

unesp  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

LÍVIA MEDEIROS NUNES

**CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO SISTEMA RESINA
EPÓXI/FIBRA DE CARBONO**

Guaratinguetá
2013

LÍVIA MEDEIROS NUNES

**CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO SISTEMA RESINA
EPÓXI/FIBRA DE CARBONO**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá
2013

N972c Nunes, Livia Medeiros
Cinética de degradação do sistema resina epóxi/fibra de carbono /
Livia Medeiros Nunes– Guaratinguetá : [s.n], 2013.
62 f. : il.
Bibliografia: f. 57-62

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.
Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

1. Fibras de carbono 2. Resinas Epoxi 3. Análise térmica I. Título

CDU 669.784

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO SISTEMA RESINA EPOXI/FIBRA DE CARBONO

Lívia Medeiros Nunes

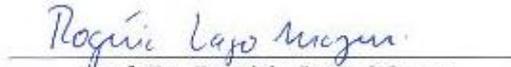
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO
COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

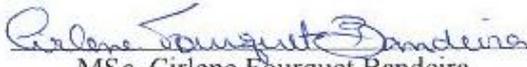
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. Marcos Valério Ribeiro
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Orientador UNESP-Guaratinguetá


Prof. Dr. Rogério Lago Mazur
UNESP-Guaratinguetá


MSc. Cirlene Fourquet Bandeira
UNESP-Guaratinguetá

Dezembro 2013

Dedicatória

Aos meus pais e à minha irmã.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, pela orientação neste trabalho, pela confiança, ajuda, paciência, apoio e amizade.

Aos professores da Unesp-Guaratinguetá que direta ou indiretamente me ajudaram a concluir este trabalho. Em especial, aos professores Ana Paula Rosifini Alves e Rogério Hein que me ajudaram muito quando cheguei à universidade e ao professor José Marques Luiz pelas dicas e ajuda neste trabalho.

Aos funcionários, técnicos e bibliotecárias da Unesp-Guaratinguetá.

Ao CPqD, aos amigos que fiz nesta empresa e em especial ao Gibran da Cunha Vasconcelos e Tiago Felipe dos Santos Abreu, sou muito grata a todos os conselhos, ensinamentos, ajuda e amizade.

As minhas amigas de infância, aos amigos que conheci na Unesp-Guaratinguetá e nas outras instituições as quais passei, obrigada pelos momentos em que estivemos juntos.

Ao Raphael G. Allegrini por estar ao meu lado sempre, pelo amor, carinho, amizade, apoio, paciência, ajuda, muito obrigada por tudo.

A minha família por todos os momentos juntos, vibrando a cada conquista. Aos meus pais, Eden e Elizabeth pelo amor e ajuda de sempre que me proporcionaram chegar até aqui. A minha irmã Ligia que sempre torce por mim, amo vocês mais que tudo.

A Deus por estar sempre comigo.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que estiveram ao meu lado e torcem por mim, o meu muito obrigada!

NUNES, L. M. **Cinética de degradação do sistema resina epóxi/fibra de carbono** 2013. 62f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

RESUMO

Com o aumento da demanda em energia elétrica, a recapitação de linhas de transmissão se faz necessária apesar das restrições ambientais e travessias em áreas densamente povoadas em se construir novas linhas de transmissão e distribuição. A saída é aproveitar as linhas atualmente existentes, substituindo-se os cabos condutores antigos, por cabos novos, com maior capacidade de transmissão de energia elétrica, além do controle da flecha do cabo instalado. A maior demanda por energia elétrica aumentou a corrente elétrica nos fios condutores e estes devem suportar temperaturas de até 150°C ou acima, sem risco de aumento da flecha além dos limites estabelecidos. No caso das travessias em longos vãos ou áreas densamente povoadas, a flecha elevada decorre do peso do cabo lançado no vão. O tipo do cabo determina o peso, a flecha do cabo condutor, a altura e as dimensões das torres, que são os itens que mais influem no investimento de uma linha. Logo, para redução tanto do custo de investimento como de manutenção da linha, o emprego de um cabo mais leve poderá reduzir tanto o número como a altura das torres, com retorno financeiro de curto e longo prazo. Portanto, visando aumentar a quantidade de energia transmitida, reduzir o número de torres construídas e as flechas, recomenda-se no atual trabalho a substituição do material tradicional do núcleo (aço ou alumínio) por ligas alternativas ou novos materiais, no caso um material compósito, que apresente baixa densidade, elevada rigidez (módulo de elasticidade) e assim, utilizar os sistemas pultrudados de fibra de carbono com resina epóxi como matriz e realizar o estudo da cinética de degradação do mesmo por meio de análise termogravimétrica (TGA), além da análise dinâmico-mecânica (DMA), análise termomecânica (TMA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), segundo suas respectivas normas.

Palavras-chave: Pultrudado de Fibra de carbono. Resina epóxi. Cinética de Degradação. Análise Térmica. Cabos condutores.

NUNES, L. M. **Kinetics of degradation of epoxy/carbon fiber resin.** 2013. 62f. Graduate Work (Graduate in Materials Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

With the increasing demand for electricity, the retraining of transmission lines is necessary despite environmental restrictions and crossings in densely populated areas to build new transmission and distribution lines. Solution is reuse the existent cables, replacing the old conductor cables for new cables with higher capacity power transmission, and control of sag installed. The increasing demand for electrical power has increased the electric current on the wires and therefore, it must bear out temperatures of 150°C or more, without the risk of the increasing sag beyond the established limits. In the case of long crossings or densely populated areas, sag is due to high weight of the cable on clearance. The cable type determines the weight, sag, height and the towers dimensions, which are the items that most influence the investment of the transmission line. Hence, to reduce both cost of investment and maintenance of the line, the use of a lighter cable can reduce both number and the height of the towers, with financial return on short and long term. Therefore, in order to increase the amount of transmitted energy and reduce the number of built towers and sag, is recommended in the current work substitute the current core material (steel or aluminium) for alternatives alloys or new materials, in this case a composite, which has low density, elevated stiffness (elasticity module), thus apply the pultruded carbon fiber with epoxy resin as matrix systems and perform the study of the kinetics of degradation by thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC), according to their respective standards.

Keywords: Pultruded of carbon fiber. Epoxy resin. Kinetics of degradation. Thermogravimetric Analysis. Conductor cables.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 Considerações Iniciais.....	10
1.2 Motivação.....	12
1.3 Justificativa.....	13
1.4 Objetivo.....	14
1.5 Organização do trabalho.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Materiais Compósitos.....	16
2.2 Matrizes.....	17
2.2.1 Matrizes Termorrígidas.....	18
2.2.2 Resina Epóxi.....	20
2.3 Fibra de Carbono.....	23
2.4 Aplicações de compósitos na área elétrica.....	24
2.5 Processo de Pultrusão.....	27
2.6 Análise Térmica.....	28
2.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	29
2.6.2 Análise Termomecânica (TMA).....	30
2.6.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	31
2.6.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	31
2.6.4.1 Estudo da cinética de degradação.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Materiais.....	37
3.2 Caracterização.....	38
3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	38
3.2.2 Análise Termomecânica (TMA).....	39
3.2.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	40
3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	43
4.2 Análise Termomecânica (TMA).....	44
4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	45
5 CONCLUSÃO.....	54
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
APÊNDICE.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

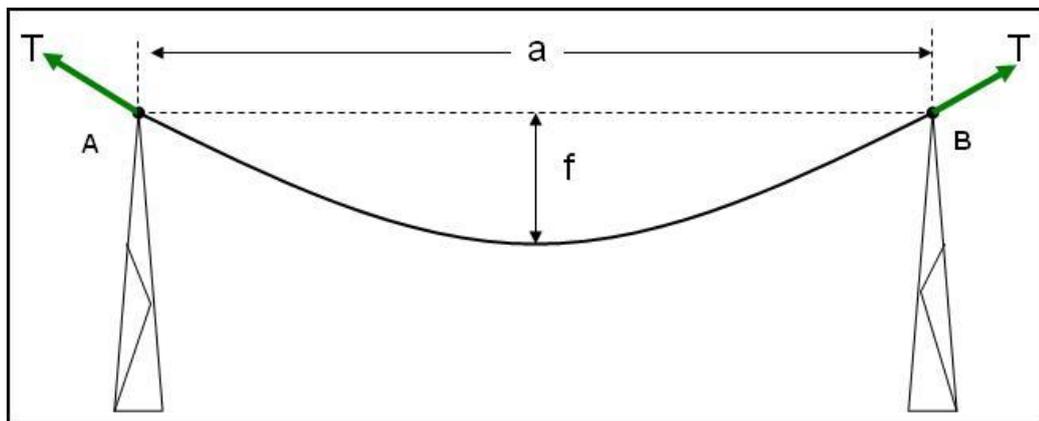
1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

As grandes linhas aéreas de transmissão de energia são atualmente utilizadas para conduzir, de forma prática, a energia da planta de geração até as áreas populacionais e como os custos e as questões ambientais tem sido um empecilho a esta finalidade, nestes últimos anos as companhias distribuidoras de energia têm enfrentado desafios para aumentar a capacidade de transmissão de energia de suas linhas.

O desempenho das redes de transmissão de energia é limitado pelo vão entre a flecha e as torres. Flecha pode ser definida como, a diferença entre a posição inicial do cabo e a posição que este ocupa quando alguma força atua sobre o mesmo (Figura 1), ou seja, a distância entre a posição pré-definida que o cabo deveria ocupar e a posição que este ocupa devido à ação de seu peso. Reaplicar força mecânica para reduzir a flecha da rede é considerado um método economicamente eficiente para aumentar a capacidade de transmissão da mesma, habilitando-a a operar em temperaturas mais elevadas (KOPSIDAS, K.; ROWLAND, S. M., 2009).

Figura 1. Linha aérea de transmissão de energia elétrica, onde f é a flecha.



Fonte: (www.google.com.br)

No começo dos anos 70 desenvolveram-se principalmente os processos de produção de condutores de alumínio para aumentar o desempenho dos cabos, particularmente visando a substituição dos condutores de cobre os quais eram mais utilizados (BARBER K. W.; CALLAGHAN K. J., 1995).

Atualmente, os cabos condutores estão sendo substituídos por cabos novos, pois os antigos com fios condutores de alumínio não suportam temperaturas elevadas.

Com isso, é necessário um estudo profundo sobre os materiais compósitos e uma análise térmica para aplicarmos não só em cabos de alta tensão, como em outras áreas, por exemplo, nas indústrias aeronáuticas.

A economia sustentável a nível mundial cresceu e a qualidade de vida das pessoas depende agora do uso de produtos alternativos na arquitetura e construção, como por exemplo, os desperdícios industriais, convencionalmente designados de “materiais verdes” (EIRES, R.; JALALI, S.; CAMÕES, A., 2010).

Os materiais compósitos de alto desempenho foram introduzidos de maneira definitiva na indústria aeroespacial e em várias áreas da indústria eletroeletrônicas e de comunicação. O desenvolvimento de fibras de carbono, boro, quartzo, ofereceram ao projetista a oportunidade de flexibilizar os projetos estruturais, atendendo as necessidades de desempenho em voo de aeronaves e veículos de reentrada. Os avanços dos compósitos criaram novas oportunidades para estruturas de alto desempenho e baixo custo, favorecendo o desenvolvimento de sistemas estratégicos, como na área de mísseis, foguetes e aeronaves de geometria complexa (BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C., 2000).

Após décadas de uso restrito em alguns setores da indústria, devido ao seu custo de obtenção, os compósitos poliméricos estruturais, também denominados avançados, têm ampliado a sua utilização em diferentes setores da indústria moderna, com um crescimento de uso de 5% ao ano (BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C., 2000).

Mais recentemente, mesmo no setor aeroespacial, a obtenção de componentes em compósitos estruturais tem procurado correlacionar as propriedades dos materiais, o desempenho estrutural do componente e os diferentes processos de manufatura com a redução de custo. Processos que favoreçam maior produtividade a menores custos e com qualidade compatível à utilização do produto estão sendo investigados. Com isto, os compósitos avançados têm ampliado as suas aplicações em outras áreas da engenharia, ao nível mundial (BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C., 2000).

Particularmente, as resinas do tipo epóxi apresentam boas propriedades mecânicas, resistência química, baixa porcentagem de contração e fácil processamento (PAIVA, J. M. F. et al., 2006).

Para os cabos de transmissão de energia, além das elevadas propriedades mecânicas (tração, compressão, cisalhamento, etc.), é importante que seja verificada a sua temperatura de transição vítrea (Tg), que pode ser determinada por análise térmica. Em geral, a Tg está

relacionada à região de transição vítrea para uma ampla variedade de polímeros termoplásticos e termorrígidos (PAIVA, J. M. F. et al., 2006).

A transição vítrea ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente (geralmente de fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à rotação de ligações. Sob estas condições o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico (PAIVA, J. M. F. et al., 2006).

A análise térmica é uma parte integral na pesquisa e desenvolvimento de materiais energéticos. Os processos físico-químicos que ocorrem durante a decomposição térmica controla seu desempenho. Além disso, promove uma medida relativa de sua estabilidade térmica. Assim, uma investigação da cinética de decomposição desses materiais é importante para prever seu desempenho e avaliar uma aplicabilidade segura (PISHARATH e ANG, 2007).

1.2 Motivação

A recapitação das linhas de transmissão e de distribuição existentes e as grandes travessias necessárias em linhas aéreas de transmissão colocam como desafio tecnológico, do ponto de vista do cabo, o controle da flecha do cabo instalado. Desta forma, a recapitação de linhas de transmissão e distribuição se faz necessário para atender o aumento da demanda em energia elétrica. Restrições ambientais e às travessias em áreas densamente povoadas tornam difícil em vários países (inclusive para o Brasil), a construção de novas linhas de transmissão e distribuição. Uma solução pode ser encontrada no aproveitamento das linhas atualmente existentes, substituindo-se os cabos condutores antigos, por cabos novos, com maior capacidade de transmissão de energia elétrica. Cabos antigos com fios condutores de alumínio não suportam temperaturas de operação maiores que 90°C. A maior demanda por energia elétrica aumentou a corrente elétrica nos fios condutores e estes devem suportar temperaturas de até 150°C ou acima, sem risco de aumento da flecha além dos limites estabelecidos.

Considerando-se travessias em longos vãos ou áreas densamente povoadas, a flecha elevada decorre do elevado peso do cabo lançado no vão. O tipo do cabo (materiais constituintes dos fios condutores, materiais constituintes dos fios da alma ou núcleo, diâmetro dos fios, número dos fios, etc) determina o peso e a flecha do cabo condutor e,

consequentemente, a altura e as dimensões das torres, que são os itens que mais influenciam no investimento de uma linha de energia (KIESSLING, F., 2008). Logo, para redução tanto do custo de investimento como de manutenção da linha, o emprego de um cabo mais leve poderá reduzir tanto o número como a altura das torres, com retorno financeiro de curto e longo prazo.

Os desafios tecnológicos ligados à redução da flecha do cabo condutor têm sido abordados de formas distintas, tanto pelo lado do fio condutor, como do lado do núcleo ou alma do cabo.

A vantagem de se utilizar um compósito com matriz de resina epóxi é devido a ter melhor flexibilidade no cabo, favorecendo o “encordoamento” do cabo e a logística do carretel (transporte), além de o sistema apresentar menor flecha e ser mais resistente à fluência que o atual.

1.3 Justificativa

Do ponto de vista do núcleo, a abordagem tem sido substituir o material tradicional do núcleo - aço ou alumínio - por ligas alternativas ou novos materiais. Para controlar a flecha, o material do núcleo deve apresentar as seguintes características:

- baixa densidade, resultando em baixo peso do cabo;
- baixo coeficiente de expansão térmica linear, resultando em baixo alongamento do cabo devido às temperaturas elevadas dos fios condutores;
- elevada rigidez, isto é, elevado módulo de elasticidade, resultando em baixa deformação com o aumento dos esforços mecânicos no cabo condutor.

O foco deste trabalho é o núcleo do cabo e visa investigar materiais que apresentem as características acima, projetos de cabo que fazem uso de novos materiais, especialmente materiais compósitos, além de inovações como a incorporação de funções de autosensoriamento para avaliação do ambiente do cabo (tensões mecânicas externas, temperatura, flecha) e o estado de degradação dos materiais.

Existem já diversas opções de cabo no mercado direcionadas para recapacitação e longos vãos, com núcleo com materiais alternativos ao aço e alumínio (ALAWAR, BOSZE, NUTT, 2005; JOHNSON, ANDERSON, 2001; KOTAKA et al., 2000). Entretanto, o licenciamento das tecnologias de confecção do núcleo com materiais especiais por parte dos detentores dessas tecnologias têm se mostrado muito difícil, havendo muitas restrições tanto

técnicas como comerciais. Por outro lado, a produção do núcleo de cabos condutores com materiais compósitos permite inovações que podem resultar em produtos (núcleos e cabos) diferenciados e melhores que os atuais disponíveis.

1.4 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a cinética de degradação do material pultrudado de resina epóxi/ fibra de carbono sob condições não-isotérmicas, estabelecendo parâmetros cinéticos (fator pré-exponencial e energia de ativação). Para isso, será utilizada a análise termogravimétrica (TGA). Adicionalmente, as varetas de resina epóxi/ fibras de carbono processadas a partir do processo de pultrusão serão caracterizadas pela análise dinâmico-mecânica (DMA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e análise termomecânica (TMA).

1.5 Organização do trabalho

Este trabalho encontra-se organizado fundamentalmente em 5 capítulos. O primeiro capítulo aborda uma introdução com considerações iniciais sobre o estado da arte em que este trabalho encontra-se inserido, além da motivação, justificativa e objetivo.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica atualizada, mencionando as principais considerações sobre materiais compósitos, cinética de degradação e processamento por pultrusão e como foi realizada a cinética de degradação destes materiais.

No terceiro capítulo encontram-se descritos os materiais utilizados neste trabalho, a maneira como foram processados e as metodologias de caracterização.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos, com ênfase na cinética de degradação dos compósitos estudados. Além disso, são apresentados os resultados provenientes das análises de DSC, DMA e TMA, complementando a caracterização do material em estudo.

O Capítulo 5 apresenta as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste Trabalho de Graduação de forma objetiva, assim como as sugestões para trabalhos futuros.

Por fim, são apresentadas todas as Referências Bibliográficas consultadas, de acordo com a norma ABNT NBR 6023 de 2002 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2002).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Compósitos

Os materiais compósitos ou conjugados são materiais heterogêneos, multifásicos, resultantes da combinação de um reforço e uma matriz, sendo o reforço o material que dá resistência ao esforço e a matriz, o meio de transferência.

A fabricação de produtos com baixa massa específica (inferior à dos metais e cerâmicas), alta resistência mecânica, alta tenacidade, elevada resistência química e boa estabilidade térmica, é obtida a partir de parâmetros previamente estabelecidos, visando uma determinada aplicação (SMITH, 1987). O grande objetivo dos compósitos é aliar as propriedades dos materiais que o constituem, resultando, de um modo geral, em materiais com resistência mecânica e à corrosão relativamente elevadas, boa tenacidade e baixa densidade (KAW, 1997).

Os compósitos poliméricos avançados são definidos por materiais com elevados requisitos de aplicação. Grande parte do desenvolvimento da tecnologia dos compósitos poliméricos avançados tem como uma de suas finalidades formar um conjunto de materiais que combine elevadas resistências, rigidez e baixa massa específica. Entretanto, a definição avançado não reflete somente tais finalidades, podendo esta ser empregada para aplicações eletrônicas, térmicas, etc (REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C., 2011).

Estes materiais podem oferecer aos componentes estruturais, elevada resistência à fadiga e à corrosão, baixa condutividade térmica, isolamento acústico e térmico e facilidade de obtenção de geometrias complexas, assegurando-lhes melhor desempenho em serviço (COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C., 2005).

Diferentes tipos de compósitos apresentam características bem diversas entre si, e os seus usos em diferentes aplicações dependem de fatores tais como: desempenho estrutural, preço e disponibilidade das matérias-primas, cadência do processo de fabricação, grau de cura para matrizes termorrígidas, entre outros parâmetros (GUO et. al., 2005; SHARMA, RAO, BIJWE, 2009; NETO, PARDINI, 2006).

2.2 Matrizes

O compósito é composto por uma ou mais tipos de matrizes (fase contínua). O desempenho estrutural do compósito depende da disposição das fibras em uma ou mais direções que podem ser empilhadas em uma seqüência de camadas, definidas no projeto do laminado, a fim de se obter produtos com valores desejáveis de resistência (FRANCO, 2003).

A matriz é a fase que dá forma ao compósito, e tem as seguintes funções adicionais: 1) transfere carga dentro e fora das fibras, 2) separa as fibras para prevenir falha de fibras adjacentes quando uma falha, e 3) protege a fibra do ambiente. A força da ligação interfacial fibra/matriz é crucial na determinação da resistência do compósito. Assim, pode ser necessária a utilização de um tratamento superficial nas fibras objetivando melhorar a força das ligações, durabilidade, ou simplesmente para reduzir danos ao compósito (BAKER, DUTTON e KELLY, 2004).

A matriz também é um constituinte importante, pois tem as funções de agregar as fibras, dar proteção à superfície das mesmas contra danos por abrasão e atenuar os efeitos adversos das condições ambientais, como altas temperaturas e umidade, durante a utilização do compósito. A matriz deve ter uma adesão adequada à superfície do reforço, de tal forma que durante o carregamento aplicado ao compósito, tenha capacidade de se deformar e transferir a carga para as fibras contínuas e/ou descontínuas do compósito (MAYER, 2003).

A fase matriz pode ser feita de metais, cerâmicas ou polímeros. Suas principais funções são: ligar as fibras entre si, distribuir a tensão de forma uniforme entre as fibras, fornecer ductibilidade e proteger as fibras contra danos superficiais resultantes da abrasão mecânica ou de reações químicas com o ambiente (CALLISTER, 2008).

Os polímeros utilizados na matriz de compósito podem ser classificados em polímeros termoplásticos ou termorrígidos. Os polímeros termoplásticos, comparados aos termorrígidos, possuem maior tenacidade à fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos. Mantendo-se continuamente como uma alternativa de aplicação em estruturas por possuir essas vantagens. No entanto, os termorrígidos ainda são responsáveis pela maior demanda de matrizes para compósitos estruturais, tanto porque, podem ser tenacificados quando necessário e não apresentam problemas ao trabalhar em altas temperaturas (KAW, 1997).

Se tomarmos como exemplo os compósitos obtidos a partir de matriz polimérica, constatamos que as fibras de reforço mais utilizadas a nível comercial são as fibras de carbono, fibra de vidro-E e fibras de aramida. Estas fibras conferem alta rigidez e resistência a

componentes que as utilizam. Mais recentemente fibras de polietileno de ultra-alta massa molecular e fibras de co-poliésteres aromáticos (PBO) têm sido utilizadas componentes sujeitos ao impacto. As matrizes poliméricas (termorrígidas e termoplásticas), embora apresentem baixa massa específica, são bem menos resistentes e rígidas que as fibras. Esta peculiaridade faz com que as propriedades mecânicas (tensões de ruptura e constantes elásticas) dos compósitos poliméricos utilizados em aplicações de engenharia sejam significativamente influenciadas tanto pela orientação (ângulo de direcionamento) das fibras em relação às solicitações mecânicas, como pelas frações volumétricas de seus constituintes individuais (NETO, PARDINI, 2006).

A principal diferença entre essas duas categorias é que, a matriz termoplástica pode ser refundida enquanto que a matriz termorrígida, após a cura, não pode ser submetida à outra fundição. Cita-se como exemplo de matrizes poliméricas termoplásticas, o PEEK (poli(éter-éter-cetona)), a PSU poli(sulfona) e o PEI (poli(éterimida)) (HOBBIENBRUKEN, T. et al., 2006).

Como principais representantes das matrizes poliméricas termorrígidas, podem ser citadas as resinas epóxi, fenólicas e as poliimidas. Dentre essas, a resina epóxi é a que vem sendo mais utilizadas devido a proporcionar compósitos com um melhor desempenho mecânico associado a sua facilidade de manuseio. Entretanto, a resina fenólica possui melhor resistência ao fogo, enquanto que a poliimida apresenta melhor resistência a temperaturas elevadas (próximas a 260°C). Para muitas dessas matrizes termorrígidas, a resistência à tensão em tração encontra-se na faixa de 20 a 40 MPa (HOBBIENBRUKEN, T. et al., 2006).

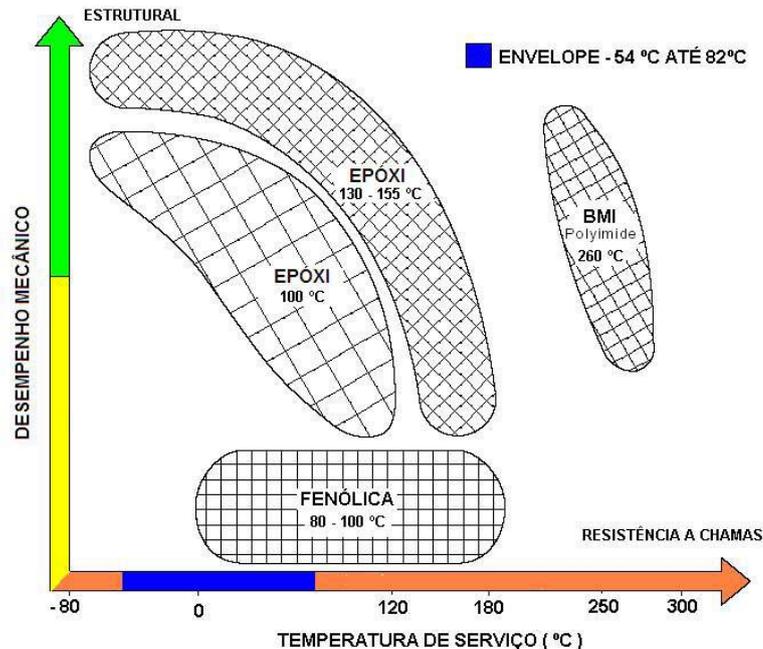
2.2.1 Matrizes termorrígidas

Atualmente a matriz mais utilizada em materiais compósitos é a polimérica, principalmente porque as resistências são muito inferiores se comparadas com outros materiais, por exemplo, metais e cerâmicos e assim utilizam-se reforços que trazem benefícios no desempenho mecânico do material. O processamento destes compósitos poliméricos não precisa de altas pressões e elevadas temperaturas (GIBRAN, 2010).

As matrizes termorrígidas têm aplicações predominantes no setor aeronáutico, por apresentarem menor custo e desempenho mecânico aos compósitos obtidos com matriz termoplástica, tais como: maiores valores de tensão à ruptura e módulo de cisalhamento (MAZUMDAR, 2002).

A Figura 3 apresenta comparativamente o desempenho mecânico em função da temperatura para as resinas termorrígidas mais utilizadas em compósitos aeronáuticos.

Figura 3. Desempenho mecânico das resinas termorrígidas mais utilizadas em função da temperatura de serviço



Fonte: (HEXCEL COMPOSITES, 1997).

Para matrizes termorrígidas tais como as resinas epoxídicas, fenólicas e furfurílicas, a temperatura de processamento varia tipicamente da temperatura ambiente até aproximadamente 210°C; enquanto, para termoplásticos, tais como poliimida (PI), poliétersulfona (PES), poliétercetona (PEEK) e poliéterimida (PEI), a temperatura de processamento varia geralmente entre 210 e 400°C. Logo, o custo no processamento de compósitos termorrígidos é reduzido quando comparado aos termoplásticos.

A principal característica das matrizes termorrígidas é que estas após a cura permanecem rígidas devido à formação de uma estrutura molecular reticulada, não apresentando fusão, mas decomposição com o aumento da temperatura, sendo esta uma mudança irreversível. Estas matrizes são geralmente mais rígidas e mais frágeis que as termoplásticas possuindo, no entanto, melhor estabilidade dimensional, pois uma vez curados não podem ser refundidos ou reformados. Durante a cura, eles formam cadeias moleculares tridimensionais, chamadas ligações cruzadas. Quanto maior a densidade dessas ligações, as moléculas são menos flexíveis, ou seja, mais rígidas e termicamente estáveis (MAZUMDAR, 2002).

As matrizes termorrígidas são polímeros provenientes de um oligômero na forma de um líquido viscoso ou em pó, que com o aquecimento se solidificam, formando uma estrutura tridimensional, reticulada com ligações cruzadas. São geralmente mais frágeis e muito raramente são utilizados sem algum tipo de reforço. Devido às suas estruturas com ligações cruzadas, estes polímeros apresentam boa resistência à fluência e boas propriedades a temperatura elevada, apesar do módulo e resistência diminuírem com a temperatura (NETO, PARDINI, 2006).

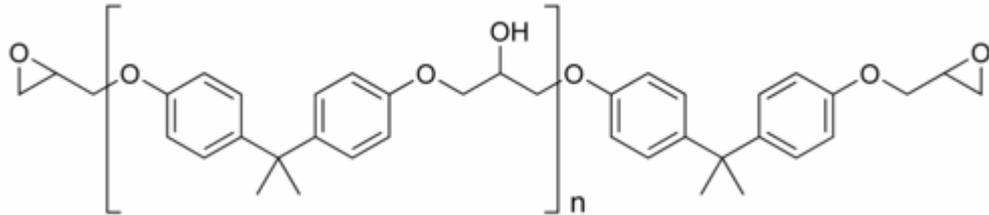
2.2.2 Resina Epóxi

As resinas epóxi foram introduzidas no mercado após a Segunda Guerra Mundial e podem ser consideradas como um avanço tecnológico sobre as resinas fenólicas e poliéster. Estas resinas têm uma série de vantagens quando utilizadas como matrizes de compósitos se comparadas a outras matrizes poliméricas. Entre outras, pode-se citar as excelentes propriedades mecânicas associadas com as fibras de reforço, a boa impregnação destes materiais, estabilidade dimensional, excelente aderência a uma vasta quantidade de substratos, a baixa contração na cura, ao bom comportamento térmico, a resistência à abrasão, além de apresentarem excelente resistência química a bases e solventes orgânicos (com exceção das cetonas) (GAY, HOA, TSAI; 2003).

Resina epóxi (Figura 4) ou poliepóxido é uma matriz termorrígida que se endurece quando se mistura com um agente catalisador ou endurecedor. As resinas epóxi mais comuns são produtos de uma reação entre epíclorohidrina e bisfenol-a. As primeiras tentativas comerciais de preparo da resina a partir da epíclorohidrina aconteceram em 1927 nos Estados Unidos. O mérito da primeira síntese de uma resina baseada no bisfenol-a foi compartilhado entre o Dr. Pierre Castan da Suíça e o norte-americano Dr. S. O. Greenlee em 1936 (RIBEIRO, OLIVEIRA, MITSUSAWA, 2008). O trabalho do suíço foi licenciado pela empresa química Ciba-Geigy, também Suíça, que se converteu rapidamente, em um ano, numa das três maiores fabricantes mundiais de resina epóxi, encerrando os negócios no final dos anos 90. O trabalho do Dr. Greenlee foi desenvolvido para uma pequena empresa que, posteriormente, foi comprada pela Shell. Hoje em dia as resinas epóxis são utilizadas por uma infinidade de aplicações. Revestimento interno de embalagens de cerveja, refrigerante, cítricos, etc, são à base de resina epóxi. Placas de circuito impresso, a mainboard do

computador, encapsulamentos de componentes, pisos industriais, tintas anticorrosivas, pintura em pó também usam epóxi como base (RIBEIRO, OLIVEIRA, MITSUSAWA, 2008).

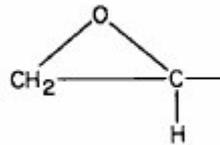
Figura 4. Fórmula estrutural da epóxi



Fonte: (RIBEIRO, OLIVEIRA, MITSUSAWA, 2008).

O termo geral epóxi refere-se ao grupo químico caracterizado por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono unidos entre si, como pode ser observado na Figura 5. O óxido de etileno, também conhecido como oxirano, é um exemplo de um grupo epóxi simples constituído de um anel de três membros (BAUER, 1989).

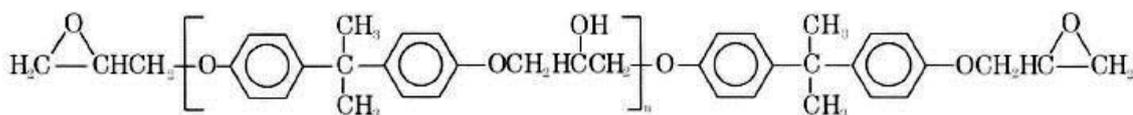
Figura 5. Grupo funcional característico de material epóxi



Fonte: (CHUNG, DEBORAH, 1994).

As resinas epóxi mais utilizadas têm como base o diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), cuja estrutura básica é apresentada na Figura 6, podendo esta ser sintetizada a partir de uma reação entre a epicloidrina e o bisfenol A:

Figura 6. Estrutura química de uma resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA)



Fonte: (NETO, PARDINI, 2006).

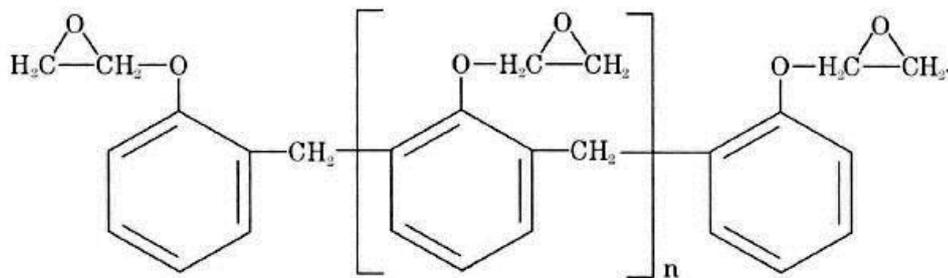
A relação molar epicloidrina/bisfenol A pode variar de 10:1 até 1,2:1, produzindo desde resinas líquidas até resinas sólidas na forma de oligômeros ou pré-polímero. A estrutura consiste de grupos epóxi terminais e uma unidade de repetição no meio. Como as unidades de

repetição (n) que podem ser incorporadas à molécula, variam, elas influenciam nas propriedades da resina.

As unidades de repetição (n) podem variar de 0 a 25, podendo ser obtidas resinas líquidas de baixa viscosidade ($0 < n < 1$), até resinas sólidas ($n > 1$).

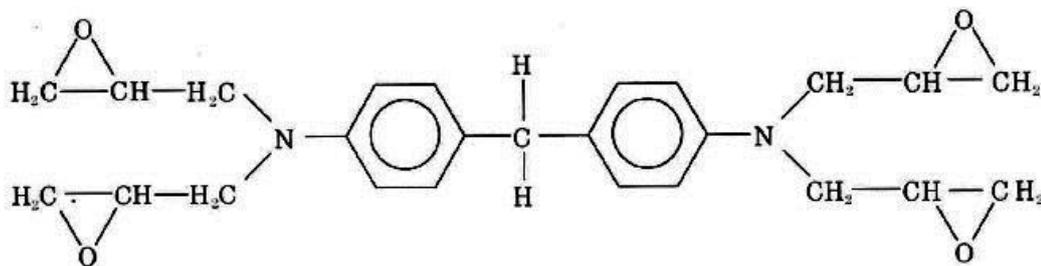
As resinas epóxi podem ser obtidas com características multifuncionais como as resinas glicidil éter novolaca, glicidil de aminas trifuncionais ou tetrafuncionais, mostradas nas Figuras 7 a 9. Estas geralmente apresentam elevada viscosidade a temperatura ambiente, permitindo obter materiais com maior grau de reticulação comparadas com as resinas do tipo DGEBA, fazendo com que seus artefatos tenham melhores desempenhos em altas temperaturas.

Figura 7. Estrutura química da resina epóxi-novolaca (REPN)



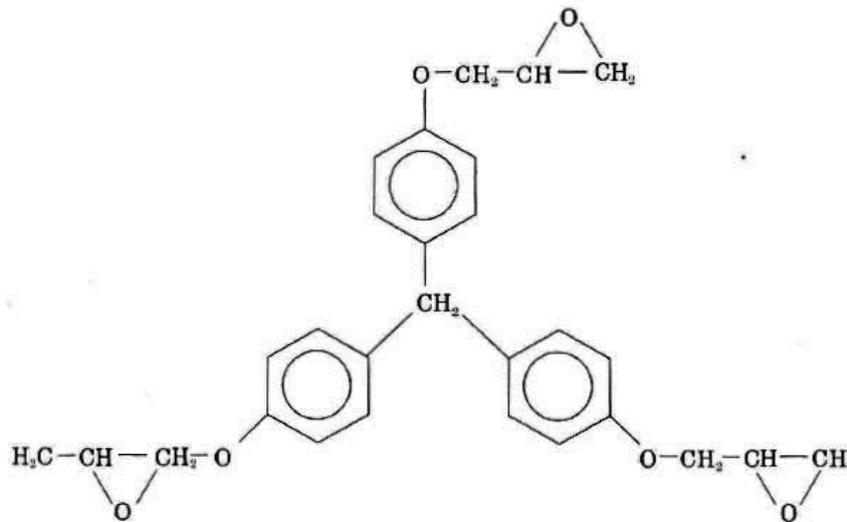
Fonte: (NETO, PARDINI, 2006).

Figura 8. Tetraglicidil metileno dianilina (TGMDA)



Fonte: (NETO, PARDINI, 2006).

Figura 9. Triglicidil tris(hidroxifenil) metano (TTHM)



Fonte: (NETO, PARDINI, 2006).

A alta viscosidade destas resinas à temperatura ambiente permite que pré-impregnados destes polímeros tenham boa adesibilidade e conformabilidade a superfícies complexas quando da moldagem. (NETO, PARDINI, 2006)

Uma enorme variedade de agentes de cura é empregada no processamento de resinas epóxi e estes são adequados aos ciclos de processamento. O tipo de agente de cura utilizado determina o tipo de reação de cura que ocorre, influencia a cinética de cura e o ciclo de processamento (viscosidade em função do tempo). (NETO, PARDINI, 2006)

A estequiometria da mistura epóxi/endurecedor é fundamental na definição das propriedades a serem obtidas do sistema curado. Essa relação afeta, após cura, a transição vítrea, o módulo elástico e a resistência mecânica. A resistência à tração de sistemas epóxi curados variam de 40 a 90 MPa, enquanto o módulo elástico varia de 2,5 a 6 GPa, com a deformação de ruptura variando na faixa de 1 a 6%. A resistência à compressão é de 100 a 220 MPa (NETO, PARDINI, 2006).

2.3 Fibra de Carbono

As fibras de carbono são, talvez, o produto mais bem-sucedido a ser comercializado nos últimos 35 anos. A sua elevada resistência e rigidez, combinada com a sua leveza, faz essas fibras atraentes para aplicações de alto volume que vão desde artigos esportivos até estruturas de aeronaves (EDIE, 1997).

As fibras de carbono são, frequentemente, o tipo de reforço mais utilizado no processamento de compósitos estruturais de matriz polimérica. Essas se destacam entre as outras fibras, por sua alta resistência mecânica, alto módulo de elasticidade e menor massa específica, além de propriedades como inércia química, resistência térmica e condutividade elétrica (BURAKOWSKI, L.; REZENDE, M. C., 2001).

Uma grande variedade de fibras precursoras pode ser utilizada para produzir fibras de carbono, conferindo diferentes morfologias e diferentes características específicas. Os precursores mais comuns, entretanto, são a policrilonitrila (PAN), fibras de celulose (rayon) e piches de petróleo (NETO, PARDINI, 2006).

As principais razões para a sua larga utilização estão dentre as seguintes:

- ✓ As fibras de carbono possuem os maiores módulos específicos e as maiores resistências específicas dentre todos os materiais fibrosos de reforço.
- ✓ Elas retêm seus elevados módulos de tração e suas grandes resistências mesmo a temperaturas elevadas;
- ✓ À temperatura ambiente, as fibras de carbono não são afetadas pela umidade ou por uma ampla variedade de solventes, ácidos e bases.
- ✓ Essas fibras exibem múltiplas características físicas e mecânicas, permitindo que os compósitos que as incorporam possuam propriedades específicas (REZENDE, A. M., 2010).

As fibras de carbono (na forma de tecido ou não) são muito utilizadas para reforçar matrizes poliméricas termoplásticas ou termorrígidas.

Dentre as várias propriedades úteis das fibras de carbono pode-se destacar o baixo coeficiente de expansão térmica, a resistência à fadiga, a resistência química, a resistência à corrosão e à condutividade elétrica (BADER, 2002).

2.4 Aplicações de compósitos na área elétrica

O consumo e a produção de energia elétrica tem aumentado significativamente nas últimas duas décadas. Entretanto, a capacidade de distribuição não tem acompanhado o aumento da produção, principalmente porque os proprietários / operadores de rede têm pouco incentivo para expandir a capacidade da rede. Este problema tem sido agravado pela desregulamentação dos serviços públicos de energia, o que levou a mais de energia que está sendo enviadas a longas distâncias a partir de fontes para os consumidores. Os problemas

manifestam-se particularmente durante o tempo quente de verão, quando as altas amperagens são necessárias para atender a crescente demanda, levando a apagões nos últimos anos (ALAWAR, BOSZE, NUTT, 2005).

Atualmente novas tecnologias em cabo condutor estão sendo desenvolvidas possibilitando o recondutoramento de linhas de transmissão (LT's) sem a necessidade de substituição das torres existentes, entre essas novas tecnologias podemos citar (SOUZA, M. T. et al., 2011):

A. Cabo condutor de Alma de aço INVAR

O desenvolvimento da liga de Alumínio Termorresistente (TAL) possibilita a utilização do condutor em regime contínuo de trabalho em temperaturas de até 150°C, sem que haja deterioração das características mecânicas como tração, alongamento e dureza (NASCIMENTO, C. A. M. et al., 1999).

O Alumínio Termorresistente com suas características proporciona um aumento na capacidade de transmissão de energia elétrica, permitindo uma corrente no condutor até 50% maior em relação aos condutores de Al 1350 de mesma bitola, possibilitando uma série de alternativas positivas em projetos de linhas de transmissão e distribuição (SOUZA, M. T. et al., 2011).

É uma liga composta basicamente por ferro e níquel (36% em massa). Possui baixo coeficiente de expansão térmica, boa estabilidade dimensional, limite de resistência a tração de 518 MPa e módulo de elasticidade de até 141 GPa (INVARLLOY, 2013).

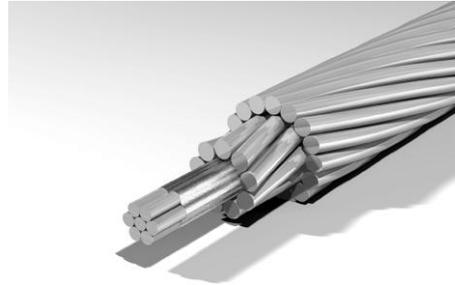
B. Cabo condutor ACCR (Condutor de Alumínio Reforçado por Compósito Metálico)

O condutor 3M ACCR exibido na Figura 10 tem os aspectos construtivos similares aos cabos ACSR (Aluminium Conductor Steel Reinforced), pois possui múltiplos fios na alma e nas coroas de alumínio-zircônio encordado com passos em hélice sobre a alma, porém, com passos mais longos que nos condutores convencionais. Tanto o diâmetro do fio individual quanto o diâmetro externo total têm dimensões similares aos condutores ACSR (DOUGLAS, D. A., 1988).

Os fios individuais da alma são formados por um compósito de fibras contínuas de óxido de alumínio embebidas em puro alumínio, os fios da alma têm baixo peso e alta resistência à ruptura podendo operar em altas temperaturas proporcionando maior ampacidade

do que os cabos convencionais, já que tanto os fios de alumínio-zircônio quanto à alma contribuem para a condutividade e reforço mecânico (SOUZA, M. T. et al., 2011).

Figura 10. Cabo condutor 3M ACCR

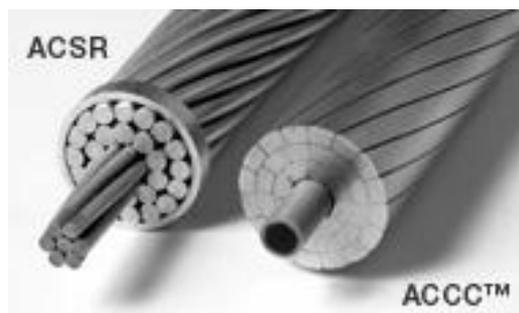


Fonte: (SOUZA, M. T. et al., 2011).

C. Cabo condutor com alma de fibra carbono

O cabo condutor com alma de fibra de carbono, denominado ACCC, possui o mesmo princípio de fabricação do condutor 3M, porém o seu núcleo é de fibra carbono e o seu encordoamento é trapezoidal. Essa configuração trapezoidal resulta para o cabo ACCC, com mesmo diâmetro externo de um cabo ACSR, uma maior seção de alumínio, conforme pode ser visto na Figura 11 (SOUZA, M. T. et al., 2011).

Figura 11. Cabo condutor com alma de fibra de carbono (ACCC) comparado com o cabo ACSR



Fonte: (SOUZA, M. T. et al., 2011).

O ACCC foi desenvolvido primeiramente para aumentar a resistência ao esforço do condutor, aumentando a quantidade de amperagem, e aumentando a resistência a flecha em altas temperaturas (ALAWAR, BOSZE, NUTT, 2005).

O compósito além da melhora na queda de tensão faz com que o cabo fique mais leve e mais fino devido à substituição do aço.

Apesar de o novo cabo ser consideravelmente mais caro do que o cabo de aço, a economia de utilizá-lo é atraente devido à sua maior capacidade de conduzir a corrente (BARLAS, JONES, 2006).

A chave de se confeccionar ACCC reside em fabricar núcleo de compósito, o qual é conformado por pultrusão com uma resina polimérica adequada com fibra de carbono (Li et. al., 2011).

2.5 Processo de Pultrusão

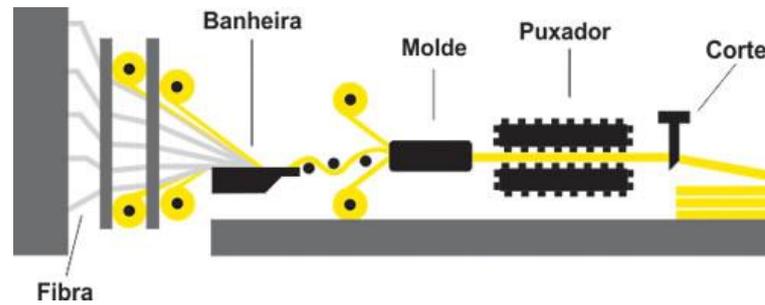
No início da década de 1950, introduziu-se a técnica de processamento de compósitos chamada, pultrusão e que se caracteriza pela alta cadência de produção, por ser um processo contínuo e apresentando alto grau de automatização. É principalmente utilizada na fabricação de barras, tubos e perfis retos nas mais diversas geometrias e formas, embora o processo não permita a obtenção de componentes que possam apresentar variação na seção transversal, ao longo do comprimento. A pultrusão pode utilizar reforços na forma de filamentos contínuos, fitas, mantas ou véus de baixa gramatura (NETO, PARDINI, 2006).

As temperaturas típicas de moldagem variam entre 125 ° C a 190 ° C, o tempo de desmoldagem (dependendo do volume e da duração da matriz) é de cerca de 1-3 minutos. A pós cura pode ser realizada a 250 ° C durante cerca de 1 minuto (dependendo do volume).

Fios de fibra de vidro, aramida ou carbono são impregnados em um reservatório com resina aditivada, sendo tracionados por um puxador, fazendo com que esses fios impregnados passem por um molde aquecido, tal temperatura reage com a resina e seus aditivos, ocasionando o endurecimento (polimerização, cura) do perfil na geometria definida pelo molde, resultando num produto contínuo e com excelente acabamento superficial, como mostra a Figura 12 (www.stratus.com.br, acesso em 23 de novembro de 2013).

Em particular, o molde define a seção transversal do componente. O molde nada mais é que um bocal com uma geometria definida. O molde é submetido ao aquecimento de fonte externa, sendo, portanto, de fundamental importância estabelecer um perfil térmico adequado à cura da resina formulada, ao longo do comprimento deste (NETO, PARDINI, 2006).

Figura 12. Processo de Pultrusão



Fonte: (www.stratus.com.br).

2.6 Análise Térmica

A análise térmica é o conjunto de técnicas que possibilitam analisar uma propriedade física ou química (massa, entalpia, dimensão, propriedades magnéticas, propriedades elétricas, temperatura, reações, etc.) de uma substância e/ou de seus produtos de reação a uma taxa de temperatura controlada (aquecimento ou resfriamento) ou como uma função do tempo (t) a uma temperatura constante (modo isotérmico) além de uma atmosfera específica e controlada.

Esse tipo de análise é realizado para diversos tipos de estudo (cinética de reação, composição, degradação e caracterização dos materiais, polimerização e cura, mudança de estado, entre outros) e pode ser aplicado, por exemplo, em diversos materiais tais como compósitos termorrígidos, termoplásticos e cerâmicos (KOREEDA, 2011).

As técnicas termoanalíticas fornecem resultados na forma de curvas, as quais contêm informações a respeito da variação do parâmetro medido. As mais utilizadas na área de caracterização de polímeros são: calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry-DSC*), termogravimetria (TGA) e análise térmica dinâmico-mecânica (*Dynamic Mechanical Thermoanalysis - DMA*) (FRANCO, 2003; SCHWARTZ, 1997).

A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas envolvidas na análise térmica, as principais técnicas utilizadas e suas respectivas abreviaturas aceitáveis.

Tabela 1: Classificação das principais técnicas de análise térmica

Propriedade física	Principais técnicas	Abreviatura aceitável
Massa	Termogravimetria	TGA
	Detecção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGA
Temperatura	Análise térmica por emanação	ETA
	Determinação de curva de aquecimento	DTA
	Análise térmica diferencial	
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
	Termodilatometria	TD
Características mecânicas	Análise termomecânica	TMA
	Análise dinâmico-mecânica	DMA
Características acústicas	Termossonimetria	TS
	Termoacustimetria	
Emissão de luz	Termoluminescência	TL

Fonte: (KOREEDA, 2011).

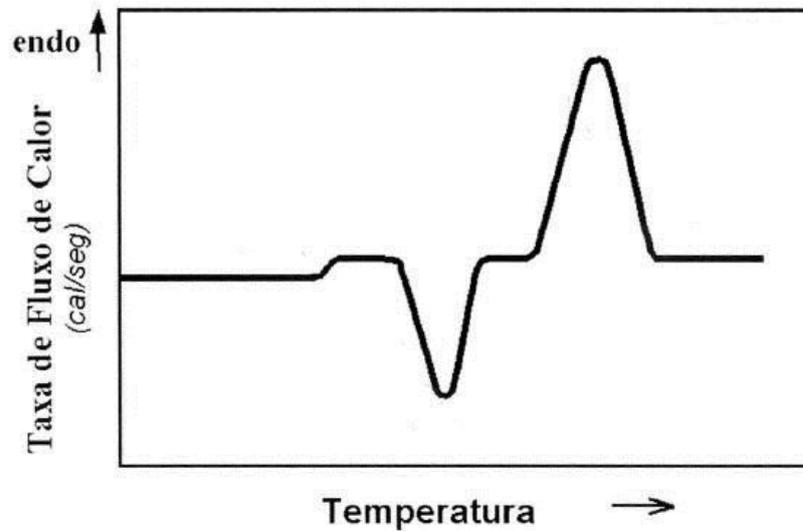
2.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associados com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., 2002).

O DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas, tais como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação dentre outros (MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., 2002).

Uma curva típica de DSC é apresentada na Figura 13. Nesta figura, o pico apresentado no sentido vertical crescente indica um aumento de entalpia, correspondendo a um evento endotérmico, enquanto a outra curva de sentido oposto, um pico exotérmico. A mudança da linha base significa uma mudança de fase, especialmente, a transição vítrea do material (T_g) (MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., 2002).

Figura 13. Curva típica obtida por DSC



Fonte: (MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., 2002).

2.6.2 Análise termomecânica (TMA)

Esta é uma técnica para avaliação das mudanças dimensionais de materiais em função da temperatura, tempo ou força. As medidas de TMA podem dar informações principalmente sobre os seguintes fenômenos: temperatura de transição vítrea, amolecimento, transição sólido-sólido, fusão, decomposição e ainda informar com precisão, coeficiente de expansão linear, comportamento de contração relativa, comportamento de expansão (inchaço), comportamento de expansão relativa, módulo, penetração e relaxação elástica. (MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., 2002)

Um dos problemas associados com a determinação de T_g por TMA é a limitação de transferência de calor. Para evitar isso, usa-se razões de aquecimento menor de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a fim de evitar valores errôneos obtidos para T_g . Tensões residuais e efeitos de orientação induzidos durante o processamento poderão causar irregularidades nas curvas medidas, obtendo determinação impossível para T_g (MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., 2002).

2.6.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Análise Dinâmico Mecânica (DMA) fornece informações sobre propriedades viscoelásticas de materiais. Para esta técnica, podem ser usados três modos de carregamento mecânico sendo estes: compressão, tração e cisalhamento. Em análises de DMA podem ser adicionadas mudanças periódicas à tensão ou ao esforço aplicado à amostra (MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., 2002).

Identificar a transição vítrea e com as várias modificações do sistema afetam essa transição é a aplicação principal para DMA em análise térmica. A transição vítrea é geralmente identificada facilmente pelos dados mecânicos dinâmicos da curva do modelo de armazenamento (E') e da dispersão correspondente da perda em E'' ou na curva $\tan \delta$ que ocorrem na T_g (MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., 2002).

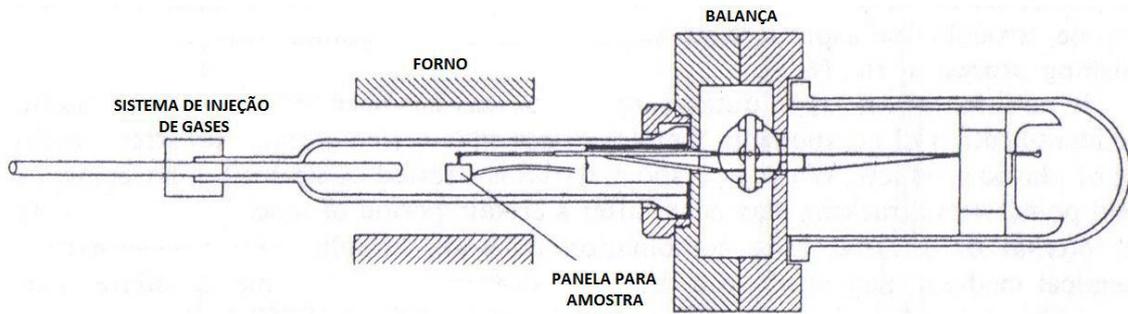
Muitos fatores influenciam na medição de T_g por DMA. Podem ser arranjados em três grupos que são: fatores instrumentais, frequência aplicada e características do material (em termos de cristalinidade, teor de umidade, orientação das cadeias poliméricas e a história térmica do polímero) (MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., 2002).

2.6.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica vem sendo amplamente utilizada como um método para investigar a decomposição térmica de polímeros e para determinar sua estabilidade térmica. Além disso, uma grande atenção vem sendo dada para a extrapolação dos dados termogravimétricos para determinação de parâmetros cinéticos (FLYNN, J. H.; WALL, L. A., 1966).

A termogravimetria (TGA) é uma das técnicas de análise térmica que envolve o estudo da variação de massa em função da temperatura e/ou tempo. Com auxílio desta técnica é possível realizar estudos da cinética de degradação de um material. O equipamento termogravimétrico consiste basicamente de uma micro-balança (Figura 14) que mede a massa do material continuamente em função do tempo (isotérmico) ou em função da temperatura (dinâmico), o que viabiliza a análise da variação de massa em condições pré-determinadas para o sistema, como o controle da taxa de aquecimento (em $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) a que o material estará submetido (OLIVEIRA, A. F. et al., 2006) e da escolha da atmosfera de trabalho, por exemplo, inerte (N_2 ou Ar) ou oxidativa (ar sintético ou O_2) podendo ser alteradas durante o ensaio (CARPIO, 2009).

Figura 14. Esquema de um equipamento de termogravimetria

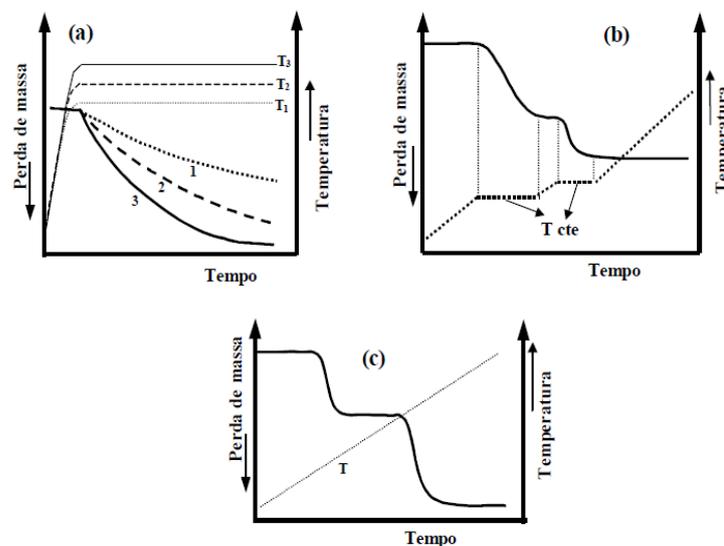


Fonte: (LUCAS, E. F.; BLUMA, G. S.; MONTEIRO, E., 2001).

Este equipamento apresenta um porta-amostra de platina (depende do material) que é suspenso a partir do braço da micro-balança, um termopar posicionado próximo à amostra e a câmara coberta com um tubo por onde flui uma quantidade constante de gás ou pode ser em atmosfera estática.

Três modos de TGA são mais comuns (Figura 15): a) TGA isotérmica, em que à temperatura constante a variação de massa da amostra é analisada em função do tempo; b) TGA quase-isotérmica, em que processos de aquecimento linear da amostra a uma razão constante durante o período em que não se verifica variação de massa alteram-se com manutenção da temperatura constante pelo período em que se observa essa mudança; c) TGA convencional, em que há aquecimento linear a razão pré-determinada.

Figura 15. Perfis de curvas de TGA mais comuns: a) TGA isotérmico, b) TGA quase-isotérmico, c) TGA convencional



Fonte: (SILVA, 2003).

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t). As curvas podem e devem ser derivadas (primeira), pois facilitam a visualização, registrando-se a DTG (termogravimetria derivada) que fornece informações da derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em função da temperatura (dm/dT), conforme equação (1):

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t) \quad (1)$$

2.6.4.1 Estudo da cinética de degradação

O estudo da cinética de degradação de um determinado sistema polimérico permite encontrar modelos cinéticos que melhor descrevam a reação de degradação e gerar variáveis que auxiliem no estabelecimento do tempo de vida do material em estudo (PEREIRA, 2011).

A degradação de materiais poliméricos decorre de reações químicas ou físicas sofridas pelo material e que podem ser relacionadas ao tipo de aplicação e ao meio ambiente a que foi submetido. Esse processo afeta a estrutura do material, resultando na alteração de suas propriedades. Logo, o conhecimento do estudo cinético a partir da degradação térmica também consiste em um importante fator a ser determinado para diversas aplicações (SCHAFFER, M. A. et al., 2007; SINGH, R. P., DESAI, S. M., PATHAK, G., 2003).

Os estudos de cinética descrevem um modelo utilizado onde assumem que a taxa de conversão isotérmica (dx/dt) é uma função linear de uma constante de taxa dependente da temperatura (k), e a função de conversão independente da temperatura (x), como apresentado na equação (2) (HU, Y. H. et al., 2004):

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot f(x) \quad (2)$$

A equação (2) expressa a taxa de conversão (dx/dt), em uma temperatura constante (T), em função da perda de concentração do reagente em uma taxa constante. De acordo com a equação de Arrhenius, a constante k pode ser calculada como(3): (RIBEIRO, 2011)

$$k = Ae^{(-Ea/RT)} \quad (3)$$

onde A é o fator pré-exponencial, que é assumido como independente da temperatura, E_a é a energia de ativação, T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases. A partir desta equação (3), observa-se que a velocidade da reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. Pela combinação das equações (2) e (3) obtêm-se: (RIBEIRO, 2011):

$$\frac{dx}{dt} = A e^{(-E_a / RT)} \cdot f(x) \quad (4)$$

Para condições não-isotérmicas, em que há uma taxa de aquecimento (β) envolvida, ou seja, existe um incremento de temperatura por unidade de tempo (COSER, 2009; SOUZA, CASTILLO e RODRIGUEZ, 2009; RIBEIRO, 2011), a equação (4) pode ser reescrita como:

$$\frac{dx}{dt} \beta = A e^{(-E_a / RT)} \cdot f(x) \quad (5)$$

No caso da degradação de matrizes poliméricas, é adotado que a taxa de conversão é proporcional à concentração do material que reagirá ou irá se decompor como na equação (6):

$$f(x) = (1 - x)^n \quad (6)$$

onde n é a ordem de reação; x é definido como o grau de conversão do material degradado e β é a razão de aquecimento utilizada (RIBEIRO, 2011).

Substituindo $f(x)$ na equação (5), tem-se:

$$\frac{dx}{dt} \beta = A e^{(-E_a / RT)} \cdot (1 - x)^n \quad (7)$$

Se a temperatura da amostra é alterada a uma taxa de aquecimento controlada, $\beta = dT/dt$, a variação no grau de conversão, pode ser analisada em função da temperatura, com essa temperatura sendo dependente do tempo de aquecimento, descrito na equação (8):

$$\frac{dx}{(1-x)^n} = \frac{A}{\beta} e^{(-Ea/RT)} dt \quad (8)$$

Essa é a expressão fundamental dos métodos analíticos para calcular parâmetros cinéticos com base nos dados de TGA. A partir desta equação foram desenvolvidos os diversos métodos para o estudo do perfil cinético da degradação térmica de materiais poliméricos, sendo que tais métodos permitem a obtenção de parâmetros capazes de descrever este processo. Esses métodos podem ser caracterizados a partir das medidas do grau de conversão (x) e da taxa de aquecimento (β) (HU, Y. H. et al., 2004). Estes parâmetros (razão de aquecimento e isotermas) não influenciam na energia necessária para a cisão das ligações durante o processo de degradação térmica. Os parâmetros podem influenciar apenas no momento (tempo) em que um dado evento ocorre, sendo esta defasagem de tempo fundamental na determinação dos parâmetros cinéticos (COSER, 2009).

O método de Flynn–Wall–Ozawa (O-W-F) é relativamente simples e permite determinar a energia de ativação a partir dos dados termogravimétricos não-isotérmicos obtidos em diferentes taxas de aquecimento, sem um conhecimento prévio da fração de conversão de massa e do fator de frequência (COSER, 2009).

Neste caso, a Equação (8) pode ser reorganizada e escrita da seguinte forma:

$$f(x) = \int_{x_0}^{x_p} \frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} \int_{x_0}^{x_p} e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} dT \quad (9)$$

Considerando $x = Ea/RT$, a Equação (9) pode ser ainda reescrita como:

$$\frac{A}{\beta} \int_{x_0}^{x_p} e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} dT = \frac{AE_a}{\beta T} f(x) \quad (10)$$

Aplicando-se o logaritmo na equação (10), obtém-se:

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_a}{f(x)R} + \ln f(x) \quad (11)$$

Para x (fator de conversão) entre $20 \leq x \leq 60$, a aproximação de Doyle em $f(x)$ é expressa como:

$$\log f(\alpha) \approx -2,315 \cdot 0,456 \alpha \quad (12)$$

Finalmente, o modelo de Flynn–Wall–Ozawa (O-W-F) é definido matematicamente, relacionando a equação (10) com a equação (11), de forma a ser obtida a equação (13):

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_a}{f(x)R} - 2,315 - \frac{0,4567 E_a}{RT} \quad (13)$$

Para diferentes razões de aquecimento (β), a energia de ativação pode ser determinada a partir do gráfico $\ln \beta$ em função de $1/T$, de forma a ser gerada uma reta. A partir da inclinação desta reta, ou seja, $\frac{0,4567 E_a}{R}$, a energia de ativação E_a pode ser determinada, sendo a mesma independente da reação de decomposição térmica (SOUZA, D; CASTILLO, T, E; RODRIGUEZ, R, J, S., 2009; COSER, 2009; RIBEIRO, 2011).

Por fim, conhecendo-se a energia de ativação envolvida no processo, o tempo de vida para uma taxa de conversão fixa e em relação à temperatura, pode ser determinado pela equação (14):

$$\log t_t = \frac{E_a}{(2,303 RT_t)} + \log \left(\frac{E_a}{R \cdot \beta} \right) - a \quad (14)$$

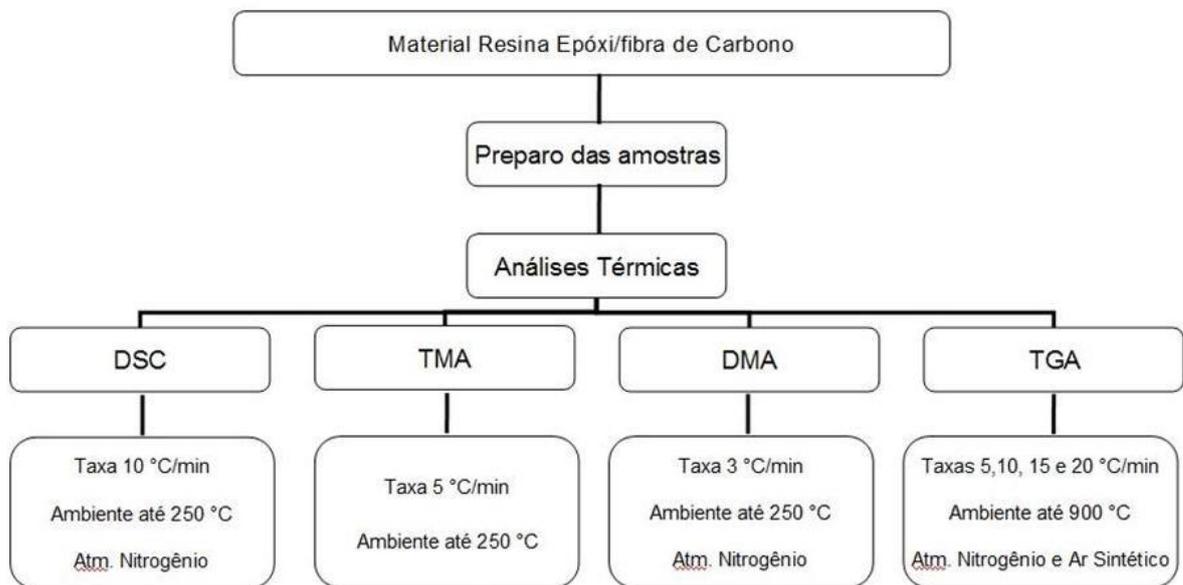
onde t_t é o tempo de vida do material para uma temperatura (T_t) e para uma dada fração de material decomposto; a é um valor tabelado dependente de E_a e T_t , e β é a razão de aquecimento mais próxima das razões centrais de aquecimento (ASTM-E1641, 1999; ASTM-E1877, 1999).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Visando aumentar a eficiência elétrica e mecânica das linhas e redes dos sistemas de transmissão e distribuição de energia, realizaram-se análises térmicas em amostras de pultrudado com matriz de resina epóxi e reforço com fibra de carbono para o estudo da cinética de degradação do material.

Neste capítulo são descritos o material e os métodos experimentais utilizados neste trabalho, conforme apresentado no fluxograma da Figura 16.

Figura 16. Fluxograma do trabalho proposto.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

3.1 Materiais

O material utilizado para as análises térmicas foi fornecido pela empresa Stratus Compostos Estruturais Ltda, de São José dos Campos, na forma de pultrudados dos quais foram extraídos os corpos de prova de acordo com as normas de cada ensaio.

Estes cabos foram obtidos pelo processo de pultrusão, utilizado para fabricação de perfis de geometria contínua, no qual fios de fibra de vidro, aramida ou carbono são impregnados em um reservatório com resina aditivada (especialmente preparada para cada aplicação), sendo tracionados por um puxador, fazendo com que esses fios impregnados passem por um molde aquecido. Para este trabalho, os compósitos pultrudados (Figura 17)

foram processados contendo 80 % em massa de fibra de carbono e 20 % em massa de resina epóxi.

Figura 17. Pultrudado de resina epóxi/ fibra de carbono.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

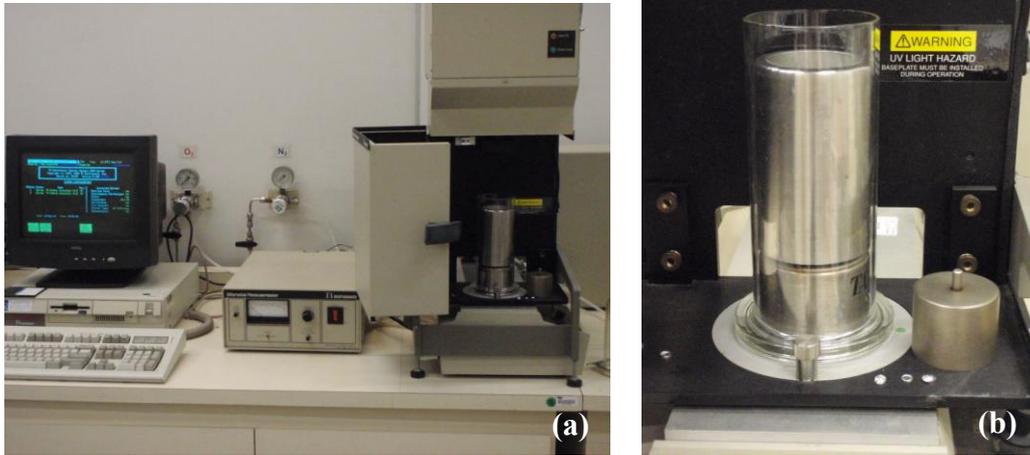
O processo de pultrusão utilizado foi o convencional. A pultrusão foi feita a 155°C com velocidade de puxação de 6 min/metro.

3.2 Caracterização

3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O equipamento de DSC utilizado foi o modelo 2910 da *TA Instruments* (Figura 18(a)) disponível na empresa CPqD – Campinas/SP. As amostras de resina epóxi/fibra de carbono de aproximadamente 10 mg foram colocadas em um porta-amostra padrão de alumínio (Figura 18(b)) e este sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 250 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio sob fluxo constante de 60 mL/min.

Figura 18. (a) equipamento de DSC modelo 2910 da TA Instruments; (b) porta-amostra.



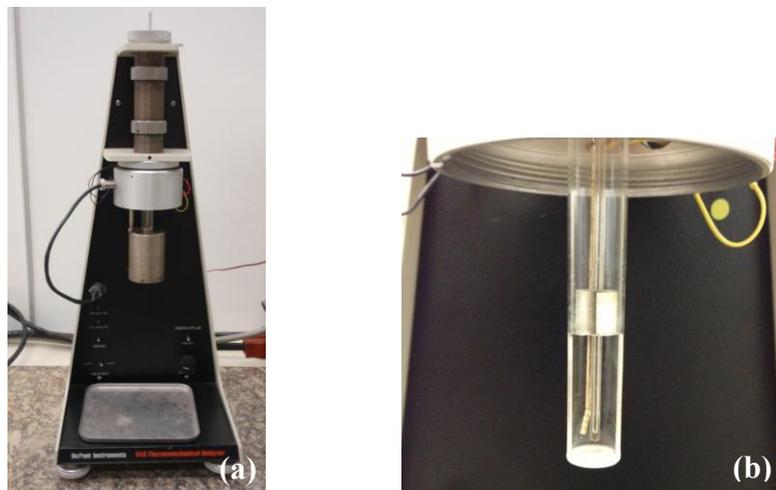
Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

Esta análise foi realizada com o objetivo de apoiar a caracterização térmica do material, visando indicar a temperatura de transição vítrea e corroborar as medições realizadas por análise termogravimétrica (em APÊNDICE).

3.2.2 Análise termomecânica (TMA)

O equipamento de TMA utilizado foi o modelo 943 da empresa *Dupont Instruments* (Figura 19) disponível na empresa CPqD – Campinas/SP. As análises foram realizadas em uma faixa de temperatura da ambiente até 250 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Figura 19. (a) Equipamento modelo 943 da Dupont Instruments; (b) porta-amostra.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

As amostras empregadas para esta análise (Figura 20) foram cortadas de forma circular e as superfícies lixadas utilizando lixas de carbetto de silício (SiC) de granulometria # 600 visando obter paralelismo entre as faces para melhor contato com a ponteira do equipamento e de aproximadamente 2,7 mm de espessura x 6,0 mm de diâmetro.

Figura 20. Corpo-de-prova utilizado no equipamento para análise termomecânica.



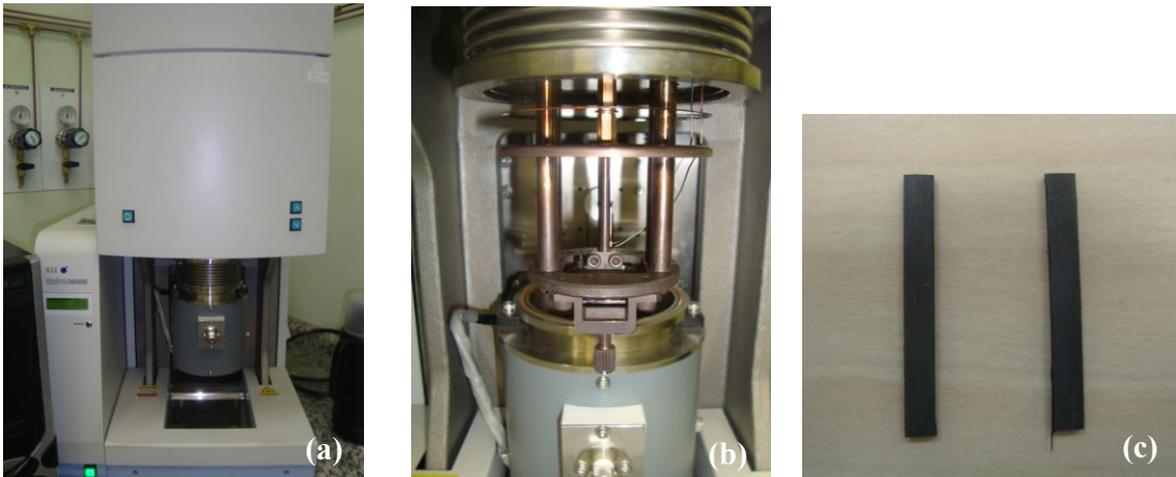
Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

Esta análise foi realizada com o objetivo de determinar o coeficiente de expansão térmica linear do compósito de resina epóxi/ fibra de carbono.

3.2.3 Análise dinâmico mecânica (DMA)

O equipamento utilizado para a realização das análises por DMA foi o modelo *DMA 6100 SII – Nanotechnology Inc.* (Figura 21 (a)) disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia da UNESP Guaratinguetá. As análises foram realizadas em uma faixa de temperatura da ambiente até 250 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, frequência de 1 Hz e atmosfera de nitrogênio sob fluxo constante de 100 mL/min, em duplicata, no modo de flexão de dois pontos. A confecção desses corpos de prova foi realizada no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG-UNESP, campus de Guaratinguetá. As amostras empregadas apresentaram forma retangular de aproximadamente 2,9 mm de espessura x 50,0 mm de comprimento x 6,0 mm de largura (Figura 21(c)).

Figura 21. (a) equipamento *DMA 6100 SII – Nanotechnology Inc*; (b) porta-amostra; (c) amostra do material.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

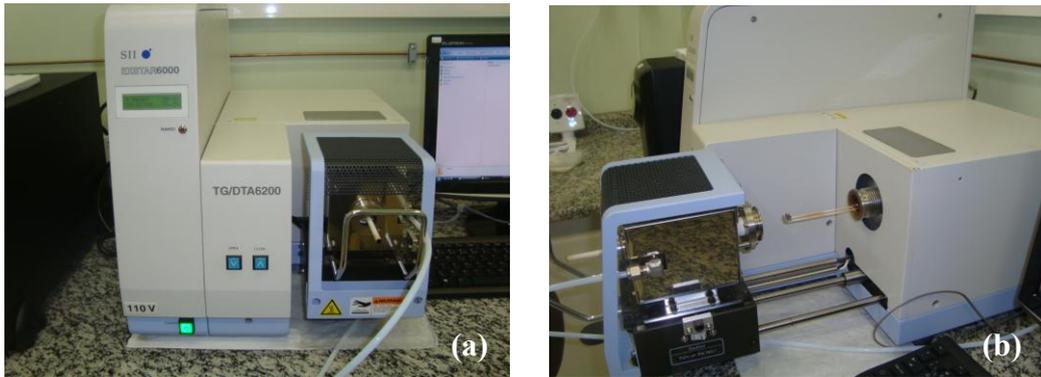
Esta análise foi realizada com o objetivo de encontrar os módulos elástico e viscoso e a temperatura de transição vítrea dos compósitos de resina epóxi/ fibra de carbono.

3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria (TGA) é uma das técnicas de análise térmica que envolve o estudo da variação de massa em função da temperatura e/ou tempo. Com auxílio desta técnica é possível realizar estudos da cinética de degradação de um material.

O equipamento utilizado neste estudo foi o modelo *TGA/DTA 6200 SII EXSTAR 6000* (Figura 22(a)) disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP Guaratinguetá. Neste trabalho, as análises foram realizadas da temperatura ambiente até 900 °C nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min em atmosferas de nitrogênio e ar sintético.

Figura 22. (a) Equipamento de TGA; (b) porta-amostra



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

As amostras de resina epóxi/fibra de carbono foram cortadas com massa de aproximadamente 10 mg (Figura 23).

Figura 23. Corpo de prova utilizado nas análises de TGA.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

Esta análise foi realizada com o objetivo de avaliar a degradação térmica e cálculo da cinética de degradação do compósito de resina epóxi/ fibra de carbono. Durante o emprego desta técnica, curvas de TGA e suas derivadas foram obtidas.

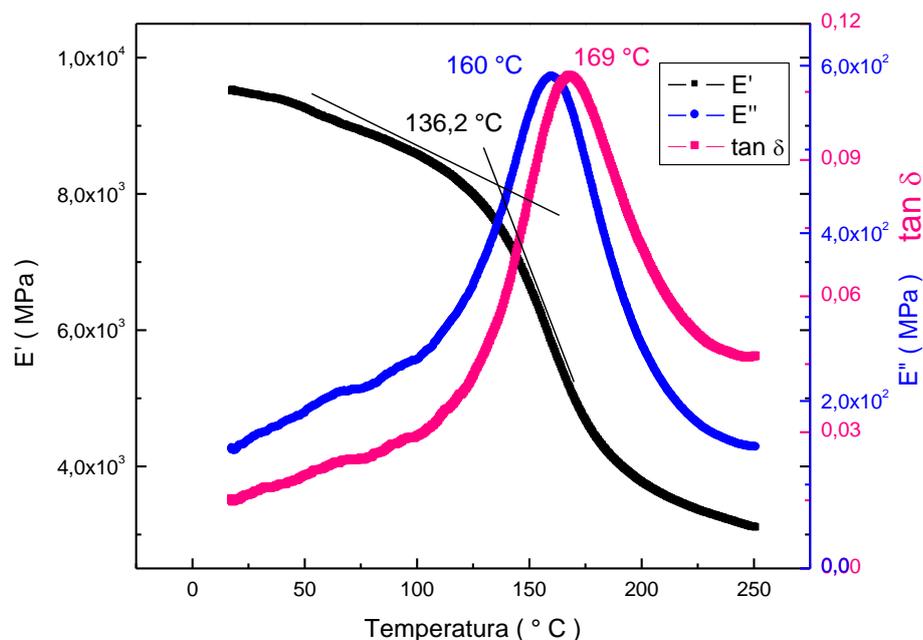
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados de análise térmica e cinética de decomposição obtidos neste trabalho.

4.1 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Figura 24 apresenta as curvas dinâmico mecânicas obtida nos ensaios de DMA. São apresentadas as curvas de E' , E'' e $\tan \delta$ dos pultrudados de compósitos de resina epóxi e fibra de carbono.

Figura 24. Varredura dinâmica de DMA numa faixa de temperatura até 250 °C.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

A técnica de DMA é capaz de determinar a transição vítrea (T_g) por um método direto. A técnica também determina transições secundárias (relaxação de grupos ou parte de grupos laterais na cadeia polimérica). A partir dos resultados obtidos neste trabalho, o material em estudo apresenta uma T_g de aproximadamente 136,2 °C por E' , 160 °C pelo pico de E'' e 169 °C pelo pico da $\tan \delta$.

A determinação da temperatura de transição vítrea foi realizada adotando-se o valor máximo da $\tan \delta$ que é a razão de E'' (módulo viscoso) e E' (módulo elástico), pois foi

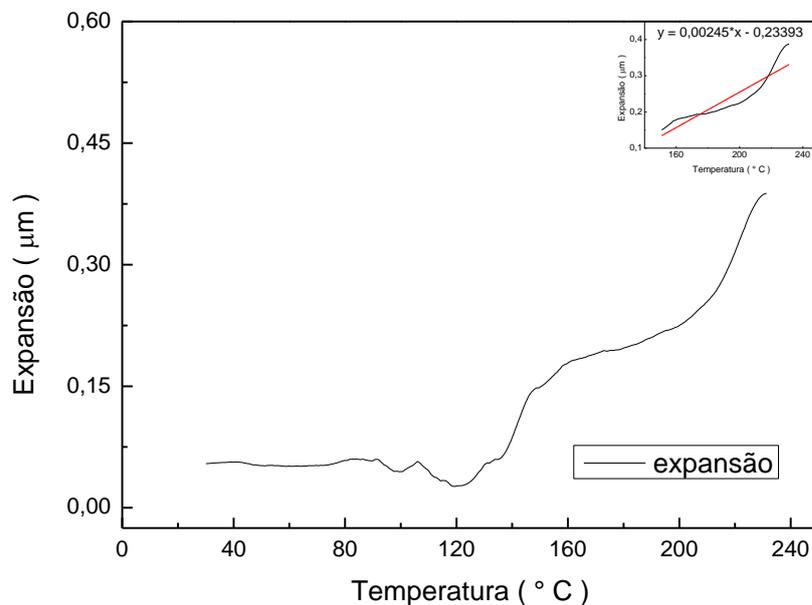
observado que o pico máximo é obtido a uma temperatura ligeiramente superior quando comparado à curva obtida a partir da análise do E'' , sendo que na literatura ainda não há um consenso sobre qual variável (E' , E'' e $\tan \delta$) é a mais adequada a ser empregada. O máximo de dissipação de calor por unidade de deformação ocorre na temperatura em que E'' é máximo.

Verifica-se, então, que o compósito de resina epóxi/ fibra de carbono não pode ser utilizado para o fim proposto se levar em conta o E' , uma vez que a resistência mecânica do compósito em estudo sofrerá alteração no módulo de armazenamento, visto que a transição vítrea (T_g) do material está abaixo da temperatura de trabalho do cabo de alta tensão (aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$).

4.2 Análise Termomecânica (TMA)

A Figura 25 apresenta as curvas de TMA obtidas para o material estudado, o compósito de resina epóxi/ fibra de carbono.

Figura 25. Curva de TMA para o compósito de resina epóxi/ fibra de carbono.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

Essa técnica termomecânica (TMA) foi utilizada neste trabalho com o intuito de medir a temperatura de transição vítrea e o coeficiente de expansão térmica linear do compósito de

resina epóxi/ fibra de carbono. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi de aproximadamente 173 °C e comparando com a T_g obtida por DMA (169 °C), observa-se uma pequena diferença entre os valores, isto se deve ao princípio de operação das técnicas, onde o TMA é uma técnica estática e o DMA é uma análise dinâmica (PRATAVIEIRA, 2010).

A análise dinâmico mecânica (DMA) mede relaxações térmicas dependentes da frequência enquanto que a análise termomecânica (TMA) depende da mudança de coeficiente de expansão térmica proveniente dessas relaxações.

Em temperaturas abaixo da transição vítrea (T_g), o coeficiente de expansão térmica é inferior ao apresentado acima da T_g .

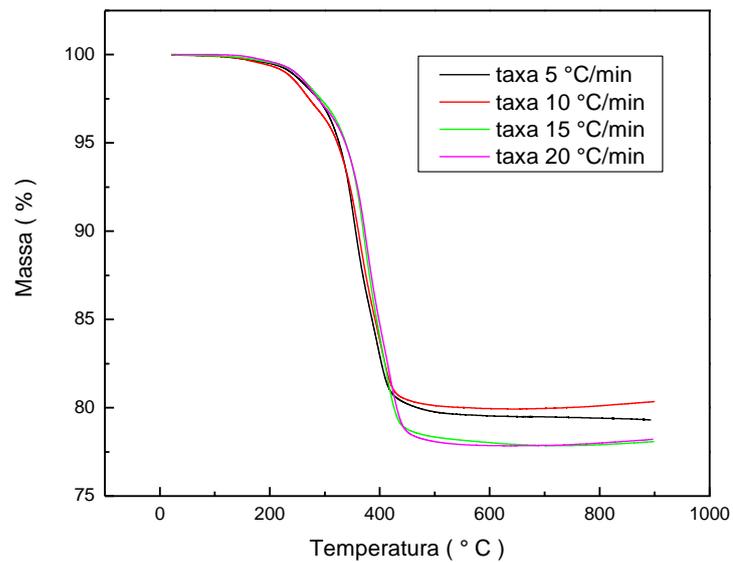
Com o aumento da temperatura observa-se uma pequena dilatação do material. A curva de expansão térmica ficou dispersa, a variação total foi pequena, ou seja, muito próxima do limite de detecção do equipamento, por isso diminuiu a precisão da leitura, e o coeficiente de expansão térmica linear obtido através da equação da reta da Figura 25 para o compósito de resina epóxi/ fibra de carbono foi de $2450.10^{-6} / ^\circ\text{C}$, um valor diferente do encontrado na literatura que varia de 15 a $100.10^{-6}/^\circ\text{C}$ para a resina epóxi (PEREIRA, 2011).

4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de TGA foram realizados com o objetivo de conhecer a temperatura extrapolada de onset do material em estudo (T_{onset}) e, com isso, conhecer as temperaturas máximas a que este material poderá ser submetido quando em aplicação.

As Figuras 26 e 27 exibem as curvas de análise termogravimétrica e suas derivadas de primeira ordem para a amostra do compósito epóxi/ fibra de carbono em algumas taxas de aquecimento. A partir destes resultados, pode ser observado que não ocorreu uma perda de massa significativa até mais ou menos 250°C.

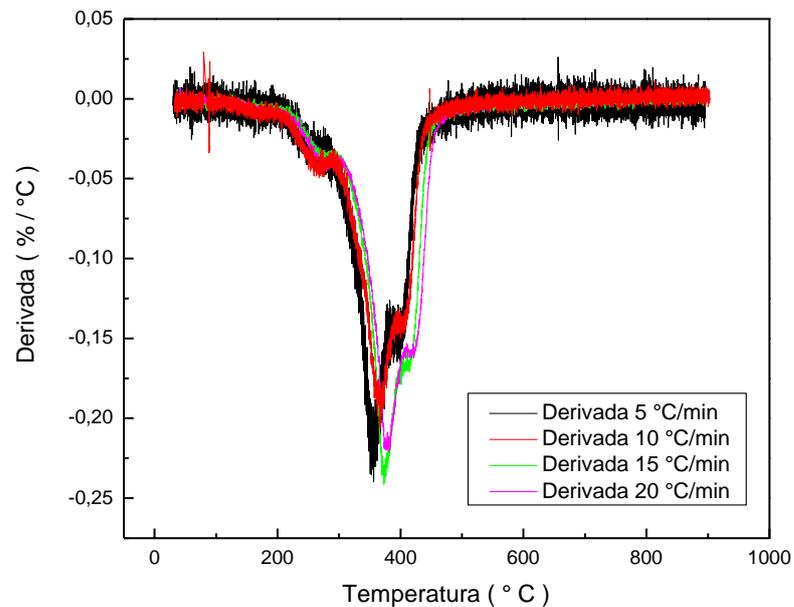
Figura 26. Curvas de TGA para o compósito epóxi/ fibra de carbono nas taxas de aquecimento 5, 10, 15 e 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

A análise das curvas termogravimétricas (Figura 27) mostra que a derivada da curva de decomposição térmica do compósito de resina epóxi/ fibra de carbono é observada pelo menos em três etapas parcialmente sobrepostas, sendo estas a 265, 367 e 410 °C.

Figura 27. Derivada das curvas de TGA para o compósito de resina epóxi/ fibra de carbono nas taxas de aquecimento 5, 10, 15 e 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

A Tabela 2 expõe as principais características térmicas do compósito de resina epóxi/fibra de carbono das Figuras 26 e 27:

Tabela 2. Características térmicas do material em atmosfera de nitrogênio.

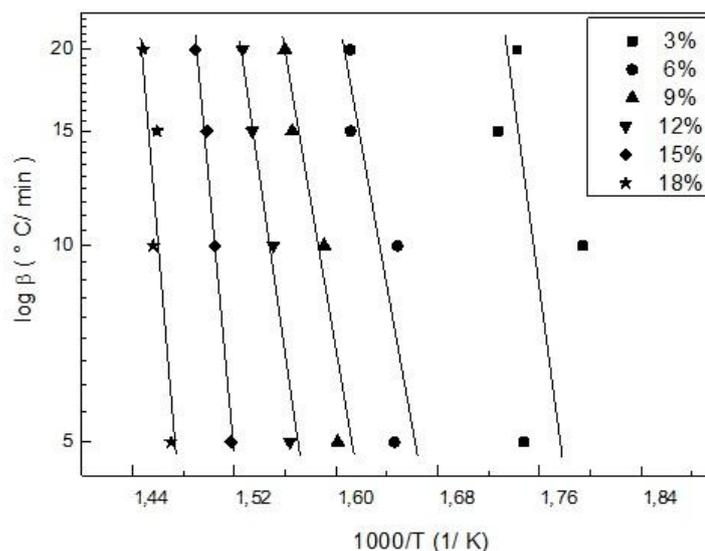
Taxa de Aquecimento	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
T_{onset} (°C)	309,2	315,6	328,3	337,6
T_{endset} (°C)	422,6	432,7	450,2	461,7
Resíduo (%)	79,3	80,4	78,1	78,2

Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

Observa-se, a partir das temperaturas onset (T_{onset}), que o compósito de resina epóxi/fibra de carbono começa a se decompor por volta de 309 °C a 5 °C/ min. As T_{onset} encontradas tendem a se deslocar para a direita com maiores taxas de aquecimento, como apresentado na Tabela 1. Entretanto, este efeito já era esperado uma vez que o material precisa absorver energia antes da decomposição e se a velocidade de aquecimento é mais elevada, atinge uma maior temperatura para se decompor.

O gráfico de $\log \beta$ em função de $1000/T$ foi plotado para as taxas de conversão de 3, 6, 9, 12, 15 e 18% e apresentado na Figura 28.

Figura 28. Ajuste matemático do método dos mínimos quadrados com taxas de 3, 6, 9, 12, 15 e 18% para o gráfico de $\log \beta$ em função de $1000/T$.

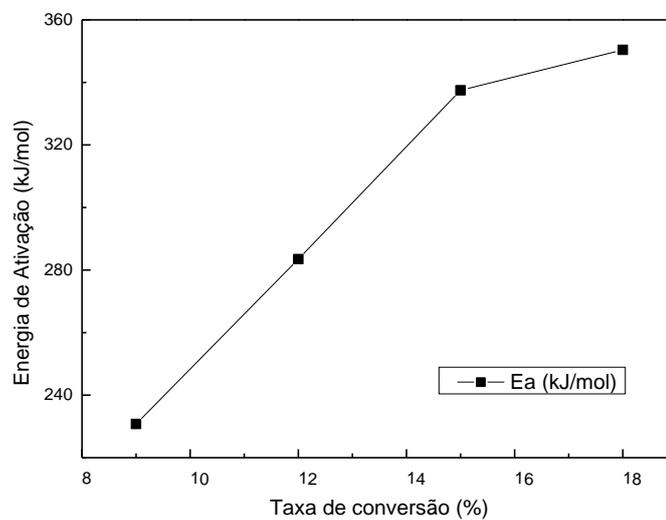


Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

O bom ajuste matemático dos pontos as equações de retas indica que o método de Flynn–Wall–Ozawa (O-W-F) se ajusta ao estudo da cinética de degradação do compósito de resina epóxi/ fibra de carbono em atmosfera de nitrogênio, porém, para as taxas de 3 e 6% este método não foi considerado como apropriado.

Desta forma, os coeficientes angulares das retas obtidos na Figura 28 podem ser correlacionados ao item $0,457 E_a/R$ da equação (13). Assim, os valores da energia de ativação obtidos para as diferentes taxas de conversão são apresentados na Figura 29.

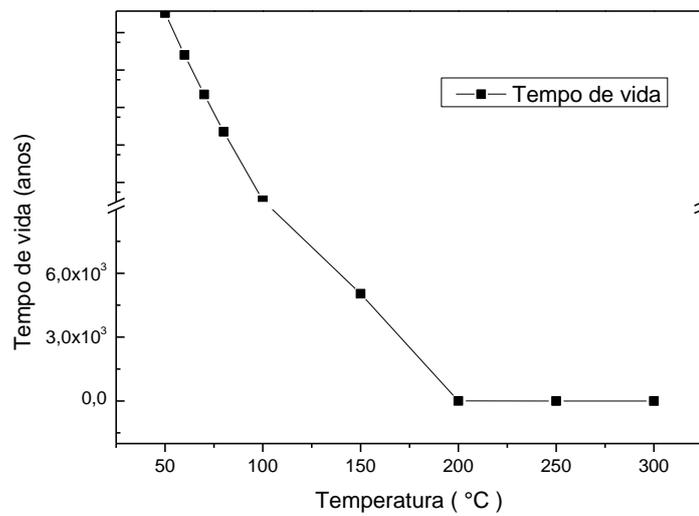
Figura 29. Energias de ativação obtidas para as diferentes taxas de conversão do processo de decomposição em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

A partir da energia de ativação obtida para a taxa de conversão de 9%, o cálculo do tempo de vida do material em relação a diferentes temperaturas foi realizado a partir da equação (14) e apresentado na Figura 30.

Figura 30. Tempo de vida necessário para a epóxi/ fibra de carbono se decompor em 9% em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

Desta forma, foi observado que o material apresenta uma estabilidade térmica elevada de acordo com a Figura 30. O tempo necessário para o material se decompor em 9% é de aproximadamente 5000 anos se for submetido a uma temperatura de 150°C, conforme apresentado na Tabela 3.

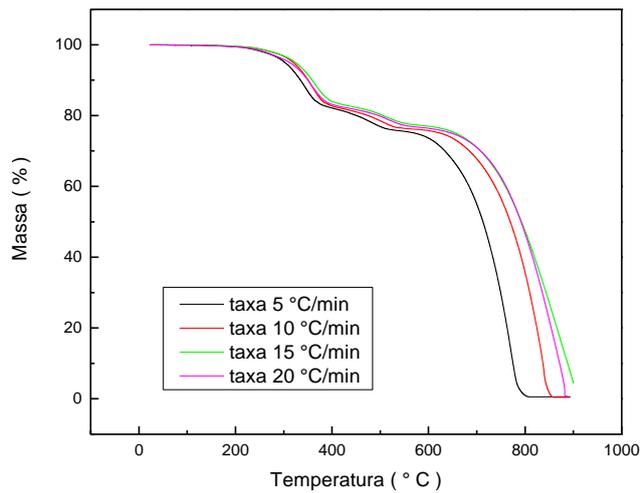
Tabela 3. Tempo de vida para o material se decompor em 9% em atmosfera de nitrogênio.

Temperatura (°C)	Tempo de vida (anos)
50	3,34E12
60	2,53E11
70	2,23E10
80	2,25E9
100	3,32E7
150	5,038E3
200	4,90
250	17,97E-3
300	1,75E-4

Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

As Figuras 31 e 32 apresentam as curvas de análise termogravimétrica e suas derivadas de primeira ordem para o compósito de resina epóxi/ fibra de carbono em algumas taxas de aquecimento.

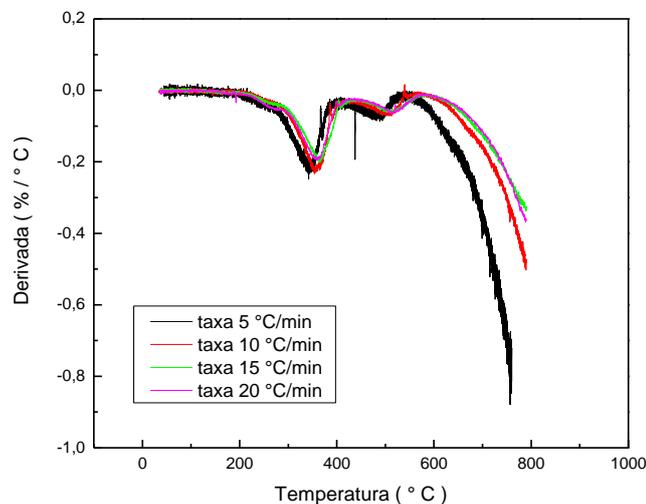
Figura 31. Curvas de TGA do material em atmosfera de ar sintético para as razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

A análise das curvas termogravimétricas mostra que a decomposição térmica do compósito de resina epóxi/ fibra de carbono ocorre de maneira mais complexa do que o ocorrido em atmosfera de nitrogênio. Este comportamento pode ser visto também no gráfico das derivadas de primeira ordem (Figura 32).

Figura 32. Derivada das curvas de TGA para o compósito de resina epóxi/ fibra de carbono nas taxas de aquecimento 5, 10, 15 e 20 °C/min em atmosfera de ar sintético.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

A Tabela 4 apresenta as principais características térmicas do compósito de resina epóxi/ fibra de carbono extraídas das Figuras 31 e 32:

Tabela 4. Características térmicas do material em atmosfera de ar sintético.

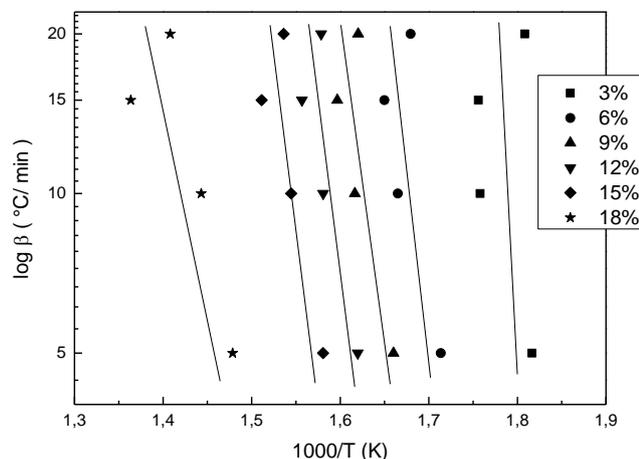
Taxa de Aquecimento	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
T_{onset} (°C)	274	303,3	314	307
T_{endset} (°C)	768,6	840,6	870,3	869
Resíduo (%)	0,54	0,42	4,26	0,71

Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

Observa-se na Figura 32 pelo menos três picos parcialmente sobrepostos nas derivadas de primeira ordem de todas as taxas de aquecimento empregadas, devido à presença de oxigênio que causa uma série de reações de oxidação do material. As temperaturas onset (T_{onset}) do compósito de resina epóxi/ fibra de carbono exibidas na Tabela 4, apontam que o material começa a se decompor por volta de 274 °C, sendo inferior a observada em atmosfera de nitrogênio, o que implica na diminuição da estabilidade térmica do material com a presença do oxigênio. Observa-se também uma ligeira queda na T_{onset} na taxa de 20 °C/min devido a um erro inerente ao equipamento. O resíduo final encontrado também foi muito inferior ao dos ensaios anteriores em atmosfera de nitrogênio, devido às reações com o oxigênio.

A partir da equação (13), o gráfico de $\log \beta$ em função de $1000/T$ foi plotado para as taxas de conversão de 3, 6, 9, 12, 15 e 18% sendo este apresentado na Figura 33.

Figura 33. Ajuste matemático do método dos mínimos quadrados com taxas de 3, 6, 9, 12, 15 e 18% para o gráfico de $\log \beta$ em função de $1000/T$.

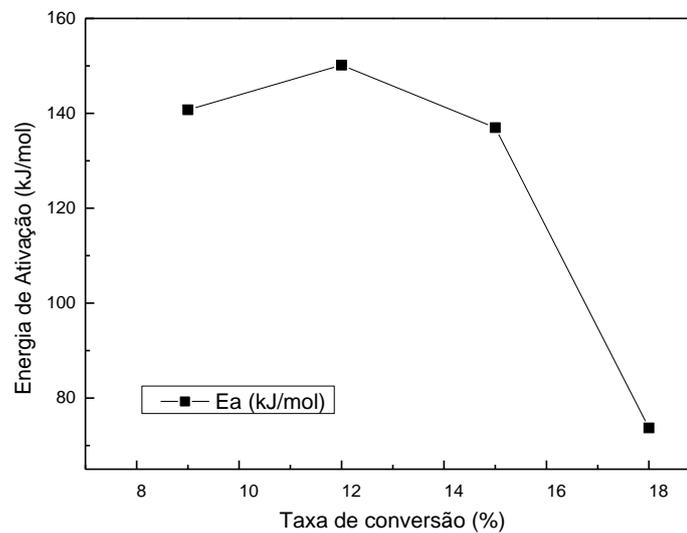


Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

Neste caso, é observado um bom ajuste matemático dos pontos as equações de retas. Porém, os pontos experimentais não se ajustaram tão bem quanto foi observado no caso da amostra em atmosfera de nitrogênio devido a complexidade das curvas (degradação e perda de massa ao mesmo tempo).

Desta forma, os coeficientes angulares das retas obtidos na Figura 33 podem ser correlacionados ao item $0,457 E_a/R$ da equação (13). Assim, os valores obtidos da energia de ativação para as diferentes taxas de conversão são apresentados na Figura 34.

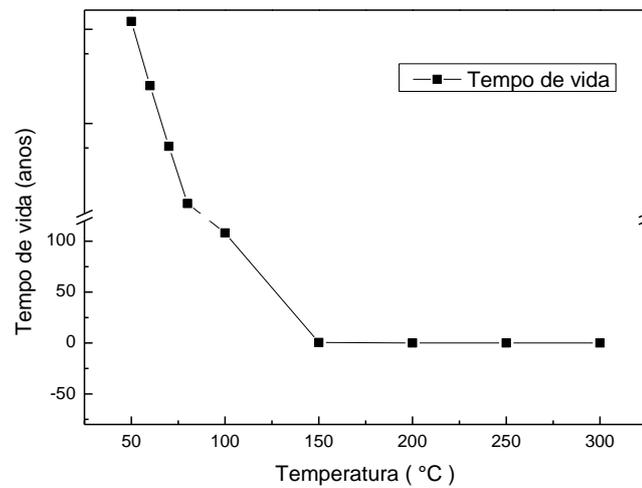
Figura 34. Energias de ativação obtidas para as diferentes taxas de conversão do processo de decomposição em atmosfera de ar sintético.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

A partir da energia de ativação obtida para a taxa de conversão de 9%, o cálculo do tempo de vida do material em relação a diferentes temperaturas foi realizado a partir da equação (14) e apresentado na Figura 35:

Figura 35. Tempo de vida necessário para o compósito de resina epóxi/ fibra de carbono se decompor em 9% em atmosfera de ar sintético.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

Como pode ser observado, o material não apresenta uma boa estabilidade térmica, em comparação a amostra em atmosfera inerte, de acordo com a Figura 35. O tempo necessário para o material se decompor em 9% é de aproximadamente 0,51 anos se for submetido a uma temperatura de 150°C, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Tempo de vida para o material se decompor em 9% em atmosfera de ar sintético.

Temperatura (°C)	Tempo de vida (anos)
50	121533,75
60	25193,94
70	5724,58
80	1414,67
100	108,18
150	0,51
200	7,38E-3
250	2,41E-4
300	1,43E-5

Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

5 CONCLUSÃO

Não foi detectada a temperatura de transição vítrea devido ao compósito ter 80% em fibra de carbono e 20% em matriz de resina epóxi na análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (vide APÊNDICE).

Na análise dinâmico-mecânica (DMA), observou-se a temperatura de transição vítrea do material em torno de 169 °C pelo pico da $\tan \delta$.

A análise das curvas termogravimétricas (TGA) do compósito epóxi/fibra de carbono em atmosfera de nitrogênio mostrou que a decomposição térmica ocorreu em pelo menos duas etapas. Observou-se que o material começou a se decompor por volta de 309 °C e gerou um resíduo elevado de 79%.

O estudo da cinética de degradação mostrou que a epóxi/ fibra de carbono apresenta uma estabilidade térmica elevada e o tempo necessário para ela se decompor em 9% é de aproximadamente 5000 anos se for submetida a temperaturas de 150 °C.

Já para a análise das curvas termogravimétricas (TGA) da epóxi/ fibra de carbono em atmosfera de ar sintético mostrou que a degradação do material ocorreu de maneira mais complexa comparando com os resultados em atmosfera de nitrogênio. Observou-se três picos no processo de decomposição térmica do material. Observou-se que o material começou a se decompor por volta de 274 °C e gerou um resíduo de 0,5%, o que mostra que a estabilidade térmica do compósito diminui com a presença do oxigênio, além do resíduo encontrado também ser muito inferior devido às reações com o oxigênio. Portanto, a estabilidade térmica do compósito foi muito afetada à exposição de uma atmosfera de ar sintético (não inerte).

O tempo necessário para o material se decompor em 9% é de aproximadamente 0,51 anos sendo submetido à temperatura de 150 °C.

Desta maneira, de acordo com as condições deste trabalho, não é possível utilizar este novo material na substituição dos materiais mais antigos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ A análise de fluência é muito importante porque os cabos são utilizados em altas temperaturas e pode causar comprometimento da integridade estrutural, portanto, fazer o ensaio em várias temperaturas para avaliar a fluência.

- ✓ Carbono com Alumínio sofre corrosão galvânica, portanto, fazer medidas protetivas (avaliar recobrimentos) para separá-los e evitar este processo.

- ✓ Envelhecimento acelerado com aplicação de ultravioleta (UV), umidade, alta temperatura para caracterização do material a longo prazo.

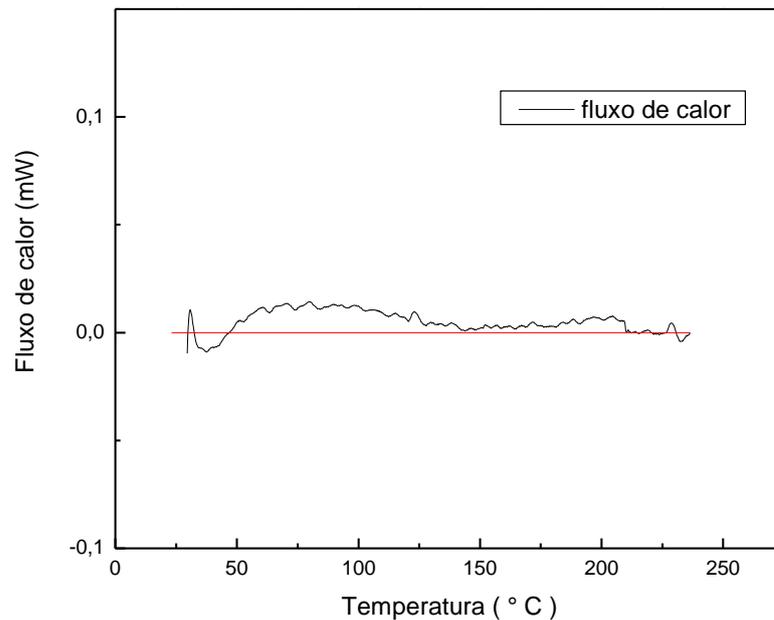
- ✓ Avaliar outros materiais além do pultrudado do compósito resina epóxi/ fibra de carbono para comparação de estabilidade térmica.

APÊNDICE

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 1 apresenta o gráfico obtido no ensaio de DSC realizado no corpo de prova do compósito pultrudado de resina epóxi/fibra de carbono.

Figura 1. Varredura dinâmica de DSC do compósito pultrudado de resina epóxi/ fibras de carbono.



Fonte: (NUNES, L. M., 2013).

A análise da figura permite observar que a transição vítrea (T_g) não pôde ser identificada nas condições de ensaio utilizadas. Portanto, é indispensável ensaiar as amostras por outra técnica de análise térmica, por exemplo, Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), que apresenta nível de sensibilidade para identificação da transição vítrea muito superior ao DSC ou ensaiar o material com taxas de aquecimento mais elevadas, pois melhoram a visualização da curva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAWAR, A., BOSZE, E. J., NUTT, S. R. A composite core conductor for low sag at high temperatures. *IEEE Transactions on Power Delivery*. Vol. 20, n. 3, July 2005, p. 2193-2199.

ASTM-E1641. **Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry**. West Conshohocken, 1999.

ASTM-E1877. **Standard Practice for Calculating Thermal Endurance of Materials from Thermogravimetric Decomposition Data**. West Conshohocken, 1999.

BADER, M. G. Selection of composite materials and manufacturing routes for cost effective performance. **Composites Part A Applied Science and Manufacturing**. Vol. 33, n. 7, p. 913-934, 2002.

BAKER, A.; DUTTON, S.; KELLY, D. **Composite Materials for Aircraft Structures**. 2^a. ed. Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics. 2004. p. 83-88.

BARBER K. W., CALLAGHAN K. J., **Improved Overhead Line Conductors Using Aluminium Alloy 1120**. *IEEE Transactions on Power Delivery*. Vol. 10, n. 1, January 1995.

BARLAS, S.; JONES, W. D. More heat, less sag. **Composite Technology Corp.** IEE Spectrum. Junes 2006.

BAUER R. S.; CORLEY S. Epoxy resins. In: LEE, S. M (Ed.) **Reference Book for Composites Tecnology**. Lancaster: Yecnomic, 1989. Vol. 1, p.17-48.

BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol. 10. n. 2. Abril/Jun. 2000.

BRITO JR, C. A. R. **Caracterização dinâmico-mecânica de compósitos metal-fibra e compósitos de fibras de carbono/resina epóxi para uso aeronáutico**. 2007. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2007.

BURAKOWSKI, L.; REZENDE, M. C. Modificações da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos. **Polímeros: ciência e tecnologia**. Vol. 11, p. 51-57, 2001. ISSN 2.

CALLISTER JR, W. D., **Ciência e engenharia de materiais : uma introdução**, 5 ed LTC, cap. 1, 2008.

CARPIO, D. C. F. del. **Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo**. Dissertação de Mestrado. PUC Rio – Pontifícia Universidade Católica – 2009.

CHAWLA, K. K. **Fibrous materials (Cambridge Solid State Science Series)**. 1ª. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 1998.

CHUNG, DEBORAH D. L. “**Carbon Fiber Composites**”, Introduction to Carbon Fibers, 1994.

COSER, E. **Caracterização da borracha de silicone utilizada em isoladores para a rede elétrica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Estabelecimento de ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol. 15, n. 3, p. 224-231, 2005.

CUNHA, J.A.P., **Estudo do comportamento mecânico de compósitos poliméricos termorrígidos em atmosfera salina e condicionamento higrotérmico**. 2004. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

DOUGLAS, D. A. **Economic measure of bare overhead conductor characteristics**. **IEEE Transactions Power Delivery**. Vol. 3, nº 2. April 1988.

EDIE, D. D. **The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers**. Pergamon. p. 345-362. August 1997.

EIRES, R.; JALALI, S.; CAMÕES, A. **Novos compósitos ecoeficientes para aplicações não estruturais na construção**. Vol. 8, n. 23, Fevereiro 2010. ISSN 1645-5576

FRANCO, L. A. L. **Análise fractográfica de compósitos estruturais poliméricos**. 2003. 169 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica). Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. **Polymers, General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers**. National Bureau of Standards. Washington, D.C. 1966. (20234).

GAY, D.; HOA, S. V.; TSAI, S. W. **Composite Materials: Designer and Applications**. CRC Press, 2003.

GUO ZHANSHENG et. al. **Cure Kinetics of T700/BMI Prepreg Used for Advanced Thermoset Composite**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 97, 2238–2241 2005.

HEXCEL COMPOSITES. **Prepreg Technology**. Duxford, UK, 1997. Publication No. FGU 017.

HOBBIENBRUKEN, T et al. Experimental determination of the true epoxy resin strength using micro-scaled specimens. **Composites: Part A**, article in press. 2006.

HU, Y. H.; CHEN, C. H.; WANG, C. C. Thermal Degradation Kinetics of Poly(n-Butyl Acrylate). **Polymer Degradation and Stability**. Vol. 84, p. 505-514, January 2004. ISSN 505-514.

INVARALLOY. **Invar**. Empresa fornecedora de ligas ferro e níquel. Disponível em: <<http://www.invaralloy.com>>. Acesso em 23 nov. 2013.

JOHNSON, D. J.; ANDERSON, T. L.; DEVE, H. E. Generation of high performance conductors. **Power Engineering Society Summer Meeting**. 2001. Vol 1, IEEE, p. 175-179.

KAW, A. K., **Mechanics of composite materials**, vol.1, CRC Taylor & Francis, 1997, 335p.

KELKAR, A. D.; TATE, J. S.; BOLICK, R. Structural Integrity of aerospace textile composites under fatigue loading. **Materials Science and Engineering B**, v. 132, p. 79-84, 2006.

KIESSLING, F. Long-span crossings. Selection of conductors and vibration protection. Workshop Internacional: Grandes Travessias em Linhas Aéreas de Transmissão. Rio de Janeiro, CIGRÉ-BRASIL, CE B2 - Linhas Aéreas, 5 e 6 de maio de 2008.

KOPSIDAS, K.; ROWLAND, S. M. **A Performance Analysis of Reconductoring an Overhead Line Structure**. IEEE Transactions on Power Delivery, vol. 24, nº. 4, October 2009.

KOREEDA, T. **Caracterização termoanalítica e estudo de cura de compósito de resina epóxi e mica com propriedades elétricas isolantes aplicado em máquinas hidrogeradoras**. Dissertação de Mestrado. USP – Universidade de São Paulo – 2011.

KOTAKA, S. et al. Applications of gap-type small-sag conductors for overhead transmission lines. SEI Technical Review, N° 50, June 2000, p. 64-72.

LI XIANFU et. al. **Preparation and Properties of Epoxy Matrix for Composite Cable Core.** Advanced Materials Research, Vols. 239-242, pp 2606-2611, 2011.

LUCAS, E. F.; BLUMA, G. S.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica.** 1ª. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. p.213, 247-284.

MAYER, S. **Influência do condicionamento ambiental na resistência à tração de laminados de compósitos poliméricos reparados.** 2003. 228f. Dissertação (Mestrado em Ciência). Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

MAZUMDAR, S. K. Ph.D., Composites manufacturing – Materials, Product , and Process Engineering , vol. 1, CRC PRESS, p. 110-115, 2002.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais.** São Paulo, iEditora, 2002.

NASCIMENTO, C. A. M. et al. **Aumento da capacidade de transmissão de linhas aéreas utilizando cabo CAA de liga de alumínio termorresistente (TAL).** XV SNPTEE, Foz Iguaçu, 1999.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **“Compósitos Estruturais: ciência e tecnologia”**, 1.ed., São Paulo, Edgard Blücher, 2006.

OLIVEIRA, A, F; CRISTIANO, C, M, Z; ANDREANI, L; PORTO, L, C; SOLDI, V. **Estudos cinéticos de degradação térmica de blendas formadas por carboximetilcelulose / goma guar ou hidroxipropilmetilcelulose.** 17 ° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, p. 8191-8200, Foz do Iguaçu, 2006.

PAIVA, J. M. F. et al. Avaliação da Temperatura de Transição Vítreia de Compósitos Poliméricos Reparados de Uso Aeronáutico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** Vol. 16, n. 1, p. 79-87, 2006.

PAIVA, J. M. F.; REZENDE, M. C. Resistências à tração e ao cisalhamento de compósitos de matriz epóxi / elastômero reforçada com tecidos de fibras de carbono. CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, Vitória, v. 2, 2004. ISSN s.n.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e dos seus compósitos nanoestruturados**. 2011. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

PRATAVIERA, R. **Comportamento térmico e mecânico de resinas termocuráveis para aplicação como revestimento adesivo em fios esmaltados**. 2010. 137f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, São Carlos, 2010.

PISHARATH, S.; ANG, H. G. Thermal decomposition kinetics of a mixture of energetic polymer and nitramine oxidizer. **Thermochimica Acta**, Singapore, v. 459, p. 26–33, 2007. ISSN 1-2.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos Estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artliber Editora, 2011.

REZENDE, A. M. **Análise do comportamento fractal da fratura de materiais compósitos epóxi/carbono submetidos ao condicionamento higrotérmico e modo I de falha**. 2010. 51 f. Trabalho de Graduação, Faculdade Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

RIBEIRO, B.; OLIVEIRA, G. H.; MITSUSAWA, L. G. **Caracterização Mecânica de Compósitos Termoplásticos e Termorrígidos para Aplicação Aeroespacial**. 2008. 156 f. Trabalho de Graduação, Faculdade Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/nanotubos de carbono**. 2011. 101 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais, Faculdade Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

SCHAFFER, M. A. *et al.* Thermal Degradation Kinetics of Nylon 66: Experimental Study and Comparison with Model Predictions. **Macromolecular Journals**, v.2, p. 563-567, 2007.

SCHWARTZ, M. M. **Composite materials: processing, fabrication and applications**. 2^a ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1997

SHARMA M., RAO I.M., BIJWE J. **Influence of orientation of long fibers in carbon fiber-polyetherimide composites on mechanical and tribological properties.** *Wear*, Vol. 267, 839–845, 2009.

SILVA, A. L. B. B.; SILVA, E. O. da. *Conhecendo materiais poliméricos.* UFMT – Universidade Federal do Mato Grosso – 2003.

SILVESTRE FILHO, Geraldo D. *Comportamento Mecânico do Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona Reforçado por Fibra de Carbono: Contribuição para o Projeto de Hastes de Implante de Quadril, Dissertação.* EESC/USP, 2001.

SINGH, R. P.; DESAI, S. M.; PATHAK, G. Thermal decomposition kinetics of photo-oxidized nylon 66. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 2146-2150, 2003.

SMITH, B.W. Failure analysis procedures. In: ASM International. **Composites.** Metals Park: ASM: Metals Park, c1987a. cap. 11, p. 770-773. (Engineered materials handbook, v.1).

SOUZA, D; CASTILLO, T, E; RODRIGUEZ, R, J, S. Impacto do co-monômero hidroxivalerato na cinética de degradação térmica dos poli (3-hidroxicetatos). **Revista matéria**, v. 14, n. 3, p. 946-956, 2009.

SOUZA, M. T. et al. **Pesquisa para Aumento da Capacidade de Linha em Reserva Florestal e Desenvolvimento de Monitoramento para o Cabo.** Anais do VI Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (VI CITENEL). Fortaleza/CE. 17 a 19 de agosto de 2011.

STORE, P. R.; NAIRN J. A. Interfacial toughness and its effect on compression strength in polycarbonate/carbon fiber composites. **Polymer Composites**, vol. 15, n° 3, p. 197, 1994.

STRATUS. **Stratus Compostos Estruturais Ltda.** Empresa fornecedora do compósito resina epóxi/ fibra de carbono. Disponível em: <<http://www.stratus.com.br>>. Acesso em 23 nov. 2013.

VASCONCELOS, G. C. **Avaliação da cinética de cristalização e decomposição dos polímeros Poli (Éter Cetona Cetona) e Poli (Éter Éter Cetona) por meio de DSC e TGA.** 2010. 82 f. Trabalho de Graduação, Faculdade Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.