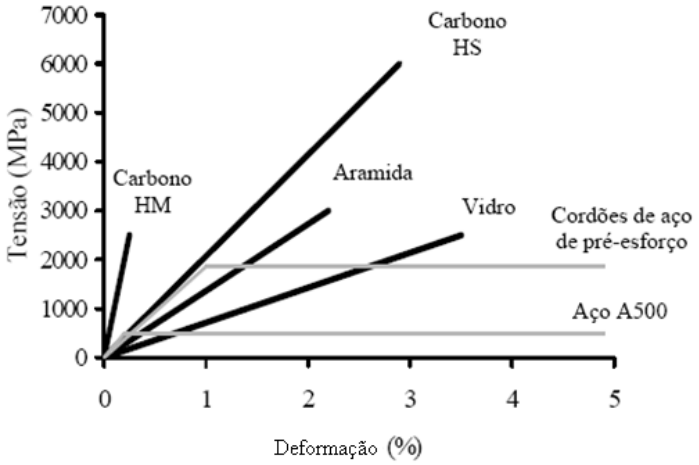

Figura 2.16 - Diagrama tensão versus extensão, de distintos tipos de fibras, do aço convencional (A500) e de cordões de aço de pré-esforço. [20]

Na Figura 2.16, apresentam-se diagramas tensão versus deformação, representativos do comportamento à tração uniaxial de alguns materiais. Em resumo, segue, na tabela 2.3, um quadro comparativo das diversas características que a fibras mencionadas apresentam:

Considerações	Fibra de Carbono	Fibra de Vidro	Fibra de Aramida
Alcalinidade / Exposição à meios ácidos	Alta resistência	Não tolera	Não tolera
Expansão térmica	Próximo de zero, pode causar altas tensões de aderência	Similar ao concreto	Próximo de zero, pode causar altas tensões de aderência
Condutividade elétrica	Alta	Excelente isolante	Excelente isolante
Tolerância ao impacto	Baixa	Alta	Alta
Fluência e fadiga	Alta resistência	Baixa resistência	Baixa resistência

Tabela 2.3 - Comparativo entre as características dos diversos tipos de fibra. [31].

Na Tabela 2.4, apresentam-se valores “típicos” de propriedades do aço, das fibras de carbono, vidro e aramida. Verifica-se que a densidade das fibras é bastante inferior à do aço, enquanto a resistência é significativamente superior.

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Densidade (kg/m^3)
Fibras de Vidro (E)	69 - 72	1860 - 2680	1200 – 2100
Fibras de Carbono	200 - 800	1380 - 6200	1500 – 1600
Fibras de Aramida	69 - 124	3440 - 4140	1200 – 1500
Aço SAE1020	170	210 - 380	7800

Tabela 2.4 - Propriedades típicas de algumas fibras e do aço.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

a) Fibras de Vidro:

As fibras de vidro constituem um dos principais materiais de reforço para matrizes poliméricas, devido a seu baixo custo, boa resistência química e possibilidade de aumento de resistência mecânica, através da manipulação dos seus constituintes. As mesmas podem ser utilizadas na forma contínua e descontínua, tendo esta uma menor eficiência de reforço, quando comparada com a primeira. Entretanto, os compostos reforçados com fibras descontínuas estão se tornando cada vez mais importantes no mercado comercial, devido à facilidade de moldagem.

- Características gerais:

As fibras de vidro se dividem em três categorias: E (electrical), C (chemical) e S (high tensile strength), cujas principais características e formas podem ser encontradas na tabelas 2.5 e 2.6.

Fibra de Vidro	Características
E glass	Alta resistência e alto módulo de elasticidade Boa condutividade elétrica
C glass	Alta resistência a corrosão Baixa propriedade de resistência
S glass	Alto módulo de elasticidade Resistência a altas temperaturas

Tabela 2.5 - Características da fibra de vidro [19].

Fibra de Vidro	Características
Fios Têxteis	Formado por duas ou mais fibras simples, torcidas em sentidos inverso, para formarem um único fio e bobinadas em um suporte cônico.
Mantas de fios contínuos	Fabricadas com fios contínuos, dispostos de forma aleatória, em múltiplas camadas e unidas por um ligante. São compatíveis com as resinas poliéster, estervinílica e epóxi.
Mantas de fios picados	Fabricadas com fios picados, unidos por um ligante solúvel em estireno, conferindo uma excelente compatibilidade com resinas poliéster e epóxi.
Roving	Produzido, a partir de fios de vidro indicados para aplicação por projeção simultânea.
Roving direto	Produzido por fios de vidro, destinados à fabricação de produtos, nos processos de moldagem por enrolamento.
Tecido Unidirecional (TRB)	Produzidos, a partir de mechas contínuas de fios de vidro, com agentes de acoplamento, compatíveis com resinas poliéster e epóxi. É utilizado na moldagem de peças em plástico reforçado e recomendado para laminação manual.

Tabela 2.6 - Tipos de fibras de vidro para reforço.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

A fibra utilizada neste trabalho foi a Tipo E. Esta, além de não absorver água, não sofre dilatação, não alonga e não sofre desintegração na presença de ambientes úmidos. A mesma é inerte e resistente a material orgânico, e a alguns ácidos, com exceção do ácido fosfórico (H3PO4) e ácido fluorídrico (HF). Essas fibras também apresentam grande resistência a solventes, óleos e combustíveis. Outras propriedades como baixa densidade e baixo coeficiente de expansão e condutividade térmica garantem aos materiais compósitos feitos com essas fibras maior estabilidade dimensional e baixa densidade [32]. A Tabela 2.7 mostra a composição química da fibra de vidro tipo E.

Compostos	Faixa (%)
SiO_2	52 - 56
$Al2O_3$	12 - 16
CaO	16 - 25
MgO	0 - 6
B_2O_3	8 - 13
Na_2O e K_2O	0 - 3
TiO_2	0 - 0,4
Fe_2O_3	0,05 - 0,4
F_2	0 - 0,5

Tabela 2.7 – Composição da fibra tipo E.

A figura 2.17 abaixo apresenta alguns exemplos de produtos comerciais feitos à base de fibra de vidro:

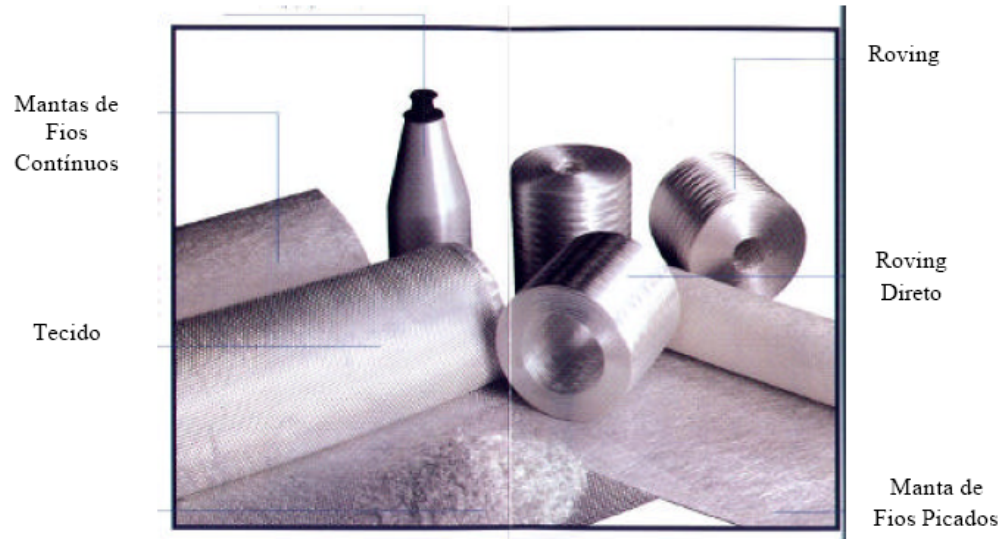

Figura 2.17 - Produtos em fibra de vidro.

Dentre os produtos derivados da fibra de vidro, os tecidos de fibras unidirecionais são os mais recomendados para reforço e recuperação de elementos estruturais, sendo os bidirecionais, formados pela superposição de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

fibras unidirecionais, unidas por uma costura, os que apresentam melhores condições de manuseio, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas.

O vidro é um material amorfo, porque não apresenta periodicidade atômica, cujas unidades básicas são compostas por óxidos (SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, As_2O_3), sendo o dióxido de silício (SiO_2) a unidade mais usada para formação das estruturas vítreas. A estrutura típica do vidro pode ser vista na figura 2.18.:

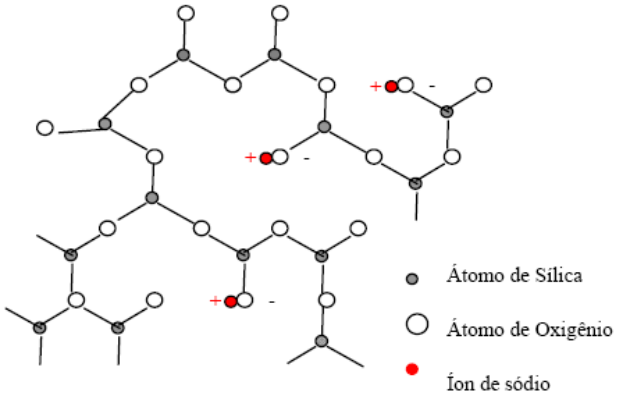

Figura 2.18 - Figura esquemática da estrutura do vidro. [33]

A maior resistência das fibras de vidro, em relação ao vidro comum, ocorre pelo fato de as mesmas possuírem um menor número de defeitos submicroscópicos. Tais defeitos enfraquecem o material, e são provenientes do processo e condições de fabricação, e diretamente proporcionais às dimensões das peças produzidas [33]. Vide Apêndice B – Processo de fabricação da fibra de vidro.

2.1.3.3. Adesivo

É a substância capaz de unir materiais através do contato entre suas superfícies. Trata-se de uma capacidade intrínseca da substância, mas que depende do contexto em que a mesma é utilizada. Neste trabalho, foi utilizado um adesivo epóxi, permitindo uma melhor compatibilidade/adesão já que a matriz utilizada também foi de base epóxi.

Adesão é a atração entre uma superfície sólida e uma segunda fase. Pode-se dizer, também, que adesão é a força atrativa entre moléculas diferentes, ao contrário de coesão que é atração entre moléculas de uma mesma substância. [33]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

As forças de adesão têm sua origem nas ligações químicas primárias (interatômicas) e nas ligações atrativas secundárias (intermoleculares). As primeiras são produzidas por forças essencialmente eletrônicas, podendo ser ligações metálicas, eletrovalentes, covalentes e coordenadas covalentes. Já as segundas são de natureza eletrostática ou magnética, associando as moléculas de maneira relativamente forte, porém não suficientemente forte para formar uma nova individualidade química. [34]

A adesão é atribuída a várias e diferentes forças, como as forças moleculares e as forças de Van der Waals. Estas se produzem, quando as moléculas estão bem próximas umas das outras. Por esta razão, aplica-se pressão sobre as superfícies das camadas a serem unidas, tanto na colagem a frio como a quente.

Três são os principais mecanismos de adesão [35]:

- Adesão Mecânica: ocorre entre superfícies porosas. Baseia-se no entrelaçamento da cola endurecida na junta de colagem e os poros aderentes. A colagem fica, então, dependente da estrutura superficial do substrato, da pressão, da viscosidade, etc.
- Adesão Especifica: ocorre entre superfícies lisas, onde as forças básicas entre as macromoléculas existem devido a ligações químicas secundárias.
- Adesão Química: ocorre devido a ligações primárias, de natureza essencialmente eletrônica.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

2.2. Envelhecimento

Diversos estudos, sob diversos pontos de análises, vêm sendo realizados na área de envelhecimento de materiais compostos, principalmente por se tratar de um material relativamente novo, cujo comportamento ainda não é completamente conhecido. Apresentaremos aqui uma revisão bibliográfica com diversos trabalhos realizados na área, bem como um panorama relacionado a envelhecimento e seus mecanismos para provocar e/ou acelerar sua ocorrência. Entretanto, é importante salientar que envelhecimento trata-se principalmente de uma avaliação qualitativa, que pode ser vista sob diferentes aspectos para diferentes aplicações.

2.2.1.
Revisão Bibliográfica

Segue abaixo uma revisão bibliográfica com diversos trabalhos realizados na área de envelhecimento:

- **DETERIORAÇÃO DE MATERIAIS, POR EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO SOLAR ULTRAVIOLETA (R-UV): [36]**

Esta pesquisa foi realizada com objetivo de comparar os níveis de R-UV obtidas pelo modelo computacional UVGAME (Ultraviolet Global Atmosferic Model) com as informações de radiação limite para os materiais poliméricos encontradas na literatura. Através desta comparação, pretendia-se avaliar a vida útil destes materiais, amplamente utilizados na construção civil, em diversas regiões do país.

O estudo mostrou que a posição geográfica tem influência marcante sobre a sazonalidade dos níveis de R-UV. Existe uma significativa relação dos fluxos UV com os polímeros, por exemplo, o poliestireno tem vida útil 30% maior nos meses de menor incidência de radiação solar (jun/jul/ago) do que nos meses de verão. Também foi possível observar que, nos meses de inverno, o poliestireno pode se degradar, em média, 52% a mais em cidades de maior latitude, como Porto Alegre, comparada a cidades de menor latitude, como Manaus.

Com relação à análise de degradação dos materiais compostos, utilizou-se somente o valor da irradiância solar diária na superfície. Os fluxos radiantes em diferentes regiões do país foram comparados com resultados da literatura de ensaios de tração em polímeros envelhecidos artificialmente. Para estes ensaios foi utilizada uma câmara de intemperismo. Desta forma, a partir da lâmpada utilizada e do tempo de exposição a esta para que o polímero degradasse, foi possível saber a potência necessária para degradar o polímero. Em seguida, comparou-se a potência solar natural e estimou-se a vida útil em diferentes cidades.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

- **ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE POLIISOPRENOS NATURAIS (BORRACHAS NATURAIS) EM RADIAÇÕES ESPECÍFICAS ULTRAVIOLETA (UV) [37]:**

Filmes de poliisoprenos (PI) naturais e sintéticos foram expostos à luz ultravioleta (UV) e analisados por espectroscopia de absorção UV, antes e após exposição à radiação. Tais filmes foram irradiados separadamente por fontes de luz com comprimentos de ondas iguais a 253nm e 300nm (Radiação UVA e UVB). Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que o efeito da radiação UV, na foto-oxidação de poliisoprenos depende do comprimento de onda da fonte de luz utilizada, do tipo de isômero e das condições das borrachas naturais e sintéticas. A irradiação em 253 nm provocou reações que impediam a completa oxidação do filme polimérico. Para irradiação em 300nm, as reações de cisão da cadeia ocorreram preferencialmente, levando à completa oxidação do filme polimérico.

- **INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NATURAL E ARTIFICIAL NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PLASTISOL COM PÓ DE PNEU – [38]**

Amostras de Plastisol com e sem pó de pneu foram submetidas a ensaios de intemperismo natural e artificial. O ensaio natural foi realizado na Estação de Envelhecimento Natural, São Paulo, onde os corpos de prova foram posicionados para o norte em um ângulo de 45° com a horizontal, no período de 14 de maio de 2001 a 14 de novembro de 2001, sendo retirados para análise mecânica, após 3 e 6 meses (2160 e 4320 horas) de exposição. No ensaio artificial, os corpos de prova foram expostos a uma lâmpada de arco-xenônio 6500W, com 340 nm de comprimento de onda, e temperatura no corpo negro de 63 ± 3°C em ciclos de 102 minutos de luz, com aspersão de água durante 1200 e 2500 horas. Como resultado final, pode-se observar que os valores de tensão de ruptura e alongamento foram menores para as amostras envelhecidas. Assim, houve uma queda nos valores das propriedades mecânicas, porém, quando se compara as propriedades mecânicas das amostras originais com as amostras envelhecidas, tanto naturalmente como artificialmente, observa-se que as

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

amostras, contendo o pó de pneu apresentaram-se mais resistentes à fotodegradação, podendo esse fato estar associado à presença de negro de fumo, na formulação do pneu, visto que uma de suas características é a proteção de radiação ultravioleta.

- **ESTUDO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS POLIPROPILENO / FIBRAS DE VIDRO E COCO PARA APLICAÇÕES EM ENGENHARIA – [39]**

Estudo realizado no comportamento mecânico de compósitos híbridos de polipropileno/fibras de vidro e coco, preparados com fibras de coco tratadas com soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes concentrações ou sem tratamento. A partir de um compósito comercial PP / 20% fibra de vidro, foram analisados os efeitos da adição de fibras de coco de diferentes comprimentos e tratadas com distintas concentrações de solução de hidróxido de sódio. Avaliou-se o efeito do tamanho de fibras, no desempenho final dos compósitos, em testes de tração e impacto. Partindo do polímero PP comercial, foram estudadas, também, as propriedades dos compósitos PP/fibra de coco com diferentes percentagens de fibras, e o efeito dos processos de extrusão e injeção nesses compósitos, em relação aos reforçados com fibras de vidro ou híbridos. A morfologia das fibras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) que também foi usada para avaliação da interface fibras/matriz dos compósitos. Os índices de fluidez e de contração dos compósitos foram avaliados antes e após o processamento por injeção. Como conclusão, pode-se perceber que:

- A inclusão das fibras de coco, na matriz de polipropileno estudada, provoca um aumento no módulo de Elasticidade,resistência ao impacto e dureza, entretanto resultou em uma diminuição dos valores de alongamento e retração;
- O processo de extrusão, através do qual o compósito foi submetido, apresentou pouca influência nas características mecânicas do material;
- A presença de fibras de coco no compósito não contribuiu para a diminuição da quebra de fibras de vidro que, naturalmente, ocorre nos processos de extrusão e injeção;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

- As fibras de coco, submetidas a um tratamento alcalino com solução de hidróxido de sódio, apresentaram alterações significativas em sua morfologia. Enquanto que a fibra "in natura" apresenta uma superfície rugosa, as fibras tratadas apresentaram uma superfície mais lisa, entretanto, mais severamente atacada, indicando uma solubilização dos extrativos presentes na sua superfície;
- Os compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco apresentaram uma correlação direta entre a concentração de NaOH, e os valores de módulo de Elasticidade e resistência ao impacto. As demais características mecânicas por sua vez, não apresentaram alterações significativas, no sentido de justificar a presença das fibras de coco no compósito. Este fato pode ser atribuído à vulnerabilidade da fibra de coco, como reforço em compósitos ou ainda a não utilização de um processo ótimo para o emprego destas fibras.

- **REPARO DE DUTOS DANIFICADOS UTILIZANDO MATERIAIS COMPÓSITOS – [40]**

Compósitos reforçados com fibra de vidro (CRFV) comerciais e produzidos em laboratório foram caracterizados e avaliados em função de suas propriedades mecânicas, antes e após envelhecimento em petróleo. Tal envelhecimento foi simulado através da imersão dos corpos de prova em amostras de petróleo por períodos distintos. Foram avaliados quatro tipos de CRFV (um preparado em laboratório – CRFV1 e três encontrados no mercado – CRFV2, CRFV3 e CRFV4), conforme tabela 2.8:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

CRFV	SISTEMA
CRFV1	Resina Epóxi Fibra de vidro
CRFV2	Resina Epóxi (resina base-primer) Resina base + cargas (filler) Agente de cura Fibra de vidro (tecido e manta) Resina poliéster isoftálica
CRFV3	Compósito (formato espiral) Fita adesiva dupla face (stard-pad) Resina base + cargas (filler) Agente de cura do adesivo Agente de cura do filler
CRFV4	Tecido de fibra de vidro impregnado em resina líquida Resina base + cargas (filler) Agente de cura do filler

Tabela 2.8 – Característica dos compostos analisados

Tal avaliação foi baseada em dados físico-químicos e físico-mecânicos. Diferentes técnicas de inspeção foram também avaliadas em termos de eficiência, na inspeção de dutos já revestidos (“reparados”) com os materiais compósitos, dentre elas termografia, ultra-som e Raio X. Os resultados experimentais mostraram que, nas condições de ensaio estabelecidas, o compósito preparado em laboratório apresentou maior tenacidade, e suas propriedades de tração não foram significativamente alteradas após envelhecimento no petróleo. O material CRFV-3 foi o compósito comercial mais rígido e suas propriedades mecânicas foram as mais alteradas, após imersão no fluido, tal como mostrado na figura 2.19. Dentre as técnicas de inspeção de falhas de dutos reparados existentes, a análise de raios-X foi a que apresentou melhor resolução na detecção dos defeitos internos.

A Figura 2.19 mostra o comportamento mecânico dos CRFVs, antes e após processo de envelhecimento em petróleo, bem como os principais parâmetros analisados:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

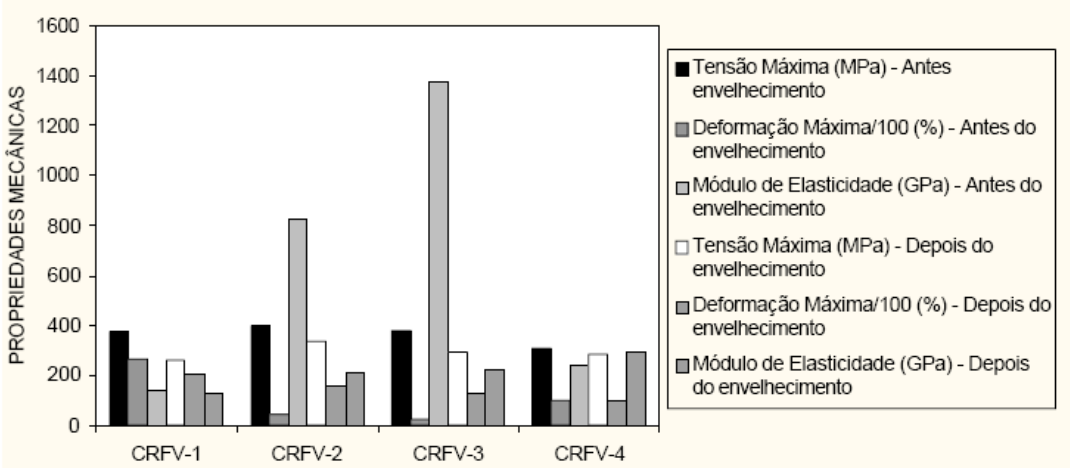

Figura 2.19 – Comportamento mecânico dos CRFVs

2.2.2
Definição de envelhecimento

Diversos são os parâmetros de análise de envelhecimento, porém o que primeiramente deve ser definido é qual a principal função que determinado material exerce, e consequentemente quais os fatores influenciam diretamente na função do mesmo.

Neste trabalho, sendo o foco a análise estrutural de reparos compostos, submetidos a ambientes agressivos, considera-se que determinado material inicia seu processo de envelhecimento à medida que, em condições normais de operação para o qual foi projetado, devido a ações externas ou mesmo associado às condições de operação e/ou projeto, começam a apresentar perdas nas propriedades de dureza, tenacidade, tração, flexão e módulo de elasticidade. Em geral, o processo de envelhecimento esta relacionado com a cisão molecular, que resulta em cadeias menores e num maior número de terminais de cadeias, ou em reticulações, gerando uma estrutura de rede fortemente ligada e com propriedades distintas da estrutura original. A cisão das cadeias poliméricas faz com que haja um decréscimo da viscosidade, porém, quando existe a formação de reticulações, o material pode ao mesmo tempo torna-se mais duro. A combinação destes fenômenos pode vir também a provocar o surgimento de microfissuras. Assim, o envelhecimento em longo prazo ocorre quando o produto já esta acabado, porém devido a exposição às condições climáticas locais (nível e tempo de exposição ao intemperismo), forma de manuseio, e que combinado com as próprias

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

características químicas do composto, reagem e se transformam em estruturas com propriedades mecânicas inferiores àquelas apresentadas pelo material novo.

De acordo com o ambiente ao qual estão expostas, as fibras e/ou resinas são mais ou menos afetadas. Em geral, a matriz pode vir a apresentar um maior envelhecimento, visto que a mesma protege as fibras, estando, portanto, mais exposta aos meios envelhecedores.

De acordo com as condições ambientais e/ou operacionais, o envelhecimento pode dar-se por ações mecânicas, ambientais ou mesmo uma combinação das duas:

- Ações mecânicas: pressão de operação acima da qual foi projetada, pressão devido a objetos/materiais sobrepostos, carregamento cíclico, etc.
- Ações ambientais:

- Ambientes aéreos: exposição à radiação UV, chuvas ácidas, umidade excessiva, ambientes secos, temperaturas extremas, etc.

- Ambientes aquáticos: meios ácidos, salinos, temperaturas extremas, etc.

- Ambientes subterrâneos: ação de microorganismos, umidade excessiva, etc.

O processo de envelhecimento dos FRP (Fiber Reinforced Polymer) está comumente relacionado a estes agentes mencionados anteriormente. Entretanto, o processo de degradação também pode estar associado a temperaturas inesperadas que venham a provocar a quebra de cadeias poliméricas durante a fabricação do material. [41]

2.2.3
Durabilidade

Atributo essencial da maioria dos materiais caracteriza-se pelo desempenho seguro de uma estrutura ou parte de uma estrutura, para uma dada expectativa de vida útil da mesma. Durabilidade não é uma característica absoluta de um dado material, mas um atributo que depende de uma taxa de perda de propriedade, que deve ser lenta, de modo que a vida útil do componente seja longa. [42,77]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

Existe, também, um outro termo importante definido como capacidade de serviço (serviceability), que consiste basicamente na capacidade de um produto cumprir com as funções para as quais foi designado e construído. [42]

Alguns materiais, como por exemplo, compostos poliméricos, por serem de história mais recente em comparação com outros materiais tradicionais como o concreto e aço, não possuem um histórico claro do "fator" durabilidade. No caso de materiais mais tradicionais, muito de seu desempenho já é conhecido, a partir de experiências prévias de utilização dos mesmos, o que permite em sua especificação uma relativa segurança.

Desta forma, seguem alguns itens apontados como sendo de extrema importância para um melhor conhecimento, estudo e durabilidade dos materiais compostos [43]:

- A durabilidade e o desempenho devem ser bem definidos e documentados;
- A expectativa de vida útil dos materiais e componentes deve ser sempre correlacionada com as condições de uso reais;
- A descrição dos fenômenos de deterioração das propriedades;
- Programas de manutenção, durante sua vida útil, devem ser especificados;
- O desenvolvimento de técnicas de envelhecimento acelerado que apresentem correlação com as condições de uso real do material;
- A definição de critérios e limites para a capacidade de serviço do material, e se possível, sua classificação em ordem de importância, uma vez que alterações na aparência do material (cor) nem sempre significam que o mesmo perdeu capacidade de serviço.

Assim, em concordância com os pontos acima, este trabalho visa fornecer informações que auxiliem neste tipo de análise.

2.2.4
Degradação

Degradação é qualquer reação química destrutiva, podendo ter sua causa nos agentes físicos ou químicos, alterando sua estrutura (peso molecular médio), suas propriedades mecânicas e/ou químicas e consequentemente, sua aparência (mudança de brilho e variação de cor).[44]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

Considerando como parâmetro de análise a função estrutural, tem-se que a exposição à radiação ultravioleta, os processos termoxidativos, a degradação por agentes biológicos, ambientes úmidos e o ataque por agentes químicos são os principais agentes degradantes. Neste trabalho, será tratada com maior foco a degradação causada pela radiação UV e pela temperatura.

Para avaliar a degradação dos polímeros, por exemplo, são considerados alguns fatores como severidade, mecanismos, agentes causadores, local de atuação dos agentes e processos responsáveis pela degradação, como descrito na Tabela 2.9:

Fatores considerados na avaliação dos polímeros	
Severidade da degradação	Superficial - Aspecto visual, cor Estrutural - propriedades mecânicas, térmicas e elétricas
Mecanismos gerais das reações de degradação	Sem cisão da cadeia principal - pode ocorrer a formação de ligações cruzadas, substituição ou eliminação de grupos laterais e relação entre os próprios grupos laterais. Com o tempo, este tipo de degradação pode evoluir para uma cisão da cadeia principal. Com cisão da cadeia principal - redução drástica do peso molecular, sendo em geral, degradação de nível estrutural.
Agentes ou fatores causadores de degradação	Durante o processamento do polímero Em condições de serviço Após uso
Agentes de degradação	Agentes físicos, químicos e biológicos
Processos de degradação	Relaciona os fatores causadores pela degradação e os agentes causadores da degradação que podem ser térmicos, químicos, termomecânicos, mecânico-químico, por fotobiodegradação, por biodegradação e por fotodegradação

Tabela 2.9 – Degradação de polímeros

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

2.2.5
Efeitos da Exposição à radiação Ultravioleta (UV)

Grande parte dos polímeros disponíveis comercialmente sofrem modificações químicas e físicas, quando expostos, por períodos prolongados, à ação combinada com a luz solar, oxigênio atmosférico, umidade e poluentes [44]. A intensidade deste processo degradativo depende basicamente da presença de estruturas químicas no polímero que possam interagir com a radiação. Somado a este fato, tem-se ainda a possibilidade de que estes polímeros possuam contaminantes dispersos, ou mesmo defeitos estruturais, os quais possam vir a permitir uma maior absorção da radiação ultravioleta incidente, facilitando o início do processo degradativo.

2.2.5.1
Espectro da radiação ultravioleta

A exposição à radiação ultravioleta (UV) ocorre tanto devido a fontes naturais quanto artificiais. A mesma compreende uma faixa de comprimentos de onda que vai desde 100 a 400 nm, podendo ser classificada, segundo a Comissão Internacional de Iluminação (CIE), em três regiões - UVA (400 - 320 nm), UVB (320 – 280 nm) e UVC (280 – 100 nm), conforme mostrado na figura 2.20 e 2.21 abaixo:

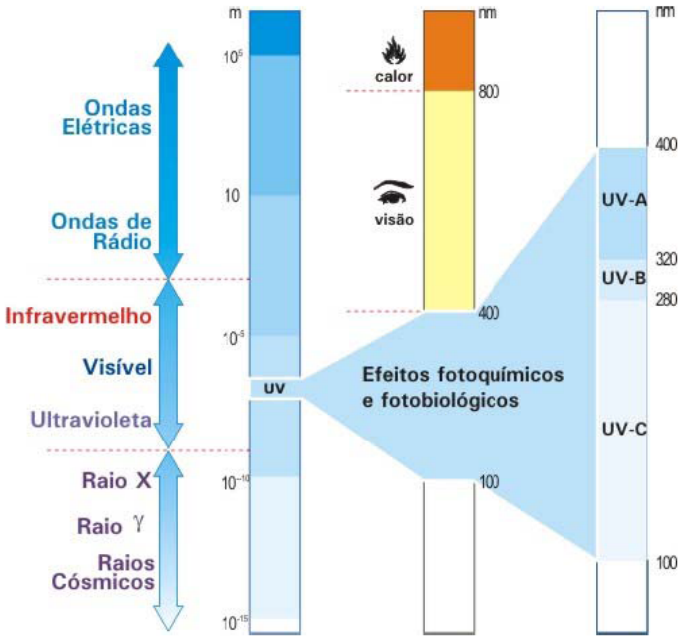

Figura 2.20 – Região espectral da radiação ultravioleta [45]

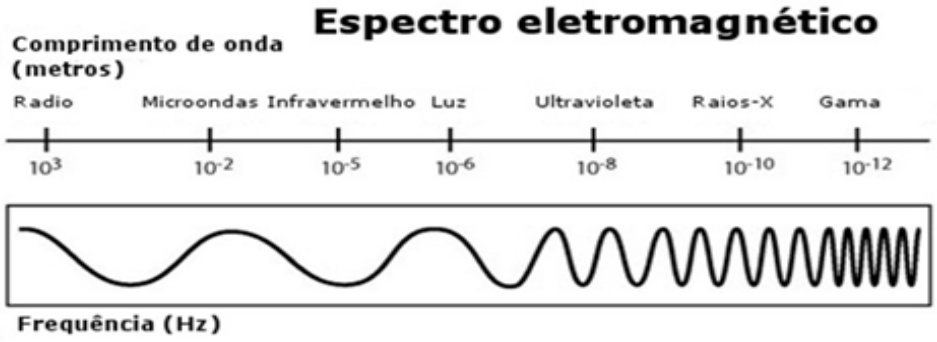

Figura 2.21 – Espectro Eletromagnético [46]

O sol é a principal fonte natural de UV. Esta radiação é significativamente absorvida pela atmosfera, devido à presença da camada de ozônio. A radiação UV do sol sofre absorção e espalhamento quando atravessa a atmosfera terrestre,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

sendo a absorção pelo O_2 e pelo O_3 o processo de maior importância. A camada de ozônio impede que quase toda a radiação UV de comprimentos de onda menores que 290 nm e uma fração substancial, entre 290 e 315 nm, atinjam a superfície terrestre.

Observa-se na tabela 2.10 que aproximadamente 6,1% da radiação incidente na superfície terrestre encontra-se dentro da faixa do ultravioleta, conforme figura 2.22, sendo esta pequena porção do espectro solar a responsável por alguns do processos degradativos sofridos pelos polímeros comerciais [47].

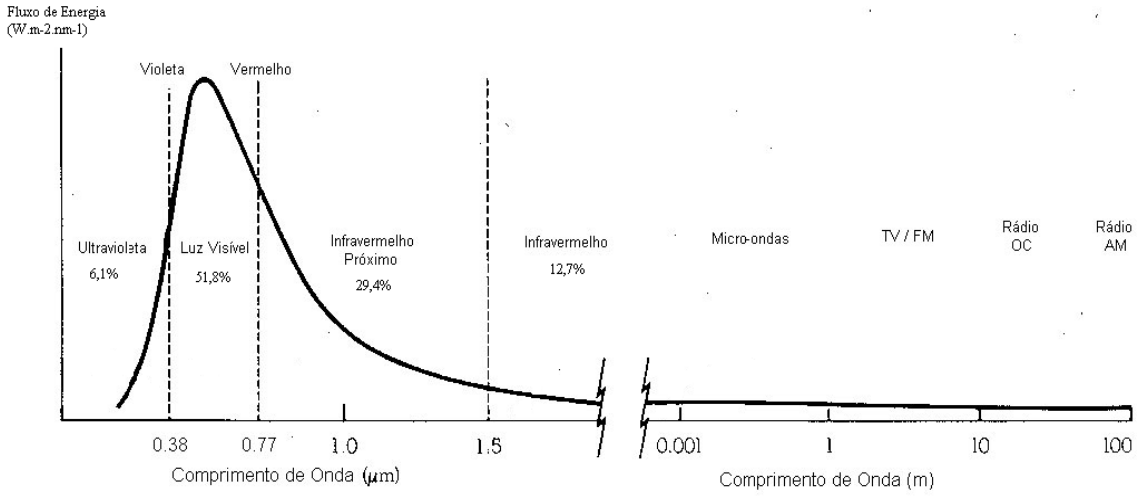

Figura 2.22 – Distribuição da energia emitida pelo sol [45-Modificado]

A Tabela 2.10 mostra a distribuição espectral média da radiação solar que atinge a superfície terrestre.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

Tipo de radiação		Comprimento de onda (λ),nm	Intensidade (W/m^2)	Proporção(%)
Ultra-Violeta		Menor que 280	0	0
		280 a 320	5	0,5
		320 a 360	27	2,4
		360 a 400	36 ∑=**68**	3,2 ∑=**6,1%**
Visível		400 a 440	56	5
		440 a 480	73	6,5
		480 a 520	71	6,3
		520 a 560	65	5,8
		560 a 600	60	5,4
		600 a 640	61	5,5
		640 a 680	55	4,9
		680 a 720	52	4,6
		720 a 760	46	4,1
		760 a 800	41 ∑=**580**	3,7 ∑=**51,8%**
Infravermelho	Próximo	800 a 1000	156	13,9
		1000 a 1200	108	9,7
		1200 a 1400	65 ∑=**329**	5,8 ∑=**29,4%**
	Distante	1400 a 1600	44	3,9
		1600 a 1800	29	2,6
		1800 a 2000	20	1,8
		2000 a 2500	35	3,1
		2500 a 3000	15 ∑=**143**	1,3 ∑=**12,7%**

Tabela 2.10 - Intensidade de radiação global. [47]

2.2.5.2
Mecanismos de fotodegradação

A fotodegradação é um tipo de degradação oxidativa, transformando moléculas maiores em moléculas menores e com menor peso molecular. Ela se inicia com a geração de radicais livres no polímero em presença de oxigênio e pode ser promovida ou acelerada pela ação da R-UV. [48]

Uma vez que o processo de absorção de radiação é quântico, é possível determinar a energia associada ao comprimento de onda da radiação incidente. Pela lei de Planck: "A energia de um fóton é diretamente proporcional à frequência da onda e inversamente proporcional ao comprimento da onda", assim:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \qquad \text{eq. (2.1)}$$

Assim, a energia associada à radiação é proporcional ao produto da constante de Planck h (h = $6{,}6 \times 10^{-27}$ erg.s) pela frequência ν da radiação incidente, ou

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

inversamente proporcional ao comprimento de onda **λ**, onde *c*,na equação 2.1, é a velocidade da luz no vácuo (c = 299 792 458 m/s). A tabela 2.11 traz alguns valores de comprimento de onda, correlacionados com energias de ligações comumente encontradas nos polímeros comerciais.

Isto mostra que a radiação incidente na superfície terrestre pode interferir com as ligações químicas existentes em alguns polímeros, induzindo, assim, a processos fotodegradativos.

Ligação química	Energia de ligação (kcal/mol)	Comprimento de onda (λ) com mesma energia (nm)
O – H	111	259
C – F	105	272
C = O	100	286
C – H[a]	99	290
N – H	93	306
C – O	84	340
C – C	83	342
C – CL	79	364
C – N	70	410

[a] Valor típico para ligação C-H, considerando-se grupos CH3 e CH2. Este valor depende fortemente das ligações químicas circundantes.

Tabela 2.11 - Comparação de algumas energias de ligação covalente versus comprimentos de onda de correspondente quanta de energia - Plastics additives handbook, 1990 [49]

Assim, em alguns casos, as ligações moleculares ou intermoleculares podem ser facilmente rompidas em virtude de um estado excitado provocado pela absorção de fótons emitidos pela radiação UV. Tais estados podem permitir a ruptura de ligações carbono-carbono, carbono-hidrogênio, carbono-oxigênio e ainda facilitar a formação de grupos hidroxilas (-OH), altamente reativos.

Como exemplo, considerando uma ligação C-C (principal ligação rompida no processo de fotodegradação de uma molécula de resina Epóxi), onde a energia necessária para a quebra desta ligação é de aproximadamente 83 kcal/mol, pode ser rompida por um comprimento de onda de 342nm, que está localizado na região ultravioleta UVA, em análise nesta tese. No estado excitado, a energia para rompimento desta ligação é ainda menor que 83 kcal/mol.

Desta forma, pode-se prever assim, um possível processo de fotodegradação e/ou envelhecimento no material composto em estudo. Caso o comprimento de onda seja maior que o necessário para quebrar determinada ligação, a ligação poderá ainda sim ser rompida, visto que a energia liberada é maior que a

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

requerida. Porém, o que de fato pode influenciar no processo degradativo é o fluxo de energia liberada existente. Este aumentaria a probabilidade de quebra das moléculas, podendo assim, acelerar o processo de degradação.

Seguem abaixo alguns conceitos fundamentais relacionados com radiação [44]:

Radiância: é a intensidade de radiação ou, ainda, é a quantidade de energia radiante por unidade de área.

$$1J/m^2 = 10^{-4}\ J/cm^2 = 2{,}39\ 10^{-5}\ cal/cm^2$$

Densidade de fluxo de radiação: representa a quantidade de energia radiante que passa através de um certo plano na unidade de tempo e de área, compreendendo as radiações vindas de todas as direções.

$$1W/m^2 = 0{,}1\ mW/cm^2 = 1{,}43\ 10^{-5}\ cal/cm^2\ min$$
$$1W = 1\ J/s$$
$$1\ W/m2 = 1\ J/m^2\ s$$

Irradiância: é a densidade de fluxo de radiação incidente sobre uma superfície

Os processos-chave da fotodegradação dos polímeros podem ser resumidos em três aspectos principais [44]:

- Absorção da luz, levando à formação de estados excitados nas moléculas;
- Reações destes estados excitados, os quais possuem tempo de vida curto. Estas reações podem ser de diversos tipos:
  - Dissipação da energia, na forma de calor e alívio dos estados excitados;
  - Fluorescência (emissão da energia na forma de um fóton);
  - Geração de outros estados excitados;
  - Transferência de energia para outra molécula;
  - Dissociação em radicais livres, possivelmente com cisão de cadeia;
  - Fosforescência.
- Efeito do oxigênio atmosférico, uma vez que a instabilidade desta molécula leva à formação de radicais livres pela absorção dos estados excitados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

2.2.5.3
Efeitos da fotodegradação nos polímeros

Os efeitos do processo foto-oxidativo variam de polímero para polímero, porém algumas manifestações podem ser descritas como sendo comuns: descoloração (notadamente amarelamento), perda de brilho ou transparência, *chalking* (afloramento superficial de cargas ou pigmentos) e fissuração superficial, com perda de uma série de propriedades mecânicas, notadamente resistência ao impacto e à tração.

Todos os materiais poliméricos, naturais ou sintéticos, sofrem reações com o oxigênio [47]. Tais reações podem ocorrer em diversas etapas de sua vida útil, desde o processo de polimerização e processamento, até sua aplicação final, seja na forma de componentes utilizados em ambientes aquecidos, como fios e cabos elétricos, ou expostos ao intemperismo, como revestimentos externos, esquadrias, tintas, dentre outros.

A resistência relativa, dos polímeros, à oxidação é função principalmente da estrutura de suas ligações químicas. Por exemplo, polímeros de cadeias lineares são relativamente resistentes à oxidação, enquanto os de cadeias ramificadas são menos resistentes. Este fato deve-se à presença de carbonos terciários[11]. Outro fator de influência relativa à oxidação é a presença de grupos hidroxílas (-OH) e impurezas, tais como resíduos catalíticos do processo de polimerização [47].

As principais etapas do processo de oxidação são:

- **Iniciação:** esta etapa caracteriza-se pela formação de radicais livres em um processo ainda não totalmente conhecido. Neste processo, por efeito da temperatura, um radical hidrogênio (H) é retirado da cadeia polimérica:

$$PH \rightarrow P\bullet + H\bullet$$
$$PH + O_2 \rightarrow P\bullet + HO_2\bullet$$
$$Resíduos\ Catalíticos \rightarrow Radicais\ livres$$

Deve-se entender a partir deste esquema que o átomo de hidrogênio abstraído da macromolécula não é aquele existente nas pontas das cadeias, mas qualquer átomo de hidrogênio presente na mesma. A susceptibilidade da cadeia à saída do

[*] 11 – Carbonos Terciários – Vide Apêndice E – Glossário

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

hidrogênio é função do tipo de ligação carbono-hidrogênio existente. Átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários são mais susceptíveis à abstração que átomos ligados a carbonos secundários e primários, respectivamente.

- **Propagação:** o conhecimento deste processo é de extrema importância, uma vez que é, através da interferência nesta etapa, que se consegue o controle da oxidação. O mecanismo simplificado pode ser assim resumido:

$$P\bullet + O_2 \rightarrow PO_2\bullet$$
$$PO_2\bullet + PH \rightarrow POOH + P\bullet$$

A principal decorrência destas duas reações é a ocorrência de reações de cisão de cadeia. Estas ocorrem segundo reações simplificadas, facilitadas pela presença de radicais extremamente reativos, os hidroperóxido (PO_2):

$$POOH \rightarrow PO\bullet + \bullet OH$$
$$POOH + PH \rightarrow PO\bullet + P\bullet + H2O$$
$$2POOH \rightarrow PO\bullet + PO_2\bullet + H2O$$
$$PO\bullet + PH \rightarrow POH + P\bullet$$
$$\bullet OH + PH \rightarrow H2O + P\bullet$$
$$PO_2\bullet + PO_2\bullet \rightarrow PO\bullet + PO\bullet + O_2$$

As reações que envolvem quebra de cadeia são as principais responsáveis pela perda das propriedades mecânicas dos polímeros, uma vez que estão diretamente relacionadas com redução do peso molecular médio.

- **Terminação:** é a reação responsável pela auto-estabilização dos radicais livres, formados nas etapas anteriores. Exemplos:

$$PO_2\bullet + PO_2\bullet \rightarrow POOP + O_2$$
$$P\bullet + PO_2\bullet \rightarrow POOP$$

Na figura 2.23, tem-se um exemplo simplificado do processo de iniciação e propagação que ocorre no polipropileno:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

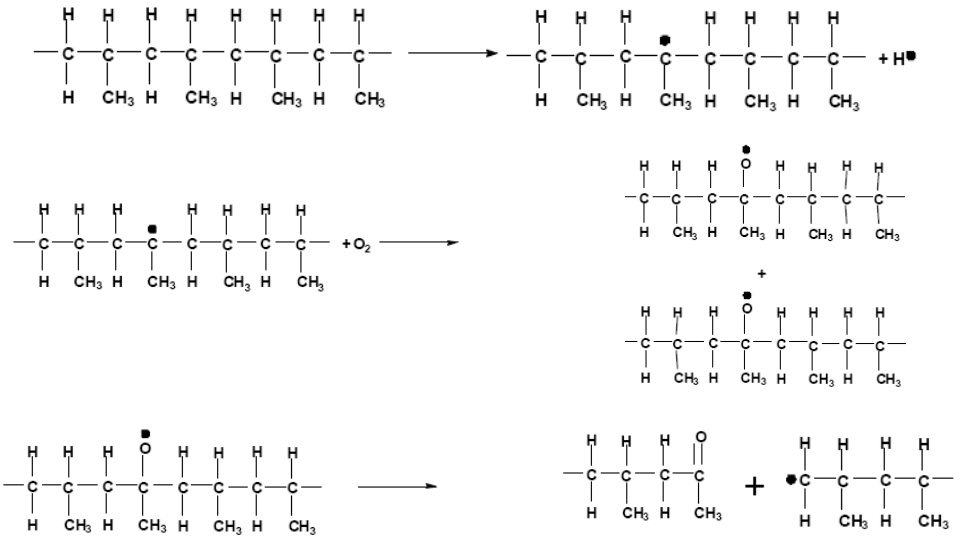

Figura 2.23 – Ilustração dos processos de iniciação e propagação do polipropileno.

No caso das resina epóxi, o processo é semelhante ao anterior, porém ocorre preferencialmente nos carbonos terciários demarcados em amarelo e realçados com setas ( )ou nas hidroxilas, vide figura 2.24:

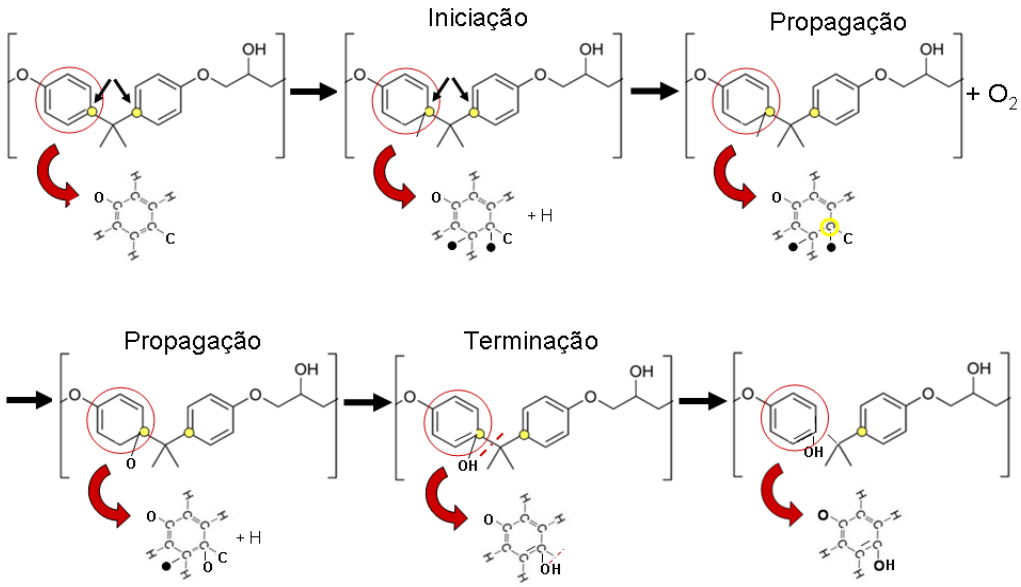

Figura 2.24 - Processo de iniciação e propagação da molécula da resina Epóxi

O processo de oxidação dos polímeros pode ser controlado através da incorporação de aditivos específicos para esta finalidade, conhecidos como antioxidantes.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

2.2.6.
Efeito da temperatura

É difícil falar de um tipo de degradação, sem mencionar outro, uma vez que a temperatura provoca excitação eletrônica e propensão à fotodegradação.

Algumas substâncias absorvem energia, excitam-se e, depois, relaxam por liberação de calor, não combinando com agentes agressivos quando está no seu estado excitado, como acontece com o carbono. Outras substâncias absorvem energia, porém não sofrem 100% de relaxação via dissipação de calor, o que com o tempo vai também provocando a degradação, perda da vida útil e exigindo mais manutenção.

Outro efeito danoso da temperatura é a volatilização dos plastificantes* adicionados aos polímeros para aumentar a temperatura de transição vítrea. As moléculas de plastificante penetram entre as macromoléculas, enfraquecem as forças de atração de Van der Waals, permitem o deslocamento entre as mesmas e tem como efeito macroscópico, o aumento da plasticidade. [49]

Analisando os processos foto-oxidativo e termo-oxidativo, tem-se que a principal diferença eles esta no caráter auto-acelerativo da foto-oxidação e no seu menor número de ciclos de radicais formados até a etapa de terminação

2.2.7.
Ação de Microrganismos

Os polímeros são, em geral, resistentes à biodegradação. Aparentemente isto se deve ao fato dos microorganismos não serem aptos a assimilá-los diretamente. Em alguns casos, são seus constituintes que sofrem o ataque, tais como os plastificantes.

Os processos de biodegradação, biodeterioração ou mesmo "corrosão biológica" são sempre baseados no mesmo princípio químico, que é a cisão enzimática*[49].

Seguem, abaixo, as principais formas de manifestação, resultantes da ação dos microorganismos:

* 12 – Plastificantes; 13 – Cisão enzimática – Vide Apêndice E – Glossário

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

- **Manchamento:** ocorre em função da liberação de produtos do metabolismo dos microorganismos, comumente nas cores rosa, preta, cinza e amarela. É importante lembrar que o manchamento nem sempre provoca a perda de propriedades mecânicas.
- **Desenvolvimento de odores:** Metabólitos de microorganismos são fontes prováveis de odor, eventualmente desagradável. Não necessariamente afetam o desempenho mecânico, porém limitam seu uso a depender da aplicação.
- **Deterioração das propriedades mecânicas:** trata-se da consequência mais séria da degradação biológica. Os efeitos da presença da colônia de microorganismos na superfície do material podem variar desde o consumo de aditivos, desprotegendo o material dos efeitos deletérios da radiação ultravioleta e do oxigênio, bem como surgimento de micro-fissuras que podem levar à fragilização do mesmo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

2.2.8.
Ação de solventes e produtos químicos

Os efeitos dos solventes sobre os polímeros não se limitam à conhecida solubilização, ou seja, separação efetiva das moléculas e sua dispersão em meio ao solvente. A utilização de qualquer produto químico na superfície de componentes pode trazer uma série de efeitos deletérios ao seu desempenho.

Produtos de limpeza como detergentes, solventes utilizados na composição de adesivos ou até mesmo componentes das argamassas, podem causar, nos polímeros, o fenômeno conhecido como cracking ou trincamento, o mesmo que micro-fissuração. Por consequência disto, tem-se a fragilização do material, devido à facilitação de propagação das trincas. Esta fragilização tem efeito direto sobre o desempenho do componente, forçando muitas vezes sua substituição prematura.

Infelizmente, a prevenção destes efeitos está limitada à correta seleção do polímero para o meio no qual será utilizado, bem como a orientação, ao usuário, do seu manuseio.

2.3.
Tipos de exposições para envelhecimento

Levando-se em conta o tipo de envelhecimento e o fator tempo, duas são as formas que podem ser selecionadas para provocar o envelhecimento de determinado material, exposição natural e acelerada.

2.3.1.
Exposição natural

Apresenta maior proximidade das condições reais de uso do material, porém tem como grande desvantagem o fator tempo, que deve ser igual ou maior que a vida útil requerida. Assim, muitas vezes torna-se inviável este tipo de análise, como exemplo pode-se citar um reparo de material composto, que foi projetado para uma vida útil de 20 anos.

É necessário que as condições de exposição natural sejam bem planejadas e controladas, e se possível, deve-se levar em conta as variações sazonais do clima da região.

Os seguintes parâmetros devem ser considerados na avaliação do envelhecimento dos materiais expostos à exposição natural:

- Carga mecânica aplicada: a tensão aplicada sobre o componente deve ser o mais próximo da situação real, uma vez que tensões mecânicas têm efeito considerável sobre o desempenho do material, frente ao envelhecimento.
- Devem ser considerados:

i. Radiação: comprimento de onda na região do ultravioleta, irradiação espectral e total, e duração do tempo de iluminação;

ii. Temperatura: do ar, da superfície e interior do corpo prova, bem como o gradiente de temperatura ao longo do mesmo;

iii. Umidade: duração e quantidade de precipitação, natureza, pH, e presença de poluentes (impurezas);

iv. Ar: umidade relativa, concentração de substâncias agressivas (dióxido de enxofre, cloretos, nitretos, ozônio), porcentagem de poeira, velocidade e direção;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

v. Parasitas biológicos.

Este tipo de ensaio pode ser feito com base em normas reconhecidas internacionalmente como a BS 2782 parte 5 método 550 - Methods of testing plastics, Glass reinforced plastics - Measurement of hardness by means of a Barcol impressor, ISO 4607 - Plastics - Methods of exposure to natural weathering e ASTM D1435 - Standard Practices for Outdoor Weathering of Plastics. [50,51,52]

2.3.2.
Exposição Acelerada

O objetivo principal da utilização de métodos de envelhecimento acelerado é permitir a predição do comportamento dos materiais e sua vida útil, em curtos períodos de exposição.

Uma possibilidade pode ser a exposição do componente a condições climáticas mais severas que àquelas presente, no ambiente real de utilização, e a partir de então, correlacionar os dois ambientes, de maneira a estimar o coeficiente de aceleração.

Outra grande vantagem deste método de avaliação é a possibilidade de introduzir agentes diversos sobre o material, durante o processo de envelhecimento, dentre os quais podem ser destacados a temperatura, radiação ultravioleta (tipo, espectro), umidade, aspersão de água, poluentes, oxigênio, tensões, dentre outros. Entretanto, estes fatores devem ser cuidadosamente controlados, de modo a não criar, dentro da câmara, condições irreais ou não existentes no exterior, o que poderia fazer prevalecer mecanismos de degradação irrelevantes no uso real do produto, levando à má interpretação de resultados. Por exemplo, ciclos exagerados de imersão em água podem levar a uma taxa irreal de lixiviação[*] de compostos solúveis, extraindo-os do material e eventualmente provocando processos degenerativos em taxas muito superiores às efetivamente encontradas na natureza.

O método de avaliação de envelhecimento utilizado neste trabalho foi o acelerado, e a concepção do projeto foi basicamente desenvolvida, tendo como

[*] 14 – Lixiviação – Vide Apêndice E - Glossário

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA

referência o aparelho QUV (Vide Apêndice C), que nada mais é do que um dispositivo que simula condições ambientais extremas e controladas, provocando um envelhecimento acelerado e permitindo assim a análise do comportamento de determinados materiais.

2.3.3.
Correlação entre exposição natural e acelerada

Não existe uma definição formal para o termo "correlação" entre resultados de exposição ao intemperismo natural e acelerado, na forma de relação quantitativa, mas uma observação de tendências semelhantes. [52]

É sabido, também, que uma série de mecanismos que ocorrem no processo de envelhecimento natural não são reproduzidos nas condições aceleradas. Deste modo, ensaios de exposição ao intemperismo acelerado demonstram, de maneira simplória e relativamente rápida, o comportamento de determinados matérias sob determinadas circunstâncias. Em alguns casos, aconselha-se isolar os meios de envelhecimento para uma melhor compreensão dos resultados.

2.3.4.
Exposição adotada neste estudo

No estudo em questão, foi adotada a exposição acelerada para radiação UV considerando a variável tempo como um fator determinante para realização e análise dos ensaios, levando-se em conta que se trata de uma tese de mestrado, com duração prevista limitada. Desta maneira, optou-se por simular doses de radiação UV maiores que as normalmente encontradas em ambientes aéreo naturais. Considerando os ambientes com temperatura e/ou umidade elevada, o mesmo pode ser visto sob os dois tipos de exposição, natural e acelerada. Natural quando comparado, por exemplo, a dutos com a mesma temperatura, submerso ou não em água, o que é relativamente comum. Acelerada, quando comparada a dutos com temperatura e/ou umidade bem inferior à simulada, o que também é relativamente comum.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0711115/CA