

## 4 Procedimento Experimental

### 4.1 Materiais empregados

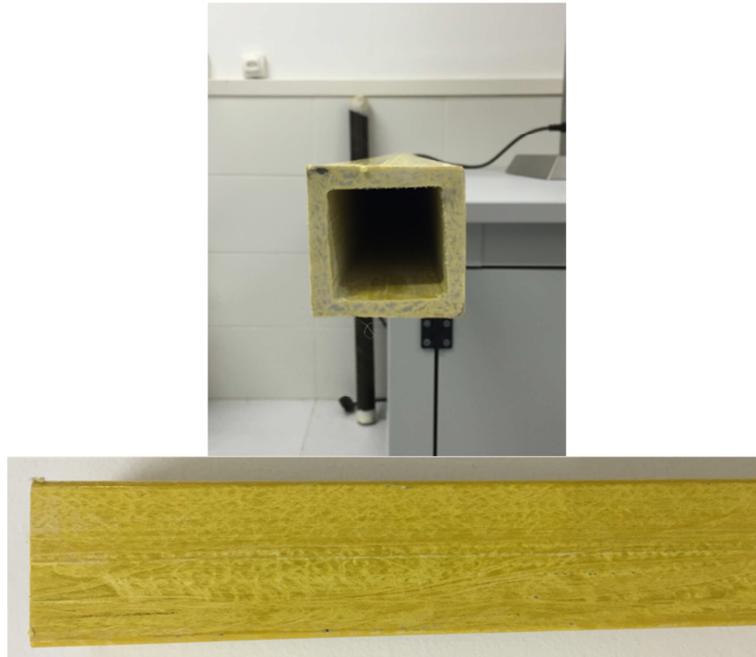
Os materiais empregados nesta pesquisa foram cedidos por uma empresa fornecedora de materiais compósitos, localizada no Rio de Janeiro. Este fornecedor produz materiais compósitos de matrizes poliméricas pelo processo de pultrusão, em especial para grades de piso, escadas de marinho, componentes de sistemas de bandeamento elétrico e guarda-corpos, entre outros.

Os compósitos de resina isoftálica foram fornecidos na forma de dois perfis diferentes, um perfil I, ilustrado na Figura 17, e um perfil quadrado, como o da Figura 18. Durante a elaboração deste trabalho, foi verificado que estes perfis de compósito isoftálico não apresentaram diferenças significativas em termos de microestrutura. Por isso, em função da quantidade disponível de material, amostras do perfil I foram utilizadas para análise termogravimétrica e microscopia, enquanto que os ensaios de flexão foram realizados com corpos de prova fabricados a partir do perfil quadrado.

Os materiais compósitos de resina fenólica foram fornecidos na forma de perfil I, como o apresentado na Figura 19. Além dos materiais compósitos pultrudados, uma placa de resina isoftálica pura foi fornecida com o objetivo de caracterização térmica deste material. Segundo a empresa fornecedora, não foi possível confeccionar uma placa semelhante em resina fenólica em função da dificuldade em curar este material à temperatura ambiente e obter uma placa com uma qualidade mínima requerida, sem grande quantidade de bolhas.



**Figura 17 - Perfil I em resina isoftálica reforçada com fibra de vidro.**



**Figura 18 - Perfil quadrado em resina isoftálica reforçada com fibra de vidro.**



**Figura 19 - Perfil I em resina fenólica reforçada com fibra de vidro.**

## **4.2 Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica ou termogravimetria (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*) é uma técnica de análise térmica, na qual a variação de massa de uma amostra é determinada em função de um aporte térmico preestabelecido (ASTM E1641, 2016).

A análise termogravimétrica permite conhecer, pelo comportamento de decomposição e o conteúdo de resíduos após o ensaio, informações relativas ao conteúdo dos componentes voláteis, como solventes e água, no caso do presente trabalho, das resinas. Assim, pode-se estimar, por exemplo, as temperaturas de degradação de um material e o teor de um produto volátil (umidade, solvente, etc.) (PERKIN ELMER, 2010).

Durante o ensaio, uma amostra do material a ser analisado é posta em um recipiente (cadinho), apoiado em uma balança de alta precisão. O recipiente é inserido em uma câmara de atmosfera controlada onde ocorre a elevação de temperatura, submetendo o material a um aumento de temperatura controlado, em geral de 1 °C/min até 100 °C/min a depender do fabricante do equipamento (DENARI e CAVALHEIRO, 2012), sendo mais comum 10 °C/min. A massa da amostra é monitorada e registrada durante o aquecimento.

A análise termogravimétrica fornece informações importantes sobre as etapas de degradação térmica em função dos intervalos de temperaturas. O decaimento da curva do TGA indica que está ocorrendo perda de massa da amostra. Pode-se extrapolar para avaliação da temperatura de início de degradação. Além disso, outro passo importante para a caracterização do material é a avaliação do pico da primeira derivada da curva da TGA. Este pico indica o ponto de maior variação da curva de perda de massa *versus* temperatura.

A Termogravimetria Derivativa (DTG) é um arranjo matemático que fornece a derivada da variação de massa em relação ao tempo, sendo registrada em função do tempo ou da temperatura. Ou seja, é a primeira derivada da curva da análise termogravimétrica (TGA) em função do tempo ou da temperatura. Esta técnica permite que os dados da TGA, como alguns decaimentos imperceptíveis na curva, mas que podem ser identificados com a derivada sejam mais facilmente visualizados. Para cada variação máxima de massa a curva da DTG apresenta um pico.

A análise termogravimétrica também é capaz verificar se um determinado material atende ao que foi especificado, como por exemplo, no caso de materiais compósitos reforçados por fibra, pode-se determinar a quantidade de resina e de fibra utilizado no composto (PERKINELMER, 2010).

Neste estudo, seis amostras do compósito de resina isoftálica e quatro amostras do compósito de resina fenólica foram submetidas à análise termogravimétrica. Para cada uma dessas amostras, foi necessário preparar uma pequena quantidade de material na forma de pequenos grãos. A massa aproximada das amostras ensaiadas foi de 15 miligramas.

As amostras foram aquecidas de 30 ° a 750 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, sob uma atmosfera inerte de nitrogênio. A temperatura máxima de 750 °C foi escolhida em função do limite do equipamento do utilizado.

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Pyris 1TGA do fornecedor PerkinElmer, no Laboratório de Microcaracterização de Materiais da PUC-Rio. Este equipamento é mostrado na Figura 20.

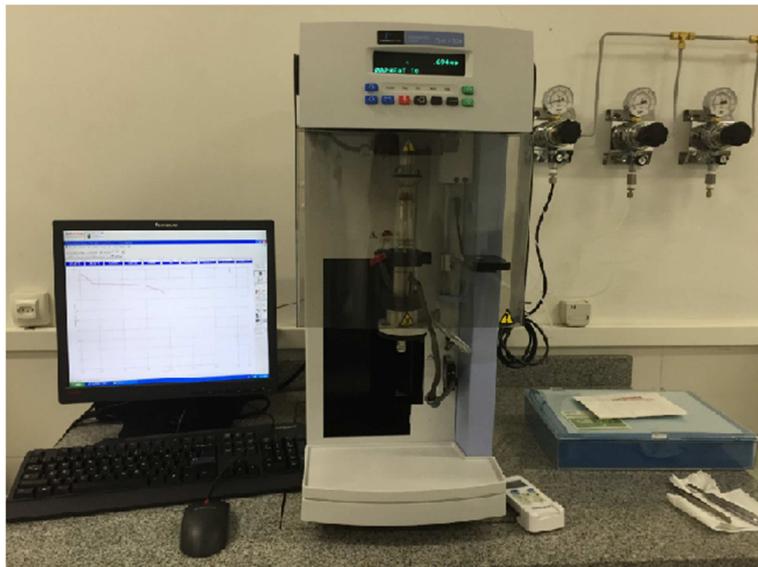


Figura 20 - Equipamento para análise termogravimétrica.

### 4.3 Caracterização microestrutural

O exame microscópico tem grande importância na avaliação de elementos microestruturais e descontinuidades que são imperceptíveis ao olho humano. Possibilita, além de conhecimento acerca de detalhes internos, a associações entre a estrutura do material e defeitos que poderão ter consequências ao comportamento mecânico do material. No presente trabalho foram utilizadas duas técnicas para análise microestrutural dos materiais estudados, a microscopia óptica e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A microscopia óptica utiliza a interação de fótons com a matéria, o aumento máximo e a resolução são estabelecidos por efeitos de difração e são limitados devido ao comprimento de onda da radiação incidente (DEDAVID *et al*, 2007). Para materiais opacos à luz como os poliméricos, apenas a superfície do material pode ser observada. A diferença entre os contrastes nas imagens capturadas indica diferentes refletividades de microestruturas diversas (CALLISTER, 2007).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura utiliza, ao invés de radiação luminosa como na microscopia óptica, a interação de um feixe de elétrons com o

material a ser analisado, possibilitando aumentar a resolução com maiores ampliações em relação à obtida na microscopia convencional, em função dos curtos comprimentos de onda destes feixes de elétrons (CALLISTER, 2007). Além disso, permite imagens com aspecto tridimensional devido a excelente profundidade de foco.

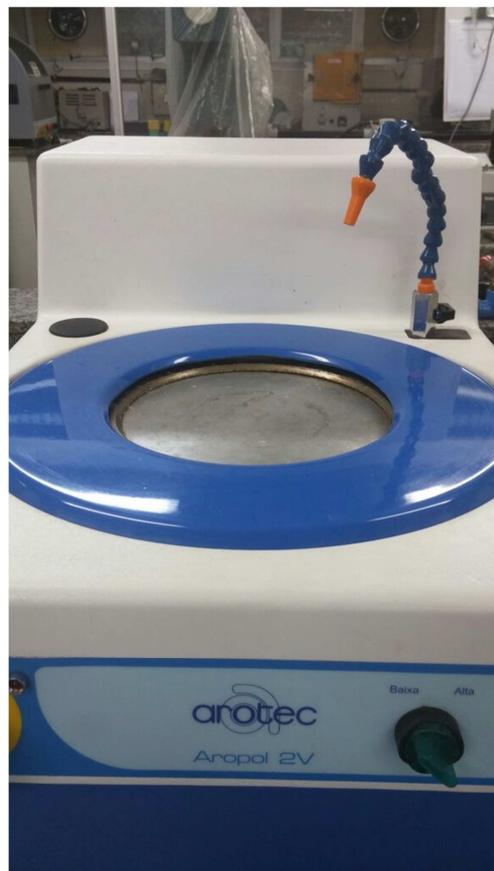
Em adição às vantagens citadas da microscopia eletrônica de varredura, esta técnica possibilita uma avaliação mais completa, incluindo informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos da amostra. Com a utilização de detectores de elétrons retroespalhados (BSE) a imagem formada apresenta uma diferença de contraste em função do número atômico dos elementos presentes no material analisado. Outro tipo de interação que pode ser conseguida pela incidência direta entre o feixe de elétrons com os elétrons das camadas internas dos átomos da amostra é a emissão de raios X característicos, utilizados para identificar o elemento que está emitindo tal radiação (DEDAVID *et al*, 2007). Apesar de todas as vantagens mencionadas pela utilização do MEV, seu uso apresenta um custo muito mais elevado quando comparado à microscópica óptica.

Além de uma avaliação qualitativa da microestrutura de amostras, no caso de materiais compósitos, a avaliação das imagens obtidas pelas técnicas de microscopia possibilita também conhecer as diferentes fases presentes no material, assim como a fração volumétrica, arranjo e diâmetro dos elementos de reforço. Materiais compósitos apresentam grande parte das propriedades dependentes de seus elementos constituintes, assim como da quantidade relativa entre eles, o que é de forte influência no comportamento mecânico do material, destacando assim a importância desta análise.

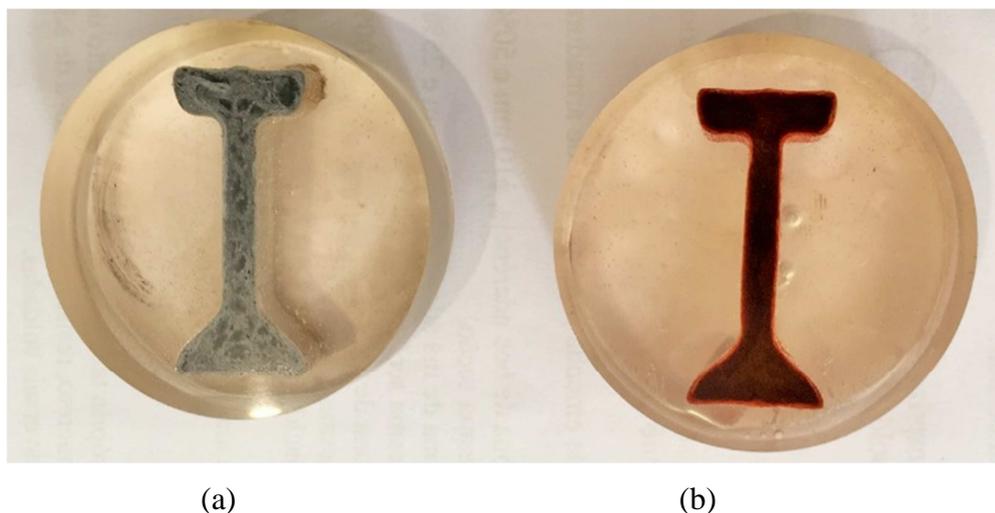
Avaliações micromecânicas podem ser realizadas a partir dos resultados da microcaracterização do material, considerando os elementos constituintes do compósito, as propriedades destes constituintes e os parâmetros microscópicos como diâmetro e fração volumétrica das fibras. Estes dados são utilizados para prever as propriedades mecânicas dos materiais estudados.

Para avaliação microestrutural dos compósitos estudados nesse trabalho foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica e de microscopia eletrônica de varredura.

A preparação das amostras incluiu os procedimentos de corte, lixamento inicial, com lixas de granulação entre 220 e 1200, e embutimento dos materiais compósitos em um pequeno molde com resina epóxi e endurecedor. Após a cura desta resina, as amostras receberam novamente lixamento com lixas de granulação mais fina para acabamento e polimento em uma politriz automática (Figura 21) a fim de possibilitar a correta visualização no microscópio óptico. As amostras para microscopia do compósito em resina isoftálica e do compósito em resina fenólica são apresentadas na Figura 22. Posteriormente, de forma a possibilitar a análise dos materiais no microscópio eletrônico de varredura, foi necessário, além dos procedimentos de preparação das amostras citados anteriormente, uma metalização com uma camada ultrafina de ouro, já que as amostras não são condutoras de eletricidade.



**Figura 21 - Politriz automática para polimento das amostras.**

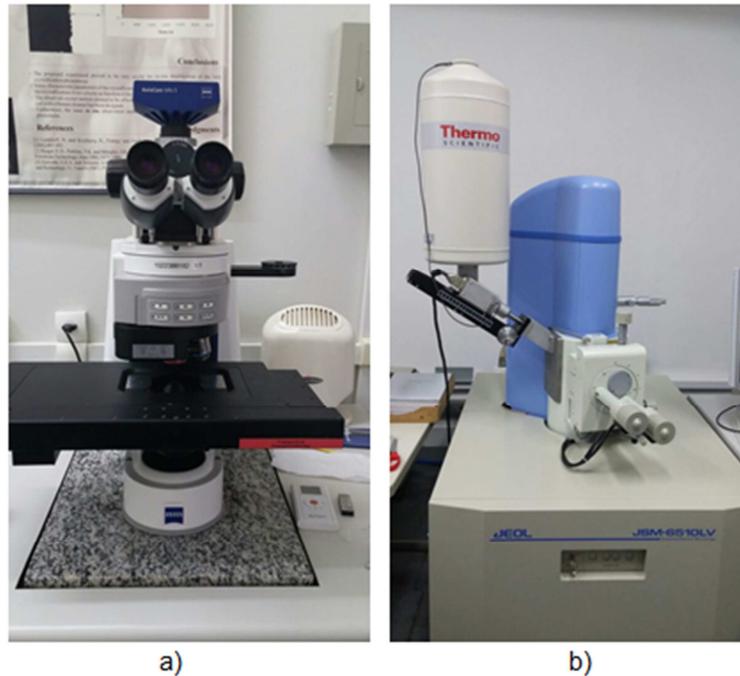


**Figura 22 - Amostras de compósitos em resina isoftálica (a) e resina fenólica (b) para microscopia.**

Todas as imagens de microscopia óptica (com uso de microscópio modelo Zeiss AxioCam MRc 5) e microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM-6510 LV) foram obtidas nos laboratórios da PUC-Rio. Os equipamentos utilizados são apresentados na Figura 23. Com a técnica de microscopia eletrônica de varredura, as imagens foram capturadas usando detectores de elétrons secundários (SE), de elétrons retroespalhados (BSE) e de raios X característicos (EDS).

A utilização de detectores de elétrons retroespalhados contribuiu para uma melhor discriminação entre as fases dos materiais, visto a diferença de peso atômico entre os elementos constituintes nas matrizes poliméricas, como carbono e oxigênio e a sílica na fibra de vidro.

O detector de raios X característicos foi utilizado para identificar os constituintes dos dois materiais. O feixe de elétrons, ao incidir sobre o material, excita os elétrons mais externos dos átomos e os íons, que mudam de nível energético. Quando estes elétrons retornam para a posição original, liberam a energia adquirida que é emitida num comprimento de onda característico no espectro de raios X. Desta forma, com este comprimento, é possível conhecer os componentes químicos do material estudado.



**Figura 23 - Microscópio Óptico (a) e Microscópio Eletrônico de Varredura (b) utilizados na análise das microscopias.**

Para obter as propriedades micromecânicas de materiais compósitos, através da regra das misturas, é preciso conhecer a fração volumétrica de cada um de seus constituintes. Destarte, é necessária uma avaliação quantitativa mais detalhada da distribuição e orientação das fibras. Esta avaliação utiliza técnicas de processamento digital de imagens, que incluem etapas de pré-processamento, segmentação, pós processamento e obtenção dos parâmetros requeridos.

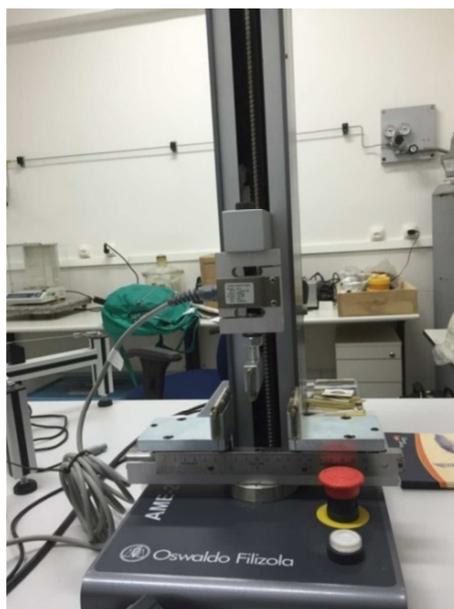
O processamento digital de imagens envolve as operações sobre a imagem digitalizada com o objetivo de obter e interpretar informações importantes da imagem. Neste trabalho, estas operações foram realizadas com o *software* Fiji ImageJ. A primeira etapa, pré-processamento, consiste em uma filtragem para eliminação de ruídos, para obter maior definição e contraste entre a matriz, fibras, vazios e carga. Foi utilizado inicialmente um pré-processamento com o filtro *Non Local Means* e, num segundo momento, a eliminação de pequenas fibras e vazios por um critério de tamanho mínimo. Uma das etapas mais importantes e de maior complexidade é a segmentação, quando os objetos de interesse são identificados e separados por características de similaridade. Esta segmentação das fibras, matriz e carga (quando aplicável) foi realizada estabelecendo-se um limiar de separação entre um fundo e os objetos a serem segmentados. Foi realizada uma escolha de limiar manual do histograma da

imagem, onde o ajuste foi feito até que uma segmentação razoável fosse alcançada. O Apêndice B apresenta um passo a passo simplificado do uso das ferramentas de processamento digital de imagens.

#### 4.4

#### **Ensaio de Flexão em três pontos para avaliação dos materiais pela macromecânica**

Os ensaios de flexão foram realizados na PUC-Rio. Os compósitos de matriz fenólica na condição de como recebido foram ensaiados no Laboratório de Microcaracterização de Materiais. Os corpos de prova do compósito isoftálico foram confeccionados com maior espessura e, portanto, foi necessária uma máquina de maior capacidade de carga para o ensaio de flexão. Com isso, estes materiais compósitos de resina isoftálica e também os de resina fenólica após exposição térmica, foram ensaiados no Laboratório de Estruturas e Materiais do Departamento de Engenharia Civil. A Figura 24 mostra a máquina de ensaios mecânicos marca Oswaldo Filizola, modelo AME-2kN, de 2 kN de capacidade, onde os ensaios dos compósitos de resina fenólica como recebido foram realizados. A Figura 25 apresenta a máquina de ensaio universal, marca MTS, com capacidade de 50 kN, localizada no Laboratório de Materiais da Engenharia Civil, onde os demais corpos de prova foram ensaiados.

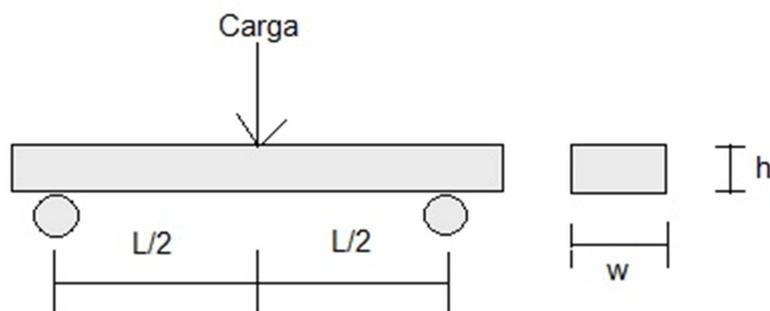


**Figura 24 - Dispositivo para ensaio de flexão a três pontos do Laboratório de Microcaracterização de Materiais.**



**Figura 25 - Dispositivo para ensaio de flexão em três pontos do Laboratório de Estruturas e Materiais da Civil.**

O procedimento experimental para o ensaio de flexão consiste na aplicação de uma força no centro do corpo de prova, como desenho esquemático da Figura 26, no ponto onde a flexão será máxima. Para os ensaios desenvolvidos neste trabalho foi definida uma velocidade constante de aplicação da carga igual a 2 mm / min.



**Figura 26 - Desenho esquemático da aplicação da carga no ensaio de flexão em três pontos.**

Para os ensaios de flexão, os corpos de prova foram preparados na forma de placas retangulares, a partir de cortes nos perfis tipo I e perfis quadrados. Os corpos de prova foram confeccionados de maneira que o comprimento destas placas estivesse alinhado à direção das fibras. O tamanho destes corpos de prova foi determinado considerando a espessura original de cada perfil e as demais dimensões em conformidade com os requisitos das normas de ensaio de flexão de referência.

Para o perfil I, do compósito em resina fenólica, os corpos de prova foram obtidos da alma da viga I, com as dimensões médias de 19,5 mm de largura e 4,2 mm de espessura. O comprimento médio de 90,5 mm foi especificado de tal modo que a razão entre a distância entre os suportes no ensaio de flexão (ou vão, L) e a espessura (h) fosse próximo a 16, sendo o vão definido como igual a 75,0 mm. Foram ensaiados no total 25 corpos de prova de compósito de resina fenólica (5 do material como recebido e mais 5 para cada intervalo de exposição térmica: de 30, 60, 90 e 120 minutos).

Os espécimes de compósito isoftálico foram confeccionados a partir de um dos lados do perfil quadrado. Com citado anteriormente, este perfil apresenta maior espessura média, em comparação ao perfil fenólico, de 6,9 mm. Com isso, o comprimento médio dos corpos de prova também precisou ser maior, com o objetivo de manter a razão entre a distância dos suportes e a espessura em 16, como recomendado na norma ASTM D790 (ASTM, 2010). Esta dimensão foi definida como 135,0 mm, a largura média dos espécimes como 25,0 mm e o vão entre os suportes como 112 mm. Foram ensaiados 24 corpos de prova do compósito isoftálico (5 do material como recebido, 5 do material sujeito à elevação de temperatura por 30 minutos, 4 para 60 minutos de exposição, 5 para 90 minutos e os 5 restantes para degradação térmica por 120 minutos).

#### 4.5

#### **Ensaio de exposição dos materiais a alta temperatura**

Para posterior avaliação da retenção das propriedades mecânicas após degradação térmica, os materiais foram submetidos a um ensaio de exposição à temperatura elevada. A partir das temperaturas críticas de degradação resultantes da análise termogravimétrica, pôde-se definir os cenários de tempo e temperatura.

Nos ensaios normalizados para certificação de materiais compósitos com resistência ao fogo, tais como os das normas ISO 834 (ISO, 2012) ou ASTM E119 (ASTM, 2012), as temperaturas atingem valores em torno de 900 °C. No entanto, no presente trabalho optou-se por submeter os materiais a temperaturas mais baixas, considerando que o objetivo é avaliar um material pultrudado localizado numa região próxima a um incêndio e não sujeito a uma exposição direta à chama. Além disso, como os perfis confeccionados com os materiais

estudados são para instalação em áreas abertas entende-se que as temperaturas de exposição podem ser inferiores às dos ensaios de homologação desses materiais.

Outra variável importante do ensaio de degradação térmica é o tempo de exposição à temperatura elevada, traduzido pelo tempo no qual os materiais estarão contidos no forno. De acordo com o indicado no trabalho de MOURITZ e MATHYS de 2000, a Marinha dos Estados Unidos recomenda que as estruturas de materiais compósitos instaladas em seus navios apresentem retenção de propriedades mecânicas durante ou após um incêndio por um período entre 30 e 60 minutos. Apesar disso, para este estudo optou-se por avaliar os materiais com uma exposição também a um tempo maior, considerando intervalos de 30, 60, 90 e 120 minutos no interior do forno.

Como o objetivo deste trabalho é comparar o comportamento de materiais compósitos fabricados com duas diferentes matrizes poliméricas, decidiu-se aplicar a mesma temperatura e mesmo tempo de exposição para os ensaios de degradação dos dois materiais. Como as temperaturas de degradação do composto isoftálico se mostraram mais baixas pelo ensaio termogravimétrico, essas foram as temperaturas limitantes para o ensaio em forno, de forma a garantir que o compósito de matriz isoftálica ainda apresente funcionalidade mínima após o ensaio de exposição à temperatura elevada. Definiu-se então um aquecimento a uma temperatura de 250 °C por um período de até 120 minutos.

Os materiais foram submetidos à elevação de temperatura em um forno mufla da marca QUIMIS no Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), apresentado na Figura 27. O ensaio de exposição à alta temperatura foi realizado em dois momentos distintos, um inicial para os compósitos de resina isoftálica e posteriormente para os de resina fenólica. Para estes ensaios, inicialmente a temperatura do forno foi programada para 250 °C e após a estabilização desta temperatura, os corpos de prova foram colocados no forno, em um total de vinte corpos de provas de cada material. Em um primeiro momento, apenas um corpo de prova de compósito isoftálico foi exposto à alta temperatura, com o objetivo de confirmar que a temperatura escolhida estava adequada ao material. Após esta confirmação, cinco corpos de provas foram expostos à temperatura de 250 °C, no período de 30 minutos de ensaio. Após este intervalo, mais quatro espécimes foram colocados no forno por 60

minutos, cinco por 90 minutos e o último grupo de cinco permaneceu no forno até o período final proposto no trabalho (120 minutos).

Os compósitos de resina fenólica foram ensaiados no forno de maneira similar e um total de vinte corpos de provas foi submetido à temperatura de 250 °C. Cinco corpos de provas permaneceram 30 minutos no forno, cinco permaneceram 60 minutos, cinco por 90 minutos e os cinco restantes foram retirados do forno passados 120 minutos de exposição térmica.



**Figura 27 - Forno mufla para ensaio de exposição à alta temperatura.**