



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MAGNO FELIPE HOLANDA BARBOZA INÁCIO TEIXEIRA

**Cinética de decomposição de policarbonato reforçado com fibra de vidro e de carbono  
sob influência de radiação ultravioleta**

Recife

2019

MAGNO FELIPE HOLANDA BARBOZA INÁCIO TEIXEIRA

**Cinética de decomposição de polycarbonato reforçado com fibra de vidro e de carbono  
sob influência de radiação ultravioleta**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Táhiana Francisca da Conceição Hermenegildo.

Recife

2019

Catálogo na fonte

**Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)**

- T266d      Teixeira, Magno Felipe Holanda Barboza Inácio.  
Cinética de decomposição de policarbonato reforçado com fibra de vidro e de carbono sob influência de radiação ultravioleta / Magno Felipe Holanda Barboza Inácio Teixeira. – Recife, 2019.  
103f., il., figs., tabs., abrevs., sigls.
- Orientador: Profº. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos.  
Coorientadora: Profª. Drª. Tahiana Francisca da Conceição Hermenegildo.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2019.  
Inclui Referências e Apêndices.
1. Engenharia Mecânica. 2. Cinética de decomposição. 3. Policarbonato. 4. Fibra de carbono. 5. . Fibra de vidro. I. Santos, Tiago Felipe de Abreu (Orientador). II. Hermenegildo, Tahiana Francisca da Conceição (Coorientadora). III. Título.

Magno Felipe Holanda Barboza Inacio Teixeira

**CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DE POLICARBONATO REFORÇADO  
COM FIBRA DE VIDRO E DE CARBONO SOB INFLUÊNCIA DE  
RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mecânica do  
Departamento de Engenharia  
Mecânica, Centro de Tecnologia e  
Geociências da Universidade  
Federal de Pernambuco como parte  
dos requisitos parciais para obtenção  
do título de mestre em Engenharia  
Mecânica.

Aprovada em: 22/02/2019

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Bráulio Silva Barros (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me fornecer sua proteção, iluminação e paz em todos os momentos de minha vida. A minha família e esposa, que sempre estiveram ao meu lado, fornecendo amor e carinho, aos quais não posso expressar minha gratidão. Aos meus orientadores Tiago Felipe de Abreu Santos e Tahiana Francisca da Conceição Hermenegildo pelo encorajamento e entusiasmo que sempre me ofereceram. A todos integrantes do Grupo de Tecnologia e Metalurgia de Soldagem e União de Materiais (SoldaMAT-UFPE). Ao CNPq pelo apoio financeiro. A todos integrantes do INTM e do COMPOLAB por ter me recebido cordialmente para realização dos experimentos. Aos meus amigos Keliton Gomes de Souza Cruz, Igor Jordão Marques e Fillipe Stephany de Souza Virgolino por toda ajuda prestada na caracterização dos materiais compósitos. Agradeço veemente a todos estes e, a todos do Programa de Pós-Graduação, aos quais foram imprescindíveis para realização deste trabalho e, pelas amizades construídas durante esse período de tempo que estive realizando o mestrado.

## RESUMO

O uso de fibras poliméricas como materiais de reforço que atuam como elemento estruturante em núcleos de cabo de transmissão de energia elétrica pode substituir outras matérias-primas e melhorar o desempenho em sua aplicação, como aumentar a resistência à tração, diminuir o coeficiente de expansão térmica e reduzir o tamanho da flecha (catenária) formada pelos cabos entre as torres. Nesse estudo foram avaliadas as propriedades de módulo de armazenamento, módulo de perda e de amortecimento ( $\tan \delta$ ), conjuntamente a exposição a radiação ultravioleta durante intervalos de 0, 6 e 12 horas, a fim de determinar os parâmetros viscoelásticos em função da temperatura e da frequência de carga na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos. Foi avaliado o deslocamento da  $T_g$  sob análise dinâmico-mecânica em frequências de 1, 5, 10 e 20 Hz, em três materiais estudados (polycarbonato-PC, polycarbonato reforçado com fibra de carbono-PCFC e polycarbonato reforçado com fibra de vidro-PCFV), como também, foi observada a energia de ativação de relaxamento, pois a energia de ativação é uma metodologia utilizada para a previsão do comportamento da  $T_g$  ao longo tempo. O índice de degradação polimérica mostrou que as amostras de PC, PCFC e PCFV apresentaram baixa degradação radiolítica, de 18,00; 13,00 e 11,20%, respectivamente. Observou-se, também, que ambas as fibras, de carbono e de vidro, contribuíram significativamente para redução da degradação da matriz de polycarbonato, sendo a fibra de vidro responsável pela maior proteção radiolítica, com redução de 37,78%, enquanto que a fibra de carbono forneceu redução de 27,78%. Observou-se a partir do planejamento fatorial  $2^2$ , que os efeitos das fibras na matriz de polycarbonato foram relevantes (significativos). Sendo a fibra de carbono responsável por um aumento, em média, de 30,38 MPa na resistência à tração na ruptura e, a fibra de vidro responsável por um aumento, em média, de 14,20 MPa na resistência à tração na ruptura. Em relação aos modelos estatísticos construídos, foi observado, que a resistência de tração na ruptura para a fibra de carbono pode apresentar um valor máximo de aproximadamente 120 MPa e, um valor máximo de aproximadamente 60 MPa para a fibra de vidro, a 95 % de confiança, nos intervalos e níveis estudados. Todos esses resultados, confirmam, estatisticamente, os resultados anteriormente obtidos: que as fibras de carbono e de vidro adicionam boas propriedades viscosimétricas e mecânicas a matriz de polycarbonato, e que são promissoras na aplicação como elemento estrutural dos núcleos em cabos de linha de transmissão de energia elétrica. Portanto, a fibra de vidro foi responsável por maior proteção radiolítica e, a fibra de carbono por fornecer maior resistência mecânica e tempo de vida útil para aplicação, em campo, como núcleos de cabos de linhas de transmissão de energia elétrica.

**Palavras-chave:** Cinética de decomposição. Polycarbonato. Fibra de carbono. Fibra de vidro.

## ABSTRACT

The use of polymeric fibers as a support material as a structural level element in five energy levels, such as increasing the tensile strength, reducing the impact of the thermal expansion and the size of the arrow (catenary) formed by the cables between the towers. The parameters of memory of the modulus, loss and damping modulus ( $\tan \delta$ ), joint exposure to ultraviolet radiation during the intervals of 0, 6 and 12 hours were analyzed as parameters of visualization of the visual parameters in the function of temperature and loading frequency at the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the composites. It was analyzed the time of the dynamic-mechanical analysis in frequencies of 1, 5, 10 and 20 Hz, in three studied materials (polycarbonate-PC, carbon fiber reinforced polycarbonate-PCFC and polycarbonate reinforced with glass fiber-PCFV). As a relaxation activation energy was also observed, since the activation energy is used as a methodology for the evolution of  $T_g$  behavior over time. The polymer degradation index was that of PC, PCFC and PCFV samples. 13.00 and 11.20%, respectively. It was also observed that both carbon and glass fibers contributed significantly to the degradation of the polycarbonate matrix, being a glass fiber of greater radiolytic protection, with reduction of 37.78%, whereas from 27.78%. It was observed from the factorial  $2^2$  that the effects of the fibers in the polycarbonate matrix were relevant (significant). Since the carbon fiber is responsible for an average increase of 30.38 MPa in the tensile strength at rupture and the glass fiber responsible for an average increase of 14.20 MPa in tensile strength at rupture. Regarding the constructed statistical models, it was observed that the tensile strength at rupture for the carbon fiber may have a maximum value of approximately 120 MPa and a maximum value of approximately 60 MPa for the glass fiber, 95% of confidence intervals and levels studied. All these results confirm, statistically, the previously obtained results: that the carbon and glass fibers add good viscosimetric and mechanical properties to the polycarbonate matrix, and are promising in the application as a structural element of the cores in power transmission line cables. Therefore, the fiberglass was responsible for greater radiolytic protection and carbon fiber because it provides greater mechanical strength and service life in the field as cables cores of electric power transmission lines.

**Keywords:** Kinetics of decomposition. Polycarbonate. Carbon fiber. Fiberglass.

## LISTA DE FIGURAS

|           |   |                                                                         |    |
|-----------|---|-------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1  | – | Sistema típico de transmissão e distribuição de energia elétrica.....   | 16 |
| Figura 2  | – | Diferentes tensões ao longo da linha.....                               | 16 |
| Figura 3  | – | Flechas em cabos de transmissão de energia elétrica.....                | 17 |
| Figura 4  | – | Flecha causada por aquecimento de uma linha de transmissão.....         | 18 |
| Figura 5  | – | Elementos típicos de construção de um cabo de transmissão.....          | 18 |
| Figura 6  | – | Componentes dos compósitos: matriz e reforço.....                       | 19 |
| Figura 7  | – | Classificação das fibras.....                                           | 21 |
| Figura 8  | – | Polycarbonato de bisfenol A.....                                        | 22 |
| Figura 9  | – | Espectro FTIR típico de polycarbonato.....                              | 22 |
| Figura 10 | – | Estrutura molecular da poliácridonitrila – PAN.....                     | 23 |
| Figura 11 | – | Comportamento viscoelástico dos materiais.....                          | 27 |
| Figura 12 | – | Curva típica da análise DMA.....                                        | 29 |
| Figura 13 | – | Curva tensão-Deformação e ângulo de defasagem.....                      | 30 |
| Figura 14 | – | Solicitações usuais em lâminas.....                                     | 30 |
| Figura 15 | – | Incidência dos tipos de radiação na superfície terrestre.....           | 34 |
| Figura 16 | – | Efeito de cisão e reticulação nos polímeros.....                        | 35 |
| Figura 17 | – | Formação de radicais livres devido a radiação.....                      | 37 |
| Figura 18 | – | Comportamento viscoelástico de polímeros amorfos.....                   | 41 |
| Figura 19 | – | Gráfico tensão-deformação para polímeros.....                           | 42 |
| Figura 20 | – | Fluxograma das etapas de metodologia.....                               | 46 |
| Figura 21 | – | Máquina de corte de precisão.....                                       | 47 |
| Figura 22 | – | Digestão ácida de materiais compósitos.....                             | 50 |
| Figura 23 | – | Corte das amostras para análise DMA a partir dos corpos de prova.....   | 51 |
| Figura 24 | – | Representação esquemática do equipamento DMA.....                       | 51 |
| Figura 25 | – | Resultados da medição do teor de fibras.....                            | 57 |
| Figura 26 | – | Curvas de amortecimento para os compósitos a 1, 5, 10 e 20 Hz.....      | 58 |
| Figura 27 | – | Curva $\ln(f)$ vs $1000.T_g^{-1}$ (K) para os materiais compósitos..... | 61 |
| Figura 28 | – | Curva de amortecimento para o PCFV a 1, 5, 10 e 20 Hz.....              | 63 |
| Figura 29 | – | Curva DSC para o PC.....                                                | 64 |
| Figura 30 | – | Curva DSC para o PCFC.....                                              | 64 |
| Figura 31 | – | Curva DSC para o PCFV.....                                              | 65 |
| Figura 32 | – | Espectro no infravermelho para o PC antes da análise DMA.....           | 66 |
| Figura 33 | – | Espectro no infravermelho para o PC antes e após DMA.....               | 67 |
| Figura 34 | – | Espectros no infravermelho antes e após a exposição a radiação UV.....  | 67 |
| Figura 35 | – | Determinação do índice de carbonila-IC.....                             | 68 |
| Figura 36 | – | Espectro FTIR por ATR do polycarbonato-PC.....                          | 69 |
| Figura 37 | – | Espectros FTIR das amostras irradiadas.....                             | 69 |
| Figura 38 | – | Caracterização por FTIR por transmissão direta e por ATR.....           | 70 |
| Figura 39 | – | Espectro FTIR por ATR dos compósitos irradiados.....                    | 70 |
| Figura 40 | – | Massa molar viscosimétrica média - $M_v$ .....                          | 72 |
| Figura 41 | – | Viscosidade cinemática.....                                             | 73 |
| Figura 42 | – | Massa molar viscosimétrica média.....                                   | 73 |

|             |                                                                                 |     |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 43 – | Determinação do índice de degradação.....                                       | 74  |
| Figura 44 – | Tensão máxima na ruptura dos compósitos antes e após DMA.....                   | 76  |
| Figura 45 – | Curva tensão-deformação antes e após ensio DMA.....                             | 77  |
| Figura 46 – | Propriedades mecânicas ao longo de 12 horas de exposição a radiação.....        | 78  |
| Figura 47 – | Influência da temperatura e da fibra de carbono na matriz de polycarbonato..... | 80  |
| Figura 48 – | Influência da temperatura e da fibra de carbono na matriz de polycarbonato..... | 81  |
| Figura 49 – | Influência da temperatura e da fibra de vidro na matriz de polycarbonato.....   | 83  |
| Figura 50 – | Influência da temperatura e da fibra de vidro na matriz de polycarbonato.....   | 83  |
| Figura 51 – | Equipamento DMA com suporte para irradiação ultravioleta.....                   | 98  |
| Figura 52 – | Etapa de dissolução do PC, PCFC e PCFV para avaliação das propriedades.....     | 99  |
| Figura 53 – | Execução do ensaio mecânico de tração.....                                      | 101 |

## LISTA DE TABELAS

|           |   |                                                                                  |     |
|-----------|---|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1  | – | Grupos funcionais característicos do policarbonato.....                          | 23  |
| Tabela 2  | – | Classificação das fibras quanto ao módulo de elasticidade.....                   | 24  |
| Tabela 3  | – | Propriedades de alguns tipos de fibras de carbono.....                           | 24  |
| Tabela 4  | – | Composição (%) típica das fibras de vidro.....                                   | 25  |
| Tabela 5  | – | Reagentes químicos utilizados.....                                               | 46  |
| Tabela 6  | – | Densidade do reforço e da matriz polimérica dos compósitos.....                  | 48  |
| Tabela 7  | – | Fatores e níveis do planejamento fatorial completo 2 <sup>2</sup> .....          | 56  |
| Tabela 8  | – | Temperatura de transição vítrea dos compósitos.....                              | 60  |
| Tabela 9  | – | Valores obtidos para construção da curva ln(f) vs 1000.Tg <sup>-1</sup> (K)..... | 60  |
| Tabela 10 | – | Resultados de energia de ativação de relaxamento (H) na Tg.....                  | 62  |
| Tabela 11 | – | Medição da Tg por DSC.....                                                       | 65  |
| Tabela 12 | – | Picos característicos e modos vibracionais do PC.....                            | 66  |
| Tabela 13 | – | Determinação do índice de carbonila, IC, da matriz de policarbonato.....         | 68  |
| Tabela 14 | – | Tempos de efluxo do solvente, clorofórmio.....                                   | 71  |
| Tabela 15 | – | Tempos de efluxo das soluções poliméricas antes e após DMA.....                  | 71  |
| Tabela 16 | – | Massa molar viscosimétrica média Mv (g.mol <sup>-1</sup> ).....                  | 71  |
| Tabela 17 | – | Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ).....                  | 72  |
| Tabela 18 | – | Propriedades mecânicas dos corpos de prova antes do ensaio DMA.....              | 75  |
| Tabela 19 | – | Propriedades mecânicas das amostras após análise DMA.....                        | 75  |
| Tabela 20 | – | Fatores e níveis do planejamento fatorial completo 2 <sup>2</sup> .....          | 78  |
| Tabela 21 | – | Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> para fibra de carbono.....        | 79  |
| Tabela 22 | – | Estimativa dos efeitos significativos (t-Student) para fibra de carbono.....     | 79  |
| Tabela 23 | – | Efeitos principais e de interação dos fatores.....                               | 79  |
| Tabela 24 | – | Fatores e níveis do planejamento fatorial completo 2 <sup>2</sup> .....          | 81  |
| Tabela 25 | – | Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> para fibra de vidro.....          | 81  |
| Tabela 26 | – | Estimativa dos efeitos significativos (t-Student) para fibra de vidro.....       | 81  |
| Tabela 27 | – | Efeitos principais e de interação dos fatores.....                               | 82  |
| Tabela 28 | – | Resultados da medição do teor de fibras em meio ácido.....                       | 97  |
| Tabela 29 | – | Densidade teórica dos compósitos.....                                            | 97  |
| Tabela 30 | – | Resultados das densidades experimentais.....                                     | 97  |
| Tabela 31 | – | Cálculo da massa molar média Mv para solução polimérica PC a 25°C.....           | 99  |
| Tabela 32 | – | Cálculo da massa molar média Mv para solução polimérica PCFC a 25°C.....         | 99  |
| Tabela 33 | – | Cálculo da massa molar média Mv para solução polimérica PCFV a 25°C.....         | 100 |
| Tabela 34 | – | Cálculo da massa molar média Mv para solução polimérica PC a 175°C.....          | 100 |
| Tabela 35 | – | Cálculo da massa molar média Mv para solução polimérica PC a 175°C.....          | 100 |
| Tabela 36 | – | Cálculo da massa molar média Mv para solução polimérica PCFV a 175°C.....        | 100 |
| Tabela 37 | – | Ordem aleatória dos experimentos fatoriais.....                                  | 103 |

## ABREVIATURAS E SIGLAS

|                     |                                                             |
|---------------------|-------------------------------------------------------------|
| $\varepsilon$       | Deformação                                                  |
| $\sigma$            | Tensão                                                      |
| $[\eta]$            | Viscosidade Intrínseca                                      |
| ABNT                | Associação Brasileira de Normas Técnicas                    |
| ACCC                | Condutores de Alumínio com Alma de Compósito                |
| ACSR                | Condutores de Alumínio com Alma de Aço                      |
| ASTM                | <i>American Society for Testing and Materials</i>           |
| C                   | Concentração                                                |
| DMA                 | Análise Dinamico Mecânica                                   |
| $E'$                | Módulo de Armazenamento                                     |
| $E''$               | Módulo de Perda                                             |
| FRP                 | Fibras Reforçadas com Polímero                              |
| FT IR               | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier |
| IC                  | Índice de Carbonila                                         |
| ID                  | Índice de Degradação                                        |
| $M_v$               | Massa Molar Viscosimétrica Média                            |
| PC                  | Polycarbonato                                               |
| PCFC                | Polycarbonato com Fibra de Carbono                          |
| PCFV                | Polycarbonato com Fibra de Vidro                            |
| R                   | Constante Universal dos Gases                               |
| T                   | Temperatura                                                 |
| t                   | Tempo                                                       |
| $\tan \delta$       | Relação entre $E'$ e $E''$                                  |
| $T_g$               | Temperatura de Transição Vítrea                             |
| UV                  | Ultravioleta                                                |
| $\eta_{\text{esp}}$ | Viscosidade Específica                                      |
| $\eta_r$            | Viscosidade Relativa                                        |
| $\eta_{\text{red}}$ | Viscosidade Reduzida                                        |

## SUMÁRIO

|             |                                                                        |           |
|-------------|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>    | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                 | <b>12</b> |
| <b>1.1</b>  | <b>Objetivos.....</b>                                                  | <b>14</b> |
| 1.1.1       | <i>Objetivo Geral .....</i>                                            | <i>14</i> |
| 1.1.2       | <i>Objetivos Específicos.....</i>                                      | <i>14</i> |
| <b>2</b>    | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                     | <b>16</b> |
| <b>2.1</b>  | <b>Materiais Compósitos .....</b>                                      | <b>18</b> |
| <b>2.2</b>  | <b>Policarbonatos .....</b>                                            | <b>22</b> |
| <b>2.3</b>  | <b>Fibra de Carbono.....</b>                                           | <b>23</b> |
| <b>2.4</b>  | <b>Fibra de Vidro .....</b>                                            | <b>25</b> |
| <b>2.5</b>  | <b>Análise Dinâmico-Mecânica .....</b>                                 | <b>26</b> |
| <b>2.6</b>  | <b>Radiação Ultravioleta .....</b>                                     | <b>32</b> |
| <b>2.7</b>  | <b>Matriz de Policarbonato sob Radiação.....</b>                       | <b>36</b> |
| <b>2.8</b>  | <b>Análise Viscosimétrica.....</b>                                     | <b>38</b> |
| <b>2.9</b>  | <b>Propriedades Mecânicas .....</b>                                    | <b>40</b> |
| 2.9.1       | <i>Análise das Propriedades Mecânicas.....</i>                         | <i>42</i> |
| <b>2.10</b> | <b>Planejamento Fatorial .....</b>                                     | <b>43</b> |
| <b>3</b>    | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                       | <b>46</b> |
| <b>3.1</b>  | <b>Materiais .....</b>                                                 | <b>46</b> |
| <b>3.2</b>  | <b>Corte dos Corpos de Prova .....</b>                                 | <b>46</b> |
| <b>3.3</b>  | <b>Medição do Teor de Vibras em Meio Ácido .....</b>                   | <b>47</b> |
| <b>3.4</b>  | <b>Análise Dinâmico-Mecânica .....</b>                                 | <b>50</b> |
| <b>3.5</b>  | <b>Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial .....</b> | <b>52</b> |
| <b>3.6</b>  | <b>Caracterização FTIR dos Materiais Compósitos.....</b>               | <b>53</b> |
| <b>3.7</b>  | <b>Propriedades Viscosimétricas.....</b>                               | <b>54</b> |
| <b>3.8</b>  | <b>Propriedades Mecânicas .....</b>                                    | <b>55</b> |
| <b>3.9</b>  | <b>Planejamento Fatorial .....</b>                                     | <b>56</b> |
| <b>4</b>    | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                     | <b>57</b> |
| <b>4.1</b>  | <b>Medição do Teor de Fibras .....</b>                                 | <b>57</b> |
| <b>4.2</b>  | <b>Análise Dinâmico-Mecânica .....</b>                                 | <b>58</b> |
| <b>4.3</b>  | <b>Propriedades Térmicas .....</b>                                     | <b>64</b> |
| <b>4.4</b>  | <b>Espectroscopia no Infravermelho .....</b>                           | <b>65</b> |
| <b>4.5</b>  | <b>Propriedades Viscosimétricas.....</b>                               | <b>71</b> |
| <b>4.6</b>  | <b>Propriedades Mecânicas .....</b>                                    | <b>74</b> |

|     |                                                                  |     |
|-----|------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.7 | Planejamento Fatorial .....                                      | 78  |
| 6   | CONCLUSÕES .....                                                 | 87  |
|     | REFERÊNCIAS .....                                                | 88  |
|     | APÊNDICE A – MEDIÇÃO DO TEOR DE FIBRAS .....                     | 97  |
|     | APÊNDICE B – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICAS .....                    | 98  |
|     | APÊNDICE C – PROPRIEDADES VISCOSIMÉTRICAS .....                  | 99  |
|     | APÊNDICE D – PROPRIEDADES MECÂNICAS .....                        | 101 |
|     | APÊNDICE E – PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 <sup>2</sup> ..... | 103 |

## 1 INTRODUÇÃO

Existem muitos tipos de materiais compósitos, que variam conforme os tipos de aplicação. Os compósitos de matriz polimérica têm tido aumento contínuo de aplicabilidade devido a sinergia de propriedades entre seus constituintes. Com relação aos reforços, os mais utilizados para produção de compósitos poliméricos são: fibra de vidro, que apresenta uma combinação de baixo custo, peso, e alta resistência e as fibras de carbono, que são utilizadas majoritariamente para produção de compósitos avançados, devido à combinação de resistência à fadiga superior a do aço e alumínio, maior amortecimento à vibração e coeficiente de expansão térmica negativo.

Os filamentos de fibras de carbono possuem alta resistência mecânica, que são usados para os mais diversos fins, destacando-se as aplicações nos setores têxteis, automotivos, esportivos, aeroespaciais e de defesa. Uma fração significativa das fibras de carbono são utilizadas no setor de energia alternativa, como a eólica, e para a exploração de petróleo em águas profundas. A exploração e produção de óleo e gás em águas profundas requer o emprego de reforços de fibra de carbono em toda a rede de dutos submarinos, pois o peso dessas estruturas inviabiliza o emprego de estruturas metálicas. Além dessas aplicações, as fibras de carbono já são também utilizadas em aplicações em elemento estruturante para núcleos de cabos elétricos de alta tensão em redes de transmissão de energia elétrica.

Os cabos condutores presentes nas linhas de transmissão de energia elétrica possuem vãos mínimos e máximos entre as torres. Esses vãos dependem do peso do condutor, da direção principal do vento na região, da existência de gelo, das condições do solo, das condições locais do relevo e da altura das torres. Quanto maior o vão entre duas torres, maior será a flecha presente no cabo de transmissão. A flecha é definida como a diferença de nível entre os pontos de suporte e os pontos mais baixos do condutor. Esta ocorre devido ao peso do próprio cabo e sua flexibilidade, que tende a formar uma catenária entre as duas torres (SANTOS *et al.*, 2015). O tamanho da flecha final do cabo de transmissão, devido ao seu coeficiente de dilatação térmica, depende da temperatura ambiente e de trabalho da linha de transmissão (voltagem aplicada). Se os cabos condutores estiverem muito esticados, a tensão pode se tornar excessiva, ocasionando o seu rompimento. Por outro lado, a flecha deve ser mantida ao mínimo possível, com o objetivo de utilizar a menor quantidade possível de cabos e diminuir a altura das torres de transmissão, bem como permitir aumentar a distância entre as torres, que diminui os custos de implantação (OLUWAJOBI *et al.*, 2012; GRIGSBY, 2012).

A partir da aplicação de materiais compósitos como núcleo estrutural nos cabos de transmissão, seria possível, desta forma, aumentar a distância entre as torres, permitindo menor interferência com a população e menor impacto ambiental. Além disso, se a pequena flecha formada, minimiza a ocorrência de curto-circuito entre os cabos ou outros ativos da rede (PARK & KADLA, 2012).

Os cabos condutores de alumínio com alma de aço (*Aluminum Conductor Steel Reinforcement- ACSR*) são, atualmente, largamente utilizados em linhas de transmissão ao redor do mundo (SANTOS *et al.*, 2014). A maior parte dessas linhas já está em uso há muitos anos e, devido a esses condutores estarem suscetíveis as intempéries ambientais (vento, poluição, maresia presente em ambientes salinos, etc.) podem ocorrer falhas resultando em rompimento de fios ou mesmo de todo o cabo condutor (CHEN *et al.*, 2012; AZEVEDO & CESCONE, 2002).

Uma proposta é a aplicação de cabos condutores de alumínio com alma de compósito polimérico estrutural (*Aluminum Conductor Composite Core - ACCC*) que pode criar uma série de melhorias relacionadas a sua aplicabilidade, pois seu uso como núcleo de cabos de transmissão deve ser estudado e devidamente avaliado. As propriedades de polímeros como matriz de compósitos faz com que esses materiais sejam excelentes substitutos para os aços tradicionais utilizados como núcleos de cabos de transmissão de energia elétrica (BOTELHO, 2011).

A escolha do tipo de fibra depende fundamentalmente da aplicação do material compósito. Por exemplo, em artefatos militares, como proteção balística, o módulo elástico, a resistência à tração e à fratura elevados são propriedades desejáveis, assim como a redução de peso. No caso de resistência à fratura, a presença das fibras neste compósito faz com que o caminho necessário para trinca percorrer para ocasionar falha seja maior, diminuindo o risco de fratura frágil (PARK & KADLA, 2012). Já para aplicações estruturais, uma das propriedades mais importantes que deve ser avaliada é a dependência do módulo elástico com a temperatura, especialmente de materiais rígidos. Este é o caso dos compósitos reforçados com fibras, que usualmente utilizam matrizes poliméricas e são utilizados em condições diversas de temperatura (BOTELHO, 2011).

Neste trabalho, foram utilizados três tipos de materiais: o policarbonato (PC), o policarbonato reforçado com fibra de carbono (PCFC) e o policarbonato reforçado com fibra de vidro (PCFV), visando estudar a estabilidade térmica, mecânica e radiolítica e, assim, propiciar subsídios para sua avaliação em aplicações em núcleos de cabos de transmissão de energia elétrica.

Por meio da técnica de análise dinâmico mecânica (DMA), foi possível determinar as propriedades termomecânicas dos três materiais compósitos mencionados de forma eficiente. O ensaio DMA mensurou tais propriedades sem função da temperatura, frequência e do tempo de exposição desses materiais à radiação ultravioleta - UV.

Foram avaliados, nesse estudo, as propriedades dos compósitos de matriz de polycarbonato reforçados com fibras de vidro e de carbono; verificou-se as alterações nas propriedades viscosimétricas e mecânicas frente a exposição a radiação ultravioleta; analisou-se o deslocamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) com o aumento da frequência e; relacionou-se este deslocamento com a energia de ativação de relaxamento de transição vítrea. Além de determinar sua validação como substitutos como núcleo (alma) de cabos de transmissão de energia elétrica nos limites de temperatura, cargas mecânicas e tempo de exposição à radiação ultravioleta empregados.

## **1.1 Objetivos**

Dentre os objetivos deste trabalho, pode-se citar os objetivos gerais e os objetivos específicos.

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Avaliar a influência da radiação ultravioleta na cinética de decomposição de compósitos reforçados com fibra de vidro e de carbono, bem como as propriedades viscosimétricas, índice de degradação e relacionar com a energia de ativação de relaxamento de transição vítrea.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

Dentre os objetivos específicos, destacam-se:

- ✓ Quantificar os teores de fibra nos materiais compósitos de polycarbonato com fibra de carbono (PCFC) e com fibra de vidro (PCFV) por dissolução em meio ácido;
- ✓ Realizar a Análise Dinâmico Mecânica (DMA) dos materiais compósitos antes e após exposição a radiação ultravioleta (UV);
- ✓ Analisar a cinética de decomposição desses materiais baseado na variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ );

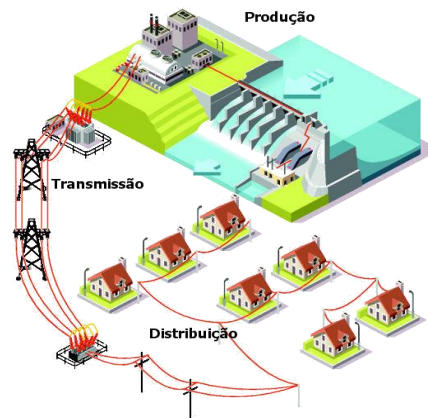
- ✓ Caracterizar os compósitos, antes e após exposição ao DMA e UV, por: espectroscopia no infravermelho médio (FTIR/MIR); viscosimetria, propriedades mecânicas e por um planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup>.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A energia elétrica é gerada, via de regra, muito distantes dos centros consumidores. Dessa forma, a eletricidade necessita percorrer longas distâncias, através de um complexo sistema de transmissão e distribuição, até chegar ao seu destino final.

Ao sair das usinas (térmicas, hidrelétricas, eólicas, nucleares, solares, etc), a eletricidade produzida no início do percurso é transportada por transformadores que elevam a tensão, que evita a perda excessiva de energia. Depois de percorrer o longo caminho entre as usinas e os centros consumidores nas redes de transmissão, a energia elétrica chega em subestações onde transformadores abaixadores reduzem o nível de tensão, para que possa ser iniciado o processo de distribuição, conforme ilustra a Figura 1.

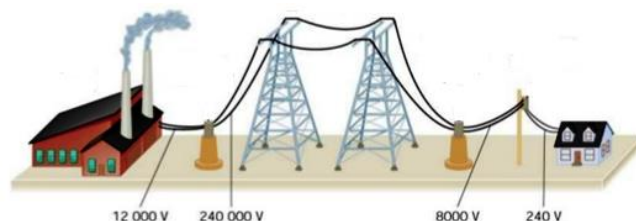
Figura 1 - Sistema típico de transmissão e distribuição de energia elétrica.



Fonte: RIBEIRO, 2019.

Entretanto, apesar da tensão ser mais baixa no início da etapa de distribuição, ela ainda não é adequada para o consumo imediato e, por isso, transformadores menores são instalados nos postes de rua para reduzir a voltagem, para posteriormente a energia elétrica ir para as residências, comércio, empresas e indústrias. A Figura 2 apresenta as reduções ao longo de toda a linha, sendo essas diminuições realizadas por diferentes tipos de transformadores.

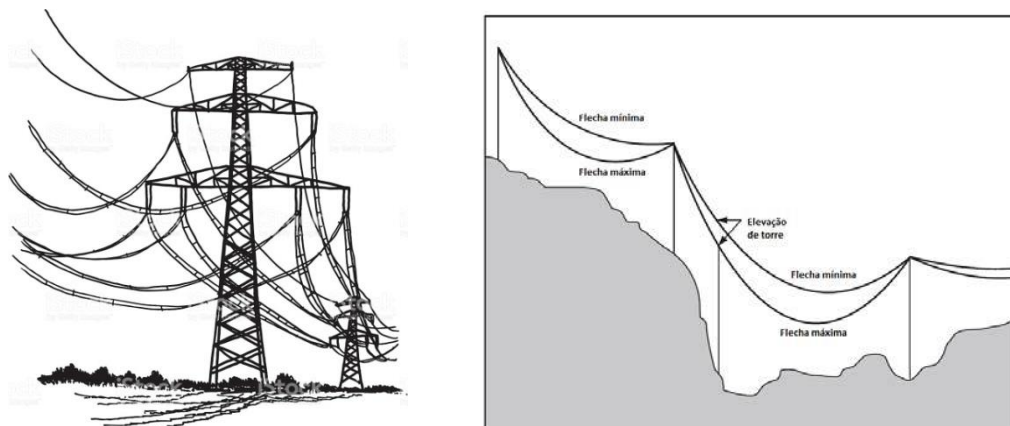
Figura 2 - Diferentes tensões ao longo da linha.



Fonte: COSTA, 2011.

Como os cabos transmissão estão sujeitos a altas tensões (ou voltagens), nos horários de maior demanda energética, as linhas de transmissão de energia elétrica podem atingir picos de temperatura de aproximadamente 150 °C (ANEEL, 2004; NAZARE, 2010). Esses cabos também apresentam vãos mínimos e máximos entre as torres. Quanto maior o vão entre duas torres, maior será a flecha presente no cabo de transmissão (Figura 3). A flecha é definida como a diferença de nível entre os pontos de suporte e os pontos mais baixos do condutor. Esta ocorre devido ao peso do próprio cabo e sua flexibilidade, que tende a formar uma catenária entre as duas torres (SANTOS *et al.*, 2015). O tamanho da flecha final do cabo de transmissão, devido ao seu coeficiente de dilatação térmica, depende da temperatura ambiente e de trabalho da linha de transmissão (voltagem aplicada). A flecha deve ser mantida ao mínimo possível, com o objetivo de utilizar a menor quantidade possível de cabos e diminuir a altura das torres de transmissão, bem como permitir aumentar a distância entre as torres, o que diminui os custos de implantação (OLUWAJOBI *et al.*, 2012; GRIGSBY, 2012).

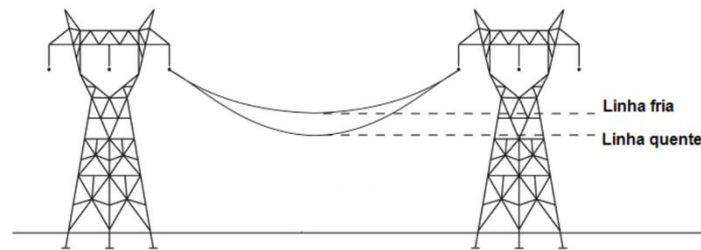
Figura 3 - Flechas em cabos de transmissão de energia elétrica.



Fonte: VASCONCELOS, 2014.

As linhas de transmissão são projetadas para que esta dilatação não resulte em uma flecha grande o suficiente para comprometer a segurança do sistema (AQUINO *et al.*, 2016). A Figura 4 ilustra o efeito de dilatação em uma linha fria e em uma linha quente, em que esta tende a aproximar-se do solo de acordo com o aumento de temperatura. Como dito anteriormente, além do aquecimento por efeito Joule, a radiação solar também é responsável pelo aumento da temperatura do cabo. Analogamente, a velocidade do vento, juntamente com o efeito de irradiação térmica emitida pelo cabo, representam formas de dissipação de calor. Considerando os elevados comprimentos do sistema de transmissão, diferentes trechos podem estar submetidos a diferentes condições ambientais, resultando em diferentes condições de dissipação térmica ao longo da extensão da linha (FURTADO, 2008; NUNES, 2013).

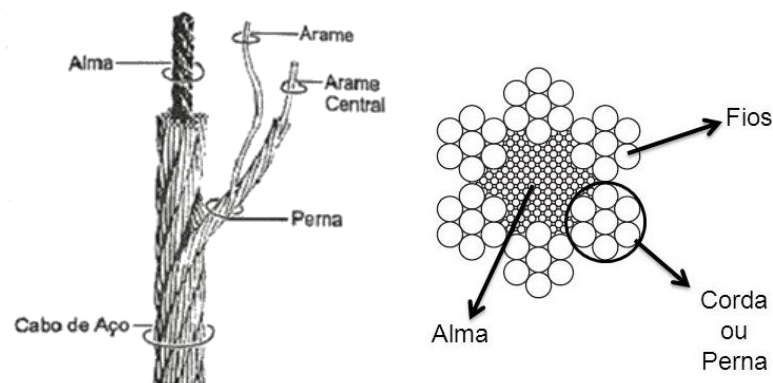
Figura 4 - Flecha causada por aquecimento de uma linha de transmissão.



Fonte: AQUINO *et al.*, 2016.

Observa-se na Figura 5, os elementos típicos que compõem os cabos de transmissão de energia elétrica; sendo eles formados por alma (ou núcleo), responsável pela sustentação mecânica e, corda (ou perna), responsável pela condução da eletricidade. Onde, por sua vez, cada perna é subdividida em arame (ou fios) e arame central (ou fio principal) (NUNES, 2013).

Figura 5 - Elementos típicos de construção de um cabo de transmissão.



Fonte: SANTOS *et al.*, 2009.

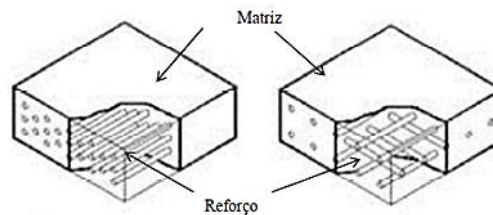
O crescimento econômico de um país, em geral, implicam o aumento do consumo de energia elétrica; em países em desenvolvimento, como o Brasil, alternativas que proporcionem o aumento da potência elétrica transportada com reduzido ou mínimo nível de investimentos oferecem grande atratividade (BOTELHO, 2011). Portanto, projetar sistemas de transmissão, utilizando cabos condutores com alma de material compósito polimérico estrutural pode criar uma série de melhorias relacionadas a sua aplicabilidade e na redução dos custos de implantação das torres ao longo do sistema.

## 2.1 Materiais Compósitos

Os materiais compósitos podem ser definidos como misturas não solúveis de dois ou mais constituintes com distintas composições e estruturas que estabelecem entre si uma interface reconhecida e cujas propriedades se combinam e não podem ser obtidas simplesmente pela

soma dos diferentes materiais individualmente, em que um dos materiais garante a ligação – a matriz e, o outro, a resistência – o reforço (Figura 6) (MANOHARAN, 2009).

Figura 6 - Componentes dos compósitos: matriz e reforço.



Fonte: QUAN, 2009.

Os compósitos são materiais projetados de modo a conjugar características desejáveis de dois ou mais materiais. Um exemplo típico é o compósito de fibra de vidro em matriz polimérica. A fibra de vidro confere resistência mecânica, enquanto a matriz polimérica é responsável pela flexibilidade do compósito. A matriz pode ser polimérica, metálica ou cerâmica (CARACOSTAS *et al.*, 2017). O mesmo vale para o reforço, que pode estar na forma de dispersão de partículas, fibras, bastonetes, lâminas ou plaquetas. Os materiais compósitos são também conhecidos como materiais conjugados ou materiais compostos (SATER, 2014).

A madeira é um material compósito natural, em que a matriz e o reforço são poliméricos. O concreto é outro compósito comum. Neste caso, tanto a matriz como o reforço são materiais cerâmicos. No concreto, a matriz é cimento e o reforço é constituído, geralmente, de 60 a 80 % em volume de agregado fino (areia) e de agregado grosso denominado pedregulho. O concreto pode, também, ser reforçado com barras de aço (MANOHARAN, 2009).

A definição de material compósito é bastante flexível. Este material é caracterizado em geral, por ser heterogêneo contendo pelo menos duas fases distintas, onde uma das fases aparece contínua, sendo então denominada matriz e a outra comumente chamada de reforço, que pode estar na forma de fibras descontínuas (fibras curtas, partículas e "*whiskers*"), ou de fibras contínuas (fibras longas) (CHAWLA, 2003).

O papel da matriz é manter a orientação das fibras e seu espaçamento, transmitindo as forças de cisalhamento entre as camadas das fibras e protegendo-as do ambiente exterior (MANO, 1991).

Segundo Mano (1991), os materiais estruturais devem apresentar resistência, rigidez e maleabilidade que, geralmente, se encontram nas fibras. O seu papel é suportar as cargas máximas e impedir que as deformações ultrapassem limites aceitáveis.

A principal motivação do mercado em produzir materiais compósitos, com altas propriedades mecânicas e baixas densidades, é substituir materiais usualmente utilizados, como o aço e a madeira. A combinação de polímeros de alto desempenho com fibras (cerâmicas ou poliméricas) de alto módulo elástico e resistência mecânica, permite a produção de novos

compósitos com um grupo de propriedades específicas, que podem ser superiores ao aço, cobre, alumínio e outros (GIBSON, 2010).

A interface entre a matriz e o reforço desempenha um papel importante no comportamento do material compósito (QUAN, 2009). A união entre a matriz e o reforço em um material compósito pode ocorrer de acordo com seguintes tipos (SATER, 2014):

- Sem reação química e insolúveis;
- Sem reação química, mas solúveis;
- Reagem para formar um terceiro componente na interface entre eles.

O principal requisito da interface é apresentar uma boa resistência mecânica, para transferir a carga da matriz ao reforço, sem fraturar (CARACOSTAS *et al.*, 2017). E também ter uma tenacidade moderada, para que a interface atue como um amortecedor mecânico, protegendo a fibra de trincas (LUIZ *et al.*, 1993).

Para Mataix (1999) os principais parâmetros necessários para obter uma interface dita “ideal” são:

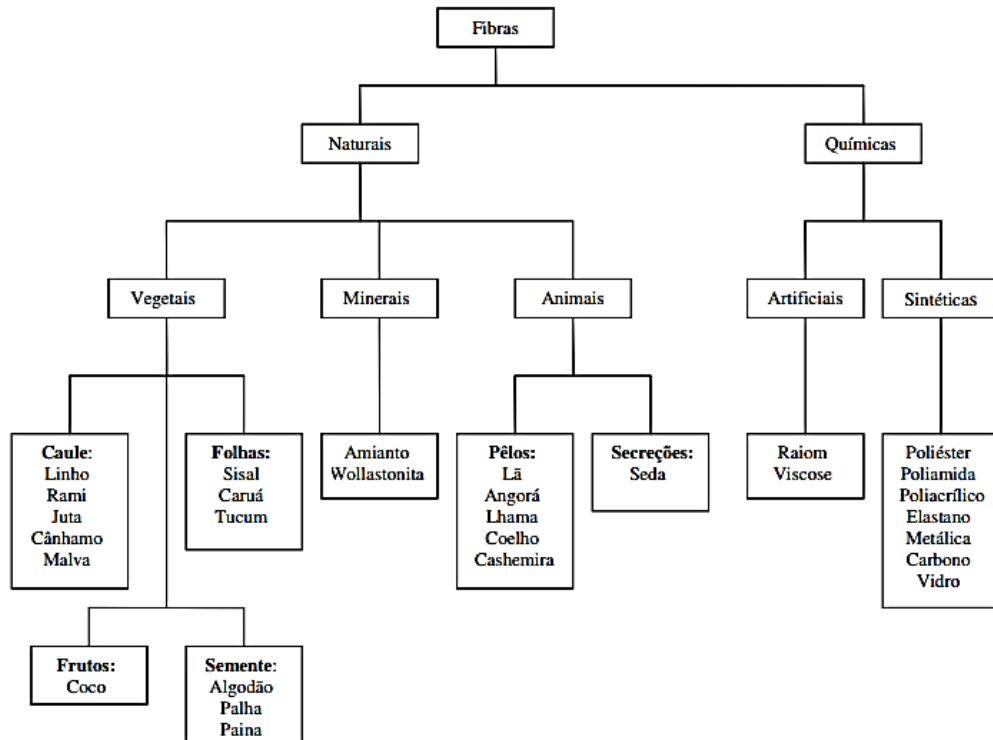
- A molhabilidade entre a matriz e o reforço deve ser perfeita. Neste caso, intervém a natureza termodinâmica dos diferentes elementos;
- Devem existir forças de união suficientemente fortes para transmitir os esforços da matriz ao reforço;
- As uniões devem ser estáveis no tempo e, sobretudo, na faixa de temperatura de utilização do material compósito;
- As zonas de reação interfacial devem ser reduzidas para não afetar a natureza dos elementos de reforço;
- Os coeficientes de dilatação térmica da matriz e dos reforços devem ser similares para limitar os efeitos de tensão interna através da interface, sobretudo, ao se utilizar o compósito em elevadas temperaturas.

As uniões produzidas por reações químicas entre a matriz e o reforço provocam a transferências de átomos, ou reações químicas mais complexas, em um ou em ambos os materiais, formando um novo composto químico na interface, que podem ser representadas mediante uma sequência de reações específicas dos materiais envolvidos (CLYNE, 2007).

Portanto, as fibras são filamentos que possuem pequenos diâmetros variando em torno de 1  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ . Elas podem ser obtidas a partir de materiais naturais ou químicos, com estruturas policristalinas ou amorfas. De acordo com o comprimento da fibra, ela pode ser contínua (fibras longas), ou descontínua (partículas, "*Whiskers*" ou fibras curtas), normalmente não inferior a 3,2 mm (ASM, 1993).

A Figura 7 mostra alguns exemplos de diferentes tipos de fibras existentes.

Figura 7 - Classificação das fibras.



Fonte: ABRAFAS, 2007; PALMA, 2007 e SILVA, 2004.

Os compósitos com reforços contínuos apresentam eficiência de transferência de carga da matriz para o reforço, porém possuem alto custo. Os compósitos com reforços descontínuos possuem baixos custos de processamento e de matérias-primas. As boas propriedades mecânicas dos compósitos de matriz polimérica, como resistência a abrasão e o baixo coeficiente de expansão térmica, possibilitam a conformação mecânica do produto através de processos convencionais, como forjamento, extrusão e laminação (LI *et al.*, 2013).

Geralmente, as propriedades dos materiais compósitos são explicadas através da regra de fases (ou também denominada lei das misturas). Trata-se de uma equação em função do conteúdo do reforço e das propriedades de ambos os constituintes (Equação 1). Em condições ideais, material compósito exibe um limite superior de propriedades mecânicas e físicas definidas pela seguinte equação (CLYNE, 2013):

$$PC = PM \times FM + PR \times FR \quad (1)$$

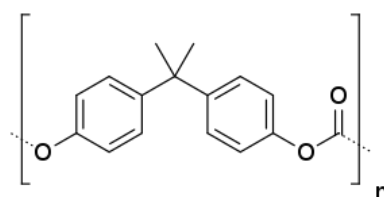
Onde: PC é a propriedade do compósito; PM é a propriedade da matriz; FM é a fração volumétrica da matriz; PR é a propriedade do reforço; FR é a fração volumétrica do reforço.

Costuma-se, também, classificar os materiais compósitos pelo tipo do material da matriz, os principais são: compósitos de matriz polimérica (CMP), compósitos de matriz cerâmica (CMC) e compósitos de matriz metálica (CMM). As diferentes matrizes têm como função principal, transferir as solicitações mecânicas as fibras e protegê-las do ambiente externo (HUNT, 1988).

## 2.2 Policarbonatos

Os policarbonatos são um tipo particular de polissacarídeos, polímeros de cadeia longa, formados por grupos funcionais unidos por grupos carbonato  $[-O-(C=O)-O-]_n$ . São moldáveis quando aquecidos, sendo assim, denominados de termoplásticos. Esses plásticos são muito usados atualmente na manufatura industrial e no *design*. O tipo de policarbonato mais utilizado é baseado no bisfenol A. Por vezes o termo policarbonato é utilizado como sinônimo deste polímero particular, o policarbonato de bisfenol A (Figura 8) (MA *et al.*, 2013).

Figura 8 - Policarbonato de bisfenol A.

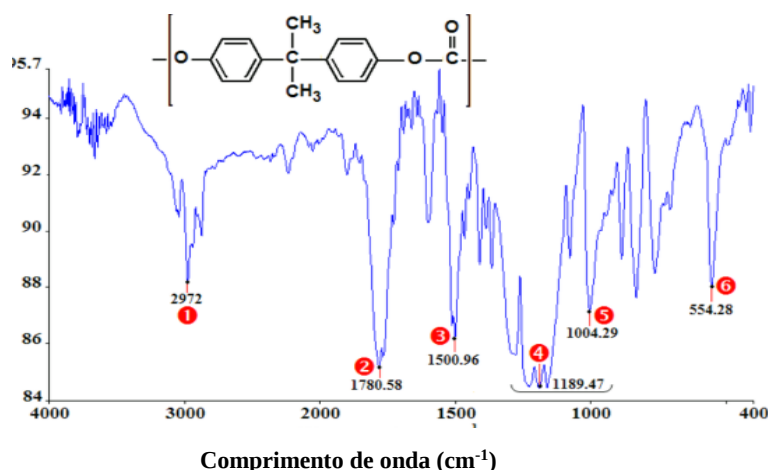


Fonte: MA *et al.*, 2013.

As principais propriedades dos policarbonatos são: densidade de  $1,20 \text{ g.cm}^{-3}$ ; baixa cristalinidade; termoplástico; incolor; transparente (semelhante ao vidro), altamente resistente ao impacto, boa estabilidade dimensional, boas propriedades elétricas, boa resistência ao escoamento sob carga e às intempéries, resistente a chama (GAY & HOA, 2007).

O espectro FTIR de um material polimérico varia de acordo com o tipo de amostra, sua composição, se há presença de impurezas e, caso haja degradação, com seu histórico de processamento. A Figura 9 mostra um espectro FTIR, por transmissão direta, típico do policarbonato com suas bandas características (GHORBEL *et al.*, 2014; GUNYAKOV *et al.*, 2013).

Figura 9 - Espectro FTIR típico de policarbonato.



Fonte: GHORBEL, 2014; GUNYAKOV, 2013.

Cada comprimento de onda é responsável por definir um grupo funcional característico do material avaliado. A tabela 1 mostra as bandas (ou faixas) típicas dos picos e suas estruturas químicas específicas referentes à matriz de policarbonato. Nessa tabela, cada pico e número de onda estão enumerados e representados na Figura 9 (a) (GHORBEL, 2014).

Tabela 1 - Grupos funcionais característicos do policarbonato.

| Número | Comprimento de Onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição do Pico                                 |
|--------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 1      | 2972                                    | C-H estiramento<br>(aromático)                     |
| 2      | 1780                                    | C=O estiramento (cetona)                           |
| 3      | 1501                                    | C=C estiramento<br>(aromático)                     |
| 4      | 1189                                    | C-O estiramento (éter)                             |
| 5      | 1004                                    | C-O estiramento (éter)                             |
| 6      | 554                                     | (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> com n ≥ 4 (alcano) |

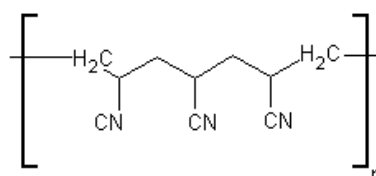
Fonte: GHORBEL, 2014.

## 2.3 Fibra de Carbono

Na estrutura dos compósitos são as fibras que determinam as características de carregamento, tais como a resistência mecânica e a dureza. Com o advento das fibras de carbono, foi possível alcançar o desempenho esperado para aplicação dos materiais compósitos principalmente na indústria aeronáutica (HANDBOOK, 2007). Dentre as características mais importantes desse tipo de fibra destacam-se: sua tecnologia, que apesar de complexa é mais simples se comparado ao método de obtenção de fibras avançadas, bem como excelentes propriedades mecânicas e físicas para a aplicação em componentes estruturais (NIHAT, 2002).

O termo fibra de carbono refere-se a filamentos que possuem de 5 a 10 µm de diâmetro e cuja composição é de 90 % de carbono, obtido por meio da pirólise da poliacrilonitrila - PAN (Figura 10) (HARADA, 2005).

Figura 10 - Estrutura molecular da poliacrilonitrila - PAN.



Fonte: HARADA, 2005.

Para a produção dos compósitos, as fibras são empregadas sob a forma de tecidos ou fitas unidirecionais, os quais são geralmente utilizados pré-impregnados (*prepregs*). A utilização de *prepregs* no processo apresenta custos elevados e limitações quanto à complexidade geométrica do produto de interesse (SHIINO, 2011). As fibras de carbono podem ser classificadas quanto ao seu módulo de elasticidade, podendo variar entre ultra módulo, alto módulo, intermediário e baixo módulo conforme mostra a Tabela 2 (SHIINO, 2011).

Tabela 2 - Classificação das fibras quando ao módulo de elasticidade.

| Classificação | Módulo de elasticidade (GPa) |
|---------------|------------------------------|
| Ultra módulo  | Maior que 500                |
| Alto módulo   | Entre 300 e 500              |
| Intermediário | Entre 100 e 300              |
| Baixo módulo  | Menor que 100                |

Fonte: SHIINO, 2011.

A fibra de carbono é usada para aplicações de elevada solicitação estrutural, como na indústria aeronáutica e aeroespacial, em automóveis de competição e, mais recentemente, em automóveis comerciais de luxo para elevar sua performance (GAY & HOA, 2007).

Existem dois tipos de fibra que empregam carbono:

- Fibra de carbono: com percentagens de carbono entre 80 e 95 %;
- Fibra de grafite: com percentagens de carbono em torno de 99 %.

A tecnologia mais recente para a produção de fibras de carbono centra-se na decomposição térmica de vários precursores orgânicos, que conduzem a fibras de carbono com características mecânicas distintas (GAY & HOA, 2007).

Os precursores orgânicos são essencialmente três:

- Celulose, chamadas “*rayon fibers*”;
- Poliacrilonitrilo - PAN;
- Alcatrão “*pitch*”.

A celulose foi a primeira a ser utilizada e também a entrar em desuso, uma vez que produz fibras com baixas propriedades mecânicas. No entanto, os outros dois são atualmente utilizados, sendo, o poliacrilonitrilo - PAN (Tabela 3) a rota mais utilizada para produzir fibras de carbono comercialmente (SULAIMAN *et al.*, 2012).

Tabela 3 - Propriedades de alguns tipos de fibra de carbono.

| Propriedade                                                            | PAN             | Alcatrão “ <i>Pitch</i> ” | “ <i>Rayon fibers</i> ” |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------|-------------------------|
| Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )                                        | 1,8             | 2,0                       | 1,7                     |
| Módulo de Young (GPa)                                                  | Entre 200 e 400 | Entre 300 e 700           | Entre 415 e 680         |
| Deformação (mm)                                                        | Entre 0,6 e 1,2 | Entre 1,0 e 1,5           | Entre 0,5 e 0,6         |
| Coefficiente de expansão térmica (10 <sup>-6</sup> .°C <sup>-1</sup> ) | De -0,7 a -0,5  | De -1,6 a -0,9            | —                       |

Fonte: SULAIMAN *et al.*, 2012.

## 2.4 Fibra de Vidro

As fibras de vidro são formadas por filamentos muito finos que se agregam por meio de aplicação de resinas, silicones, fenóis e outros compostos solúveis em solventes orgânicos. Também recebe outra substância catalisadora que pode conter óxidos de potássio, ferro, cálcio e alumínio (WAMBUA *et al.*, 2003).

As fibras de vidro podem ser classificadas como curtas ou longas, e influenciam diretamente em suas propriedades mecânicas. As fibras curtas variam em torno de 0,3 cm de comprimento, enquanto as fibras longas podem ter de 0,6 a 1,2 cm de comprimento (DE PAOLI & RABELLO, 2013).

As fibras de vidro são as mais utilizadas para reforçar a estrutura dos materiais termoplásticos; por diversas razões, como: custo acessível, alta resistência à tração, alta resistência química e excelentes propriedades isolantes. As propriedades mecânicas dos termoplásticos reforçados com fibras de vidro são afetadas não só pela adesão interfacial entre fibras de vidro e matriz polimérica, mas também pelo comprimento e diâmetro das fibras, bem como sua fração em volume, orientação e distribuição no compósito (GIRALDI *et al.*, 2005).

A fibra de vidro começou a ser desenvolvida comercialmente no ano de 1939, no decorrer da 2ª Guerra Mundial, com o intuito de fornecer rigidez e leveza aos equipamentos bélicos (OTA, 2004). Atualmente, as fibras de vidro mais utilizadas são as do tipo E (*E-glass*), porém ainda existem as do tipo C e S.

Na Tabela 4 é possível verificar a composição química de cada um desses tipos. O tipo E apresenta boa resistência elétrica, o tipo C resistência química e o tipo S resistência mecânica. Essas fibras são obtidas a partir da mistura de óxidos de Si, Al, B, Ca e Mg, e são normalmente usadas como reforços para termoplásticos devido ao seu baixo custo (OTA, 2004).

Tabela 4 - Composição (%) típica das fibras de vidro.

| Tipo             | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O |
|------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|------|------|-------------------|
| <b>Vidro - E</b> | 55,2             | 14,8                           | 7,3                           | 3,3  | 18,7 | -                 |
| <b>Vidro - C</b> | 65,0             | 4,0                            | 5,0                           | 3,0  | 14,7 | 8,5               |
| <b>Vidro - S</b> | 65,0             | 25,0                           | -                             | 10,0 | -    | -                 |

Fonte: NETO & PARDINI, 2006.

As características majoritárias das fibras de vidro são (BOWER, 2012):

- Corrosão: resistência boa, resultando no uso extensivo em aplicações como a marinha, *offshore*, caixas de pontes, válvulas de pressão de produtos químicos, entre outros;
- Baixo peso: pesa apenas um quarto do peso do aço, resultando em aplicações diversas;

- Elétrica: excelentes propriedades isoladoras, que resultaem grande número de aplicações em placas de circuitos elétricos;
- Liberdade de processo: vasta variedade de processos, obtenção de fibras diferentes que vão ao encontro a diferentes necessidades, volume de produção, performance e requisitos de qualidade;
- Liberdade de forma: possibilidade de uma vasta gama de formas,incluindo curvaturas e flexibilidade no *design*.

As fibras de vidro, portanto, são fibras com uma variedade de aplicações e, possuem uma razão qualidade/preço muito competitiva. A técnica mais comum para produzir fibras de vidro é o estiramento de vidro fundido através de uma fieira em liga de platina/ródio com orifícios de dimensões muito precisas. A temperatura de fusão depende da composição do vidro, mas normalmente situa-se em torno de 1260 °C (BOWER, 2012).

As fibras de vidro são sujeitas a tratamentos superficiais (revestimentos) à saída da fieira, que variam conforme o fim a que se destinam (SPERLING, 2005):

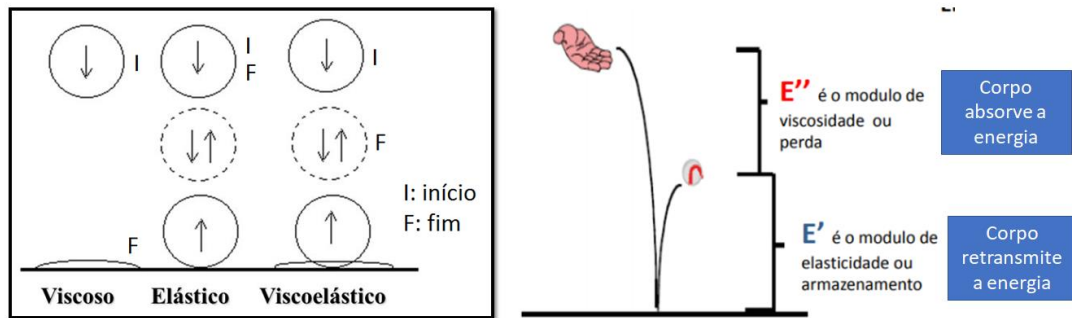
- Revestimento têxtil: para o fabrico de tecidos;
- Revestimento plástico: para permitir a compatibilização da fibra com diferentesmatrizes orgânicas existentes em compósitos.

## 2.5 Análise Dinâmico-Mecânica

A Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) é uma técnica que estuda propriedades de materiais em função da temperatura, do tempo, da frequência, de uma deformação, e/ou a combinação destes parâmetros (MAHLIN *et al.*, 2009).

A análise dinâmica de um material investiga qual o seu comportamento predominante, que pode ser: viscoso (absorve toda energia aplicada sobre ele), elástico (retransmite toda energia aplicada) e, viscoelástico (onde parte da energia é absorvida e outra é transferida) (WASILKOSKI, 2006). A Figura 11 mostra os três comportamentos típicos de um corpo sujeito a uma colisão sobre uma superfície.

Figura 11 - Comportamento viscoelástico dos materiais.



Fonte: WASILKOSKI, 2006; adaptado.

Os materiais cujos comportamentos são viscoelásticos, subdividem-se em duas componentes principais:

- Módulo de perda -  $E''$  (Componente viscosa);
- Módulo de armazenamento -  $E'$  (Componente elástica).

O módulo de armazenamento mede a energia armazenada, o que representa a parcela elástica, e o módulo de perda mede a energia dissipada como calor, representando a parcela viscosa (MENCZEL *et al.*, 2009).

Um dos principais objetivos desta técnica é relacionar as propriedades macroscópicas, como as propriedades termomecânicas, como as relaxações moleculares, as quais podem ser ocasionadas por mudanças conformacionais e/ou deformações microscópicas geradas pela movimentação molecular (devida à variação de temperatura, frequência ou tempo). A técnica de DMA constitui um método dinâmico de caracterizar a viscoelasticidade de um material, isso é feito por meio da aplicação de uma força senoidal (ou de deslocamento) no corpo de prova e, posteriormente, pela medição da resposta do corpo proveniente dessa entrada (STARK & JAUNICH, 2011).

Na análise DMA a tensão ou deformação é uma função oscilatória, senoidal, com uma frequência angular  $\omega = (2\pi.f)$ . O equipamento aplica uma deformação senoidal do tipo  $\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega.t)$  e mede a tensão de resposta como uma função da variação da temperatura ou da frequência. Essa tensão de resposta depende do comportamento do material avaliado (STARK & JAUNICH, 2011).

Se um corpo de comportamento elástico ideal é submetido a uma deformação senoidal do tipo  $\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega.t)$ , onde  $\gamma_0$  é a amplitude máxima da deformação, a tensão de resposta também será senoidal e estará em fase com deformação, conforme mostra a Equação 2, isto é:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega.t) \quad (2)$$

Como o módulo é definido como:  $E = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}$

Então, a deformação de resposta pode ser escrita conforme a Equação 3:

$$\sigma = E \cdot \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (3)$$

Para um corpo de comportamento viscoso ideal, a tensão de resposta também será do tipo senoidal, porém estará 90° fora de fase com a deformação. Para os fluidos, a tensão e a taxa de deformação estão relacionadas entre si pela equação da viscosidade.

Como a viscosidade é definida como  $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$  e como a deformação aplicada é

$\gamma = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$ , substitui-se uma na outra, resulta na Equação 4:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (4)$$

E a tensão de resposta é dada pela Equação 5:

$$\sigma = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (5)$$

Para um corpo de comportamento viscoelástico linear, a tensão de resposta também será do tipo senoidal e estará defasada da deformação por um ângulo  $\delta$  ( $0 \leq \delta \leq \pi/2$ ), logo, resulta-se na Equação 6:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (6)$$

Então:  $\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta)$ .

A equação da tensão de resposta pode ser desenvolvida, aplica-se a regra:  $\text{sen}(A + B) = \text{sen}A \cos B + \text{sen}B \cos A$ , então:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \text{sen} \delta \quad (7)$$

A Equação 7 mostra que a tensão de resposta pode ser resolvida em duas componentes:

- $\sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos \delta$ : que representa a componente em fase com a deformação e está relacionada à energia elástica armazenada;
- $\sigma_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \text{sen} \delta$ : que representa a componente 90° fora de fase com a deformação e está relacionada à energia viscosa dissipada.

Dividindo cada uma dessas componentes da tensão de resposta pela deformação senoidal aplicada, obtêm-se duas componentes em termos de módulo, como mostram as Equações 8 e 9:

$$E' = \frac{\sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t)}{\gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t)} \cdot \cos \delta \quad (8)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0 \cdot \cos(\omega t)}{\gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t)} \cdot \text{sen} \delta \quad (9)$$

O módulo oriundo da componente da tensão de resposta em fase com a deformação,  $E'$ , é denomina módulo de armazenamento, enquanto que o módulo oriundo da componente de

tensão de resposta a 90° fora de fase com a deformação,  $E''$ , é denominado módulo de perda. Assim, um material viscoelástico será caracterizado por dois valores de módulo: o  $E''$  e o  $E'$ .

Matematicamente, é comum representar o módulo do sistema,  $E^*$ , como um número complexo composto pelas duas componentes, conforme a Equação 10:

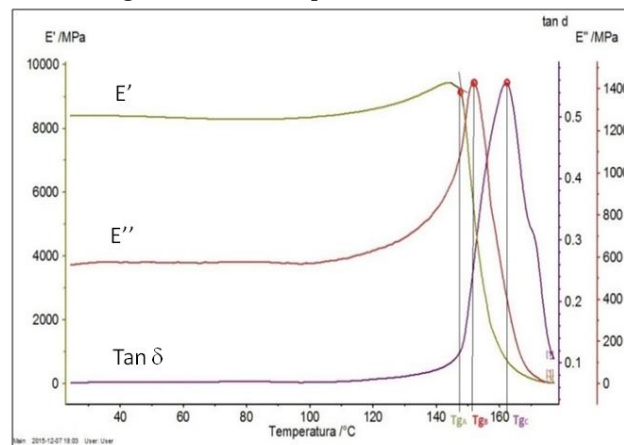
$$E^* = E' + E'' \quad (10)$$

Onde a parte real do número complexo constitui-se do módulo de armazenamento e a parte imaginária do módulo de perda. A razão entre os valores de módulo de perda,  $E''$ , e módulo de armazenamento,  $E'$ , define uma grandeza denominada tangente de perda,  $\tan \delta$ , conforme a Equação 11.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (11)$$

Em outras palavras, a tangente de perda, também denominada atrito interno ou amortecimento, é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Esta relação é muito útil na caracterização de sistemas poliméricos ou de ligas metálicas com efeito memória de forma (STARK & JAUNICH, 2011). Assim, materiais mais rígidos irão apresentar valores de  $\tan \delta$  menores, e materiais mais flexíveis irão apresentar valores de  $\tan \delta$  maiores. A Figura 12 é apresentada uma curva típica de uma análise DMA.

Figura 12 - Curva típica da análise DMA.

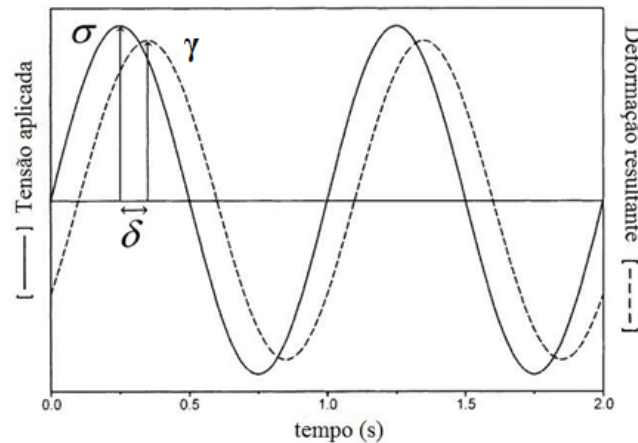


Fonte: LORANDI *et al.*, 2016.

De maneira geral, a tensão oscilante é aplicada na amostra para criar uma série de curvas tensão-deformação em uma determinada frequência, durante um determinado tempo (Figura 13). O deslocamento (deformação) e a amplitude resultante desta força aplicada são medidos para que se possa, em seguida, calcular os módulos elástico e viscoso do material. O comportamento elástico é definido pelo módulo de armazenamento, calculado em cada ciclo a

partir da força (tensão) necessária para resultar no deslocamento ou deformação (amplitude); enquanto que a região viscosa é dada pelo módulo de perda, calculado a partir da diferença de fase entre a tensão e a deformação resultante (STARK & JAUNICH, 2011).

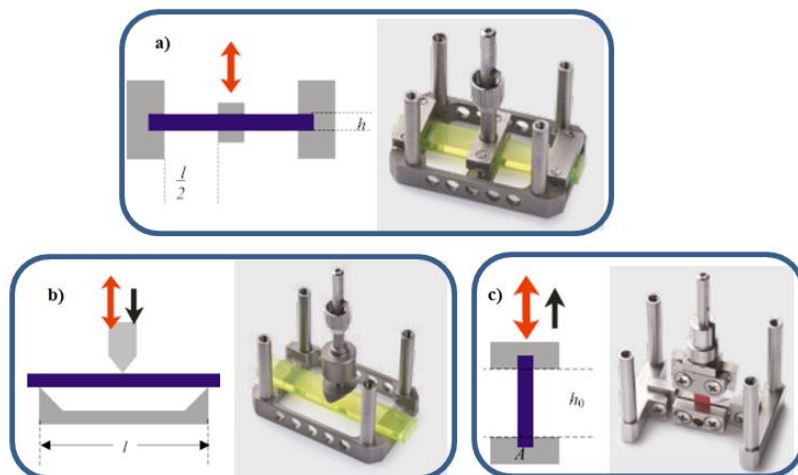
Figura 13 - Curva tensão  $\sigma$ , deformação  $\gamma$  e ângulo de defasagem  $\delta$ .



Fonte: LORANDI *et al.*, 2016.

Os equipamentos de DMA comerciais trabalham aplicando carregamento mecânico oscilatório em vários tipos de solicitações, como tração, flexão e compressão. No caso particular de amostras do tipo lâminas, os modos de solicitações mais utilizados em DMA são flexão em modo de viga engastada (*cantilever*), flexão três pontos e tração uniaxial, conforme é indicado na sequência da (Figura 14). Para se conhecer as características termo-dinâmico-mecânicas de um material, faz-se uma varredura em determinada faixa de temperatura na qual se espera encontrar um evento térmico associado com as regiões cristalinas da amostra.

Figura 14 - Solicitações usuais em lâminas. (a) *Cantilever*, (b) Flexão em três pontos (c) Tração uniaxial.



Fonte: NETZSCH, 2019.

Para determinar a  $T_g$  utilizando a técnica DMA, medições do módulo complexo são normalmente feitas quando a amostra é aquecida a uma taxa constante. Filmes finos são

geralmente medidos em tração devido à baixa rigidez do material. Uma configuração comum para compósitos é a configuração de flexão em três pontos, uma vez que esse tipo de configuração elimina a carga combinada induzida por um modo de *cantilever* simples ou duplo e produz deformações mensuráveis em materiais relativamente duros (LEEA *et al.*, 2012).

Além disso, os parâmetros de teste, tais como taxa de aquecimento e frequência, irão alterar a medida da Tg. Se uma elevada taxa de aquecimento é usada, a amostra inteira pode não alcançar o equilíbrio térmico, ocasionando um deslocamento da curva de DMA para direita. Embora o efeito da taxa de aquecimento na Tg tenha sido amplamente estudado, é um fenômeno muito complexo de mensurar seu efeito em cada temperatura ao longo do aquecimento. Um aumento na frequência de ensaio tende a deslocar a curva de  $\tan \delta$  a uma temperatura mais elevada. Este fenômeno é baseado nas relações fundamentais entre a temperatura e a frequência das mudanças de conformação molecular em polímeros (LEEA *et al.*, 2012).

O efeito da temperatura sobre a frequência de alterações conformacionais, tais como o relaxamento de transição vítrea, é explicado por uma forma da equação de Arrhenius. A relação entre a temperatura, T, com a frequência,  $\omega_0$ , é apresentada na Equação 12:

$$\omega = \omega_0 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{\Delta H}{R.T}\right) \quad (12)$$

Em que  $\omega_0$  é um fator pré-exponencial, o símbolo R representa a constante universal dos gases e  $\Delta H$  é a energia de ativação. A energia de ativação da relaxação de transição vítrea representa a barreira de energia que tem de ser superado para a ocorrência de movimentos moleculares que causam a transição e pode ser estimada utilizando a análise DMA de um polímero em diferentes frequências (LORANDI *et al.*, 2016).

Enquanto Eq. (11) mostra a dependência da temperatura com a frequência, a mesma equação pode ser usada para quantificar a dependência de frequência com a Tg medida pelo módulo de perda. A partir da Equação 11, a relação da frequência de um teste,  $\omega_1$ , para outro,  $\omega_2$ , está relacionada com a mudança correspondente na absoluta Tg de entre Tg<sub>1</sub> a Tg<sub>2</sub> por:

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{\text{Exp}\left(-\frac{\Delta H}{R.T_{g1}}\right)}{\text{Exp}\left(-\frac{\Delta H}{R.T_{g2}}\right)} \quad (12)$$

Onde  $\Delta H$  é a energia de ativação do relaxamento de transição vítrea (Equação 12) pode ser expressa em termos do fator de desvio de temperatura,  $a_T$ , dado por (Equação 13):

$$\log a_T = \log\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right) = \frac{\Delta H}{R.T} \cdot \left(\frac{1}{T_{g1}} - \frac{1}{T_{g2}}\right) \cdot \log e \quad (13)$$

Portanto, a energia de ativação da transição vítrea,  $\Delta H$ , pode ser calculada a partir da inclinação de um gráfico de  $\ln(\omega)$  versus  $\left(\frac{1}{T_g}\right)$  ou  $\ln(f)$  versus  $\left(\frac{1}{T_g}\right)$  com  $(f = \omega/2\pi)$  utilizando:

$$\Delta H = R \cdot \frac{(\ln(\omega_1) - \ln(\omega_2))}{\left(\frac{1}{T_{g2}} - \frac{1}{T_{g1}}\right)} = -R \cdot \frac{d(\ln(\omega))}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)} = -R \cdot \frac{d(\ln(f))}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)} \quad (14)$$

## 2.6 Radiação Ultravioleta

A radiação ionizante abrange todos os tipos de radiação que contém um nível de energia quântica ou cinética muito superior ao da energia de ligação atômica. Estas radiações são capazes de ionizar moléculas que apresentam potencial de ionização de 10 a 15 elétron Volt (eV) (MOURA, 2006). Ou seja, as radiações podem ser ionizantes ou não ionizantes (SHAPIRO, 1990). A ionização acontece quando a energia da radiação incidente sobre um material é suficiente para arrancar elétrons dos seus átomos. A radiação é dita não ionizante quando sua energia não é suficiente para arrancar elétrons dos átomos. Neste caso, pode ocorrer a excitação do átomo, onde elétrons são levados para as camadas mais externas do átomo, sem serem ejetados. Este tipo de radiação possui energia inferior a 4 eV, por exemplo, ondas de rádio, luz visível, lasers etc (HART, *et al.*, 2017).

A radiação ionizante é geralmente dividida em dois grupos: a radiação corpuscular, devido às partículas energéticas (nêutrons, íons, elétrons, fragmentos de fissão, etc.), e a radiação eletromagnética, em que estão incluídas todas as radiações que apresentam oscilações elétricas e magnéticas, as quais são ondas que se propagam com a mesma velocidade e se diferenciam somente pelo seu comprimento de onda e possuem diferentes graus de penetração (raios-X, raios gama, etc.) (KHARISOV *et al.*, 2013).

Todos os tipos de radiação ionizante podem remover elétrons, mas cada uma interage de forma diferente com a matéria. A faixa de energia encontrada, normalmente, nas radiações ionizantes (fótons ou partículas) varia entre 10 keV e 10 MeV (OTTAWA *et al.*, 2012).

Considerando a energia mínima necessária para gerar a ionização do átomo, verifica-se que radiações eletromagnéticas com comprimento de onda inferior a 320 nm permitem a ionização do átomo. Nota-se que este espectro inclui a radiação ultravioleta (10-400 nm) (OTTAWA *et al.*, 2012).

O efeito das radiações ionizantes em materiais poliméricos tem despertado grande interesse por parte de pesquisadores e vem crescendo nos últimos anos. A irradiação de

polímeros é um processo amplamente utilizado em muitas indústrias, por exemplo, eletrônica, médica, farmacêutica, nuclear e aeroespacial (ORAZIO *et al.*, 2013).

A radiação ultravioleta (UV) é uma pequena porção da radiação total recebida do sol. Foi descoberta em 1801 pelo físico alemão Johann Wilhelm Ritter (1776-1810). Tornou-se um tópico de crescente preocupação nos anos 70, quando a diminuição da camada de ozônio foi observada. Ela atua em estruturas atômicas, dissociando moléculas (ela rompe algumas cadeias de carbono, muitas essenciais à vida), assim afetando muito os seres vivos e alguns materiais (plásticos e polímeros), e o ozônio é o seu principal filtro.

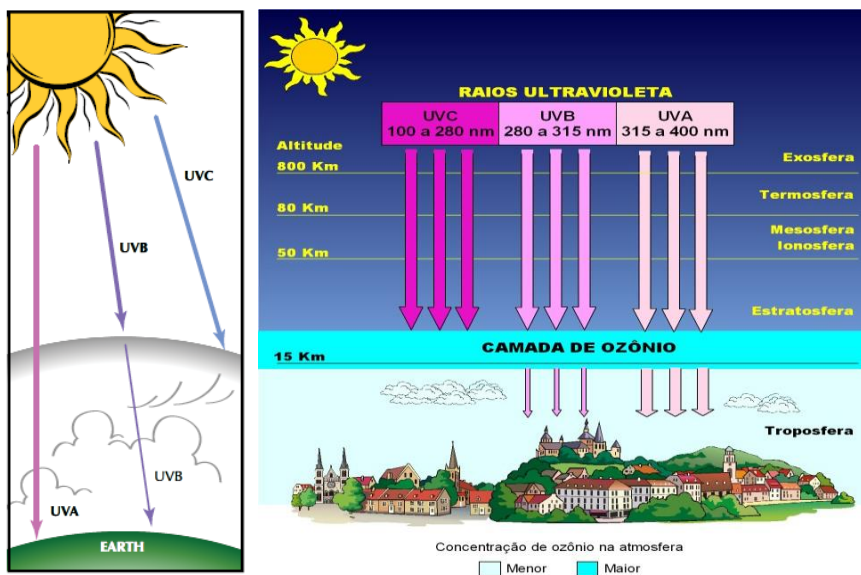
A radiação ultravioleta - UV são raios invisíveis que podem danificar os olhos, o cabelo e a pele, se estas partes do corpo não são devidamente protegidos, ou se forem submetidos a exposição excessiva ao sol (LOURENÇO, 2015).

A radiação UV possui comprimento de onda menor que 400nm ( $\lambda < 400\text{nm}$ ). O espectro UV é subdividido em *Próximo* (400-300 nm), *Distante* (300-200 nm) e no Vácuo (200-1 nm). Algumas regiões recebem denominação especial: UVA para 320-400 nm, UVB para 280-320 nm e UVC para 200-280 nm (alguns autores consideram 315 nm um ponto de divisão mais apropriado entre UVA e UVB) (WILL, 2013).

A maior parte da radiação UV é absorvida ou espalhada pela atmosfera, principalmente pelo ozônio. O ozônio absorve os menores comprimentos de onda da radiação. Assim:

- **UVC:** Essa radiação é praticamente toda absorvida pelo ozônio presente na atmosfera. Pouquíssimo ou nada chegam até à biosfera (Figura 15);
- **UVB:** Boa parte é absorvida pelo ozônio. A parte dos maiores comprimentos é espalhada e atenuada, mas mesmo assim chega à biosfera;
- **UVA:** Não é absorvida pelo ozônio. É a parte UV que mais atinge a biosfera. Ironicamente, a radiação UV é o catalisador da formação do ozônio. Os raios quebram as ligações que mantêm unida a molécula de oxigênio, dividindo-a em dois átomos de O. Quando um átomo livre de O se ligar à molécula O<sub>2</sub>, forma-se a molécula de ozônio, O<sub>3</sub>.

Figura 15 - Incidência dos tipos de radiação na superfície terrestre.



Fonte: WILL, 2013.

A absorção das radiações de alta energia (ou radiações ionizantes) ocorre através de interações da radiação com o núcleo e com a nuvem eletrônica dos átomos. A extensão e caráter das mudanças químicas e físicas dependem da composição química do material irradiado e da natureza da radiação (YOSHIMURA, 2009). A interação de radiações de alta energia com materiais poliméricos envolvem a formação de espécies ionizadas e excitadas, que se comportam como reagentes químicos. Embora íons e moléculas excitadas possam produzir reações químicas, verifica-se que a formação de radicais livres e cadeias poliméricas, que perderam um átomo de hidrogênio, é o mecanismo predominante na química dos materiais orgânicos (ORAZIO *et al.*, 2013).

Pares de radicais podem ser formados quando um átomo de hidrogênio livre interage com outro átomo de hidrogênio de uma cadeia polimérica adjacente ou quando a radiação causa interações suficientes para remover dois átomos de hidrogênio. Uma ligação intra-molecular ou trans-insaturação pode ser formada por dois átomos de hidrogênio adjacentes perdidos de uma mesma molécula (MELO, 2004).

As mudanças na estrutura molecular e no peso molecular podem provocar: redução ou aumento de propriedades mecânicas; perda de transparência; microfissuras; amarelamento, etc (CASTRO, 2017).

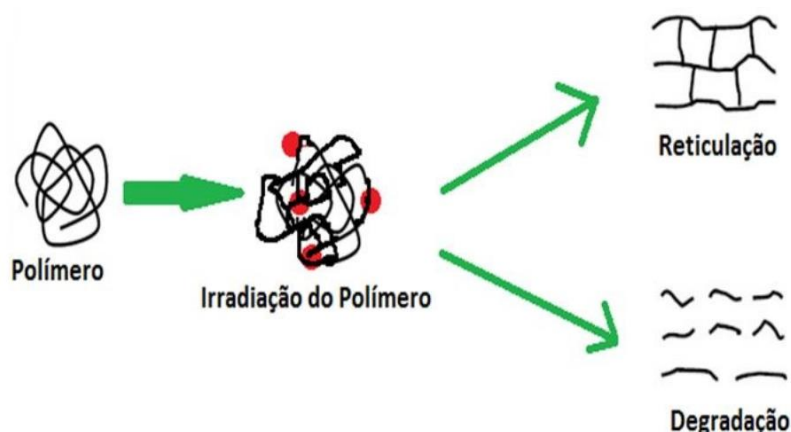
Uma grande gama de aplicações está baseada no fato de que a absorção de radiação de alta energia causa a geração de produtos intermediários reativos (radicais livres e íons) no substrato. Assim, a utilização de radiação de alta energia é um método aplicado para a iniciação de reações químicas que acontecem por meio de radicais livres ou mecanismos iônicos

(YOSHIMURA, 2009). A exposição às radiações ionizantes é, ainda, um método muito útil para a modificação das características de um polímero, pois, sendo um processo de fácil aplicação e controle, permite a obtenção de adequadas propriedades para um fim específico (OTTAWA *et al.*, 2012).

As alterações moleculares resultantes das reações induzidas pelas radiações podem ocorrer devido a um dos seguintes efeitos: (i) cisão (degradação) da cadeia principal do polímero, evidenciada pela diminuição do peso molecular, produzindo uma deterioração nas propriedades; e (ii) formação de ligações cruzadas (reticulação) nas cadeias dos polímeros, resultando em um aumento na massa molar, devido às reações dos radicais livres na matriz polimérica e, geralmente, uma melhoria nas propriedades. Alguns polímeros, tais como o poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poli(acetato de vinila) (PVAc) apresentam cisão das cadeias, enquanto que em outros como polietileno (PE), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), e borracha natural ocorrem a reticulação. Em certos casos, os dois processos, cisão e reticulação, podem coexistir, ocorrendo ou não a predominância de um sobre o outro.

Ou seja, a cisão e a reticulação (Figura 16) podem coexistir, embora a prevalência de um ou outro dependa de muitos fatores, como a estrutura inicial molecular, morfologia do polímero, e as condições de irradiação antes, durante e após o processo (GOEL *et al.*, 2016).

Figura 16 - Efeito de cisão e reticulação nos polímeros.



Fonte: GOEL *et al.*, 2016, adaptado.

O efeito produzido depende da estrutura do polímero e da natureza das condições de irradiação (temperatura, dose, ambiente etc). A estabilidade dos polímeros na presença de radiações ionizantes é influenciada pela sua estrutura molecular. Em qualquer situação, o melhor comportamento sob irradiação tem sido obtido em polímeros ricos em anéis aromáticos (CLOUGH, 1988). A resistência à radiação de um polímero é caracterizada pela dose semiredutora (*half-value dose* – HVD), que é a dose absorvida capaz de reduzir em 50 % o

valor inicial de uma propriedade mecânica característica do material, sob condições específicas de irradiação (PEREIRA, 2002).

Independente de qual mecanismo é predominante na interação da radiação de alta energia com o material polimérico, o primeiro evento que ocorre é sempre o mesmo. Este evento é a ejeção de um elétron ( $e^-$ ) com alta energia:  $R \rightarrow R^+ + e^-$ . As forças de atração coulombianas causam a recombinação dos íons carregados positivamente com os elétrons, produzindo estados eletrônicos altamente excitados:  $R^+ + e^- \rightarrow R^*$ . A energia transferida para um elétron orbital pode não ser suficiente para produzir ionização. Neste caso, ocorre a produção de um estado excitado:  $R \rightarrow R^*$ . A energia de excitação localiza-se, rapidamente, numa determinada ligação da molécula, resultando em uma cisão homolítica, acarretando a formação de radicais:  $R^* \rightarrow R\cdot 1 + R\cdot 2$ . Caso a energia transferida ao elétron orbital seja suficiente para produzir ionização:  $R^* \rightarrow R^+ + e^-$ . Moléculas altamente excitadas surgem como resultado da neutralização de cargas:  $R^+ + e^- \rightarrow R^*$ . O grau de cristalinidade pode afetar o curso das alterações induzidas por radiação e a cristalinidade pode, por ela mesma, alterar-se de acordo com a dose radioativa (PEREIRA, 2002).

A cristalinidade frequentemente decresce em função da irradiação, especialmente, em altas doses e para moléculas que apresentam preferencialmente o mecanismo de reticulação. Para alguns materiais, que apresentam preferencialmente cisão de cadeia, a cristalinidade pode aumentar inicialmente, aparentemente, porque moléculas curtas são menos tensas nas regiões amorfas e são mais acessíveis para se orientar no arranjo cristalino (PEREIRA, 2002).

A reticulação é constatada em líquidos pelo aumento na viscosidade e em sólidos pelo aumento na dureza e fragilidade. O processo de cisão de cadeias resulta em líquidos menos viscosos e sólidos mais dúcteis. Constatou-se que o processo de reticulação melhora as propriedades dos polímeros, aumentando o peso molecular, a temperatura de fusão e a resistência à tração e diminuindo a solubilidade e o alongamento do polímero (GOEL *et al.*, 2016).

## 2.7 Matriz de Policarbonato sob Irradiação

A química da fotodegradação do policarbonato tem sido descrita na literatura por dois mecanismos: rearranjo de *foto-Fries*, que trata de uma reação fotolítica importante quando o polímero absorve determinados comprimentos de onda e, a foto-oxidação, que é um mecanismo que leva a formação de radicais iniciadores da degradação (KUCKERTT *et al.*, 2009). A importância de cada mecanismo depende do comprimento de onda da radiação. Em alguns tipos

de polycarbonato, o rearranjo de *foto-Fries* é importante quando o polímero é irradiado em comprimento de onda abaixo de 300 nm (KUCKERTT *et al.*, 2009).

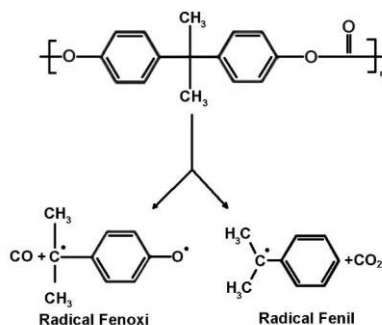
O polycarbonato, devido a sua alta estabilidade radiolítica e excelentes propriedades mecânicas, tem sido empregado em situações onde o material permanece exposto a radiações ionizantes, em particular na engenharia e na medicina (MIRANDA & SCIANI, 1994; ARAÚJO, 1998; MCILVAINE, 2003). Todavia, a exposição às radiações provoca danos no PC, provocando evolução de gases (CO e CO<sub>2</sub>) e mudança de cor (amarelamento). Adicionalmente, a radiação pode ocasionar redução da massa molar, fragilização com redução de resistência à tração, do alongamento na ruptura, da tenacidade, da dureza e da temperatura de transição vítrea.

Ou seja, a incidência de UV pode conduzir à degradação foto-oxidativa do polycarbonato. O grau de extensão de alguns efeitos varia de acordo com o ambiente e da dose de radiação (KUCKERTT *et al.*, 2009). Em uma pequena dose, as amostras de polycarbonato não apresentam redução de suas propriedades macroscópicas. Com o aumento da dose, a massa molar do polycarbonato diminui; isso pode acarretar em alterações significativas em algumas propriedades. Doses muito elevadas, causam degradação e fragilidade ao material (KUCKERTT *et al.*, 2009).

A boa estabilidade radiolítica do polycarbonato está relacionada à existência de grupos aromáticos (anéis benzênicos) na sua cadeia macromolecular. O amarelamento dele resulta, principalmente, da foto-oxidação destes anéis.

O efeito de cisão radiolítica ocorre, predominantemente, nos grupos carbonila, formando diversas espécies paramagnéticas e radicais livres (Figura 17), entre os quais se destacam radicais do tipo fenil, fenóxi e  $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2$ .

Figura 17 - Formação de radicais livres devido a radiação.



Fonte: MIRANDA & SCIANI, 1994; WEST *et al.*, 2006.

Grande parte dos radicais livres se recombinam imediatamente após a sua formação, enquanto que outros permanecem na matriz, decaindo lentamente ao longo do tempo (MIRANDA & SCIANI, 1994).

West e colaboradores (2006) realizaram estudos sobre os produtos da radiação no policarbonato. A radiação no grupo isopropila não foi tão reativo quanto ao de carbonila. Isto é, apesar da energia ser absorvida aleatoriamente no polímero, a cisão ocorreu principalmente nos grupos carbonila, com formação de diversas espécies paramagnéticas e radicais livres dos tipos fenil e fenóxi.

Nos estudos de Hamae Shinohara (1970), foi verificado que a produção do CO é praticamente duas vezes maior que a de CO<sub>2</sub> e, portanto, a formação de radicais livres do tipo fenóxi foi preferencial em relação a de fenil. A maior parte dos produtos obtidos pela radiação do PC resultou de recombinação destes radicais.

Araújo e colaboradores (1998) e Kalkar e colaboradores (1992), após irradiação do PC, verificaram redução no valor de massa molar e ocorrência de 1,49 cisões por molécula. A formação do grupo carbonila também pôde ser verificada pela análise dos espectros no infravermelho FTIR médio.

Outros trabalhos sobre a irradiação sobre o policarbonato confirmaram que o material apresentou redução da massa molar com o aumento da dose de radiação, confirmando o mecanismo de cisão de cadeias (GOLDEN & DAVIS, 1969; KALKAR *et al.*, 1992).

As alterações nas propriedades mecânicas do policarbonato foram objeto de diversos estudos. Golden e Davis (1969); Weyerse colaboradores (1978); Bailey e Haag (1983); Araújo e colaboradores (1998), estudaram a variação da resistência à tração e alongamento na ruptura em função da dose de radiação aplicada. Foi verificado que, em altas doses, há uma redução nas propriedades mecânicas a medida que o valor da massa molar decresce.

A resistência à flexão apresentou um comportamento similar ao da resistência à tração, ou seja, reduz lentamente com a diminuição da massa molar (GOLDEN & DAVIS; BAILEY & HAAG, 1983).

## **2.8 Análise Viscosimétrica**

A viscosidade é a resistência de escoamento de um líquido. Ou seja, ela é a medida da resistência ou fricção interna de uma substância ao fluxo ou escoamento quando se encontra sujeito a uma tensão tangencial. Geralmente, a viscosidade da solução está relacionada com o grau de emaranhamento das cadeias moleculares do polímero na solução. Ela possui uma relação intrínseca com a massa molar de polímeros lineares, que está baseada no fato de que a

viscosidade de um líquido, quando da adição de uma partícula, aumenta, proporcionalmente, com o volume dessa partícula. Em séries homólogas de polímeros, o volume das macromoléculas aumenta com a massa molar e observa-se o aumento da viscosidade da solução polimérica (SCHRÖDER *et al.*, 1989).

Levando em consideração a simplicidade de medidas viscosimétricas e a rapidez da técnica, a caracterização por viscosimetria de soluções poliméricas diluídas tem sido reconhecida desde 1930 (COLLINS, 1982). Para esta técnica, utiliza-se um viscosímetro que é submetido a um banho termostático onde a viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) é obtida através da razão entre os tempos de efluxo médio da solução polimérica e do solvente (Equação 15).

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0} \quad (15)$$

Os parâmetros  $\eta$  e  $\eta_0$  são, respectivamente, a viscosidade cinemática da solução polimérica e do solvente ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ ) e,  $t$  e  $t_0$  são, respectivamente, os tempos de efluxo da solução e do solvente (s), necessários para a solução atravessar as duas marcas do viscosímetro (meniscos) e que resulta na medida da viscosidade cinemática. Para soluções diluídas a viscosidade relativa está compreendida entre os valores 1 e 2. O aumento da viscosidade relativa está relacionado com a viscosidade específica ( $\eta_{\text{esp}}$ ) (Equação 16).

$$\eta_{\text{esp}} = \eta_r - 1 \quad (16)$$

Para caracterização do aumento da viscosidade, devido à dissolução das macromoléculas, a viscosidade específica é dividida pela concentração, resultando na viscosidade reduzida ( $\eta_{\text{red}}$ ) (Equação 17).

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \quad (17)$$

Onde C: é a concentração da solução polimérica ( $\text{g.dL}^{-1}$ ).

Com os valores das viscosidades relativa, específica e reduzida, é possível calcular a viscosidade intrínseca que está relacionada com a massa molar viscosimétrica do polímero.

A viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ ) da solução polimérica pode ser determinada pela equações de Schulz-Blaschke (18), Huggins (19), Kramer (20) ou Solomon-Ciuta (21). A equação de ShulzBlaschke e Solomon-Ciuta, por serem lineares, permitem a determinação da viscosidade intrínseca de forma simples (SHORÖDER *et al.*, 1989).

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + K[\eta]\eta_{\text{esp}} \quad (18)$$

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + K[\eta]^2 C \quad (19)$$

$$\ln \frac{\eta_{\text{red}}}{C} = [\eta] + K[\eta]^2 C \quad (20)$$

$$[\eta] = \left( \frac{\sqrt{2}}{C} \right) \sqrt{\eta_{esp} - \ln \eta_{rel}} \quad (21)$$

A partir da viscosidade intrínseca se obtém o valor da massa molecular média ( $M_v$ ) do polímero através da relação de Mark-Houwink (Equação 22).

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad (22)$$

Os valores de  $K$  e  $a$ , são tabelados e variam conforme a temperatura e o solvente utilizados na análise viscosimétrica. O índice de degradação (ID ou  $\alpha$ ) representa o número de cisões ocorridas na cadeia polimérica por molécula polimérica quando submetidos à degradação (Equação 23).

$$ID = \frac{M_{v0}}{M_v} - 1 \quad (23)$$

Onde,  $M_{v0}$  representa a massa molar média das amostras não degradadas ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) e  $M_v$  representa a massa molar média das amostras degradadas ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

## 2.9 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos polímeros são controladas por parâmetros viscoelásticos. O mais importante parâmetro elástico é chamado de módulo de elasticidade. O módulo é a taxa entre a tensão aplicada e a correspondente deformação. A exemplo, pode-se citar o módulo de elasticidade, que é a razão entre a tensão e a deformação dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão (CALLISTER & WILLIAM, 2002). Esse módulo também é conhecido como módulo de Young e se aplica tanto à tração quanto à compressão, referindo-se à área transversal no início do ensaio (TEIXEIRA, 2013).

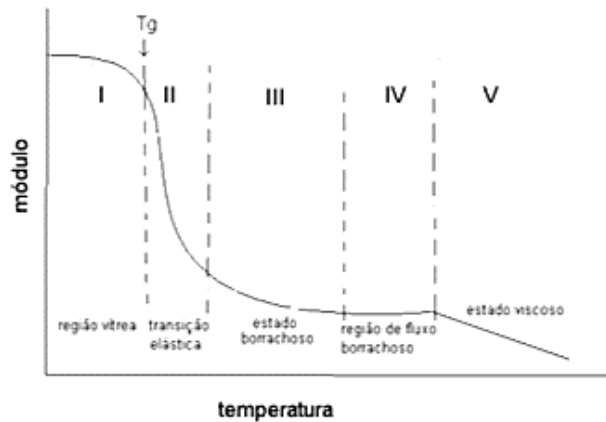
Polímeros apresentam diferentes resultados para experimentos dinâmicos e estáticos pela razão de que polímeros não são realmente elásticos, mas corpos viscoelásticos, ou seja, apresentam simultaneamente comportamento elástico (típico de sólidos) e viscoso (típico de líquidos). Assim valores do módulo obtidos por diferentes técnicas, nem sempre concordam com os valores da literatura (KREVELEN, 1990).

O módulo em função da temperatura apresenta uma curva muito característica que é obtida para os vários tipos de polímeros. Para um polímero amorfo como o policarbonato, a curva apresenta cinco regiões como mostra a Figura 18.

- Região I - Resistência mecânica comparável à do vidro e ocorre abaixo da  $T_g$ ;
- Região II - Resistência mecânica semelhante a do couro;
- Região III - Resposta elástica instantânea pode ser alcançada 30°C acima da  $T_g$ ;
- Região IV - Região de baixa resistência mecânica;

- Região V - Região característica de um líquido viscoso, sem qualquer evidência de recuperação elástica.

Figura 18 - Comportamento viscoelástico de polímeros amorfos.



Fonte: KREVELEN, 1990.

Onde: Para polímeros, geralmente, as unidades de módulo e temperatura são [MPa e °C], respectivamente.

Na Figura 18 é possível observar que na temperatura de transição vítrea (Tg) a rigidez do polímero decresce rapidamente.

As propriedades de resistência dos polímeros podem ser simplesmente ilustradas pelo diagrama de tensão-deformação que descreve o comportamento mecânico de um material. No ensaio de tração, usualmente, as propriedades mecânicas do corpo de prova são analisadas a temperatura ambiente. No entanto, podem-se avaliar outras propriedades ao observar a influência do tempo e da temperatura (CASSU & FELISBERTI, 2005). Ou seja, ver o que ocorre em relação à deformação quando um corpo é submetido a uma carga constante por um tempo longo e a temperaturas superiores. Essas condições caracterizam o fenômeno da fluência, onde:

- Fluência (“Creep”): é um processo de deformação permanente (plástica) que pode ocorrer em todos os materiais quando submetidos a uma tensão constante por um tempo suficientemente longo;
- A temperatura interfere de forma a ampliar o fenômeno da fluência;

Em materiais poliméricos, o fenômeno de fluência torna-se significativo quando eles são submetidos a tensões em temperaturas próximas a temperatura de transição vítrea. Em baixas temperaturas a deformação depende praticamente da tensão. Em altas temperaturas, ela depende não somente da tensão, mas também do tempo e da temperatura (CASSU & FELISBERTI, 2005).

### 2.9.1 Análise das Propriedades Mecânicas

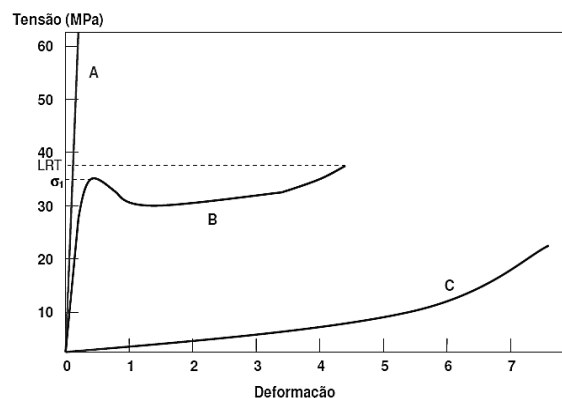
Existem vários tipos de ensaios para caracterizar as propriedades mecânicas de polímeros. Eles podem ser estáticos, dinâmicos, destrutivos ou não destrutivos, de curta duração ou longa duração. A grande parte desses ensaios pode ser registrada por meio de curvas de tensão-deformação. A importância dos ensaios tensão-deformação deve-se às forças ou cargas a que os materiais são submetidos quando em serviço nas diversas aplicações industriais. As condições de serviços devem ser reproduzidas o mais fielmente possível em um ensaio de laboratório, de tal maneira que qualquer deformação decorrente de uma aplicação real não seja excessiva e não provoque fratura (COSTA *et al.*, 1998).

Segundo Callister e Willian (2002), as propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas principalmente por:

- Módulo de elasticidade de Young (E);
- Resistência à tração máxima ou na ruptura (Força ou Tensão);
- Resistência ao impacto.

Os comportamentos típicos tensão-deformação dos polímeros são mostrados na Figura 19, onde a curva (A) representa o comportamento de polímeros frágeis, que apresentam ruptura na região elástica; a curva (B) caracteriza uma região inicial elástica, seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica até atingir a ruptura; a curva (C) é totalmente elástica, típica das borrachas e é característica da classe dos elastômeros (CALLISTER & WILLIAM, 2002).

Figura 19 - Gráfico tensão-deformação para polímeros.



Fonte: CALLISTER & WILLIAM, 2002.

Sendo: LRT: Limite de resistência na ruptura. (A) Polímeros frágeis; (B) Região inicial elástica, seguida por escoamento e região de deformação Plástica; (C) Região totalmente elástica.

O grau de deformação de um polímero depende da magnitude da tensão aplicada. A Tensão é definida pela Equação 24.

$$\tau = F / A_0 \quad (24)$$

Sendo:

- F é a força aplicada, (lbf ou N);
- $A_0$  é área da seção transversal, ( $\text{in}^2$  ou  $\text{m}^2$ ).

A Deformação ( $\varepsilon$ ) é definida de acordo com a Equação 25.

$$\varepsilon = [(l_i - l_0) / l_0] = \Delta l / l_0 \quad (25)$$

Na qual:

- $l_0$  é o comprimento inicial (mm);
- $l_i$  é o comprimento instantâneo (mm).

A quantidade ( $l_i - l_0$ ) é denotada como  $\Delta l$  e é a elongação (TEIXEIRA, 2013). A tensão e deformação são proporcionais entre si (Equação 26).

$$\tau = E \cdot \varepsilon \quad (26)$$

Esta equação é Lei de Hooke e a constante de proporcionalidade E (em Psi ou MPa) é o módulo de elasticidade de Young. Este módulo pode ser interpretado como a rigidez ou uma resistência do material à deformação elástica. Quanto maior o módulo, tanto mais rígido é o material, ou menor é a deformação elástica que resulta da aplicação de uma dada tensão (CANEVAROLO, 2006).

## 2.10 Planejamento Fatorial

As medidas experimentais são afetadas por variações experimentais, que devem ser tratados convenientemente. A precisão está relacionada com a reprodutibilidade das medições, pois avalia se as medidas concordam entre si. Quanto maior a dispersão dos valores, menor será a precisão. Quanto menor for o desvio padrão amostral dos resultados (Equação 27), mais precisas serão as medições (HARRIS, 2008).

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (27)$$

Sendo:

- N o número de medições;
- $x_i$  a medida mensurada;
- $\bar{x}$  a média aritmética das medidas mensuradas.

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística simples e de grande importância na observação dos fatores (variáveis controladas pelo experimentador que influenciam o sistema em estudo) e de suas interações para entender os processos que estão sendo monitorados

em um determinado sistema. A resposta é a variável influenciada pelos fatores (BARROS *et al.*, 2010).

A aplicação do planejamento fatorial contribui para que se possa varrer o espaço amostral na busca das melhores condições de trabalho, bem como para tirar informações sobre as variáveis que afetam o sistema, reduzindo o trabalho laboratorial (SILVA *et al.*, 2010).

No planejamento de um experimento deve-se inicialmente determinar os fatores e as respostas de interesse que se quer estudar e o objetivo que se pretende alcançar com o experimento. Feito isso, deve-se especificar pelo menos dois níveis em que cada fator será avaliado. Nos planejamentos onde os fatores são estudados em apenas dois níveis, costuma-se identificar os níveis superior e inferior, respectivamente, com os sinais (+) e (-). A escolha de qual dos níveis será o superior e qual será o inferior é arbitrária e em nada afeta as conclusões finais do tratamento dos dados experimentais. Para o cálculo dos efeitos significativos cada fator apresenta um efeito principal, que pode ser definido como sendo a diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior desse fator. Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra, diz-se que elas interagem e pode-se calcular o valor do efeito de interação entre elas (BARROS *et al.*, 2010).

A estimativa da variância conjunta experimental ( $Sc^2$ ) é dada pela Equação 28.

$$Sc^2 = \frac{\sum (\nu_i s_i^2)}{\sum \nu_i} \quad (28)$$

Onde:

- $\nu_i$  é o número de graus de liberdade do i-ésimo ensaio.

Para determinação das incertezas e dos fatores significativos na variável resposta, faz-se necessário previamente obter a variância dos efeitos através da equação 29.

$$V(efeito) = \frac{1}{n \cdot 2^{k-2}} Sc^2 \quad (29)$$

Onde:

- $k$  é o número de fatores do experimento;
- $n$  é o número de repetições.

Os desvios padrões dos efeitos são obtidos através da equação (30).

$$s(efeito) = \sqrt{V(efeito)} \quad (30)$$

Para decidir se os efeitos calculados (principais e de interação) são estatisticamente significativos, devem-se avaliar os seus intervalos de confiança usando a distribuição  $t$  de Student com 95 % de confiança. Na distribuição de  $t$  de Student, o intervalo de confiança dos fatores obtidos não deverá incluir o valor zero dentro de seu intervalo. Caso possua o valor zero,

os efeitos estimados não serão estatisticamente significativos (Equação 31 e 32) (BARROS *et al.*, 2010).

$$\acute{indice} = t_v \cdot s(efeito) \quad (31)$$

$$IC = \text{valordoe\hat{f}atocalculado} \pm \acute{indice} \quad (32)$$

Onde:

- $v$  é o número de graus de liberdade utilizado na tabela de distribuição de t-Student;
- IC é o intervalo de confiança dos fatores atribuídos ao experimento.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os materiais, laboratórios e equipamentos utilizados pertenceram ao Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco.

#### 3.1 Materiais

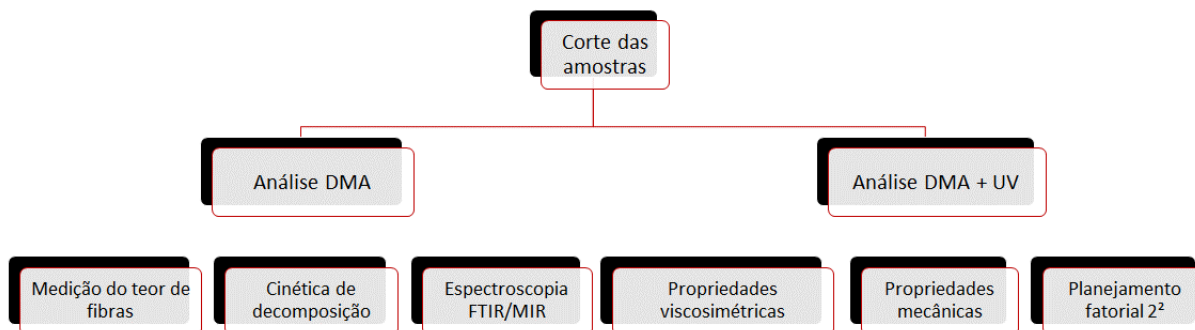
As amostras de polycarbonato (PC), polycarbonato com fibra de carbono (PCFC) e de vidro (PCFV) utilizados nesse estudo, foram doadas pela Sandvic Group S/A, divisão de plásticos. Trata-se de um polímero reforçado com fibras, aleatoriamente distribuídas. Os reagentes químicos utilizados estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes químicos utilizados.

| Item                                              | Concentração   | Fabricante                 |
|---------------------------------------------------|----------------|----------------------------|
| Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ )                   | 99,995 %       | Vetec <sup>®</sup>         |
| Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )       | 98,000 %       | Merck <sup>®</sup>         |
| Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )        | 99,500 %       | Vetec <sup>®</sup>         |
| Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) | 30,000 %       | Merck <sup>®</sup>         |
| Brometo de potássio (KBr)                         | Sólido (100 %) | Sigma-Aldrich <sup>®</sup> |

O fluxograma das etapas executadas na pesquisa está esquematizado na Figura 20.

Figura 20 - Fluxograma das etapas de metodologia.



Fonte: o autor.

#### 3.2 Corte dos Corpos de Prova

Para seccionar as amostras, foi utilizada uma máquina de corte de precisão da marca Buelher<sup>®</sup>, modelo Isomet equipada com disco de grãos abrasivo apropriado para o compósito, no Laboratório de Materiais Inteligentes do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE (Figura 21).

Figura 21 - Máquina de corte de precisão.



Fonte: o autor.

O corte foi realizado de forma intermitente para evitar o aquecimento excessivo da amostra que após o final apresentou superfície plana e com poucas rebarbas. Para eliminar as rebarbas remanescentes e arranhões da superfície das amostras a fim de se obter superfícies planas, foi utilizada uma lixadeira de bancada no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, da marca Arotec® modelo APL-4 ELO, do tipo manual, com sistema de irrigação à água para arrefecimento, evitando assim possível alteração estrutural da amostra.

As dimensões dos corpos de prova obtidos para realização dos ensaios DMA foram: 4,0×10×50 mm. Os corpos de prova de PC, PCFC e PCFV, após a etapa de corte e de lixamento, ficaram uniformes, com baixa porosidade e sem rebarbas.

### 3.3 Medição do Teor de Fibras em Meio Ácido

A medição do teor de fibra em compósitos poliméricos é normalmente determinada por uma destas normas ASTM-D2584 ou ASTM-D3171. A norma ASTM-D2584 utiliza-se do método de queima da matriz polimérica, utilizado para compósitos com uma matriz de fibra de vidro. A norma ASTM-D3171 utiliza-se do método químico de digestão em meio ácido da matriz polimérica, para os compósitos que possuem como matriz a fibra de carbono ou fibra aramidica (MALLICK, 1997).

Como nossas amostras possuem matriz de policarbonato, utilizamos o método de digestão em meio ácido, norma ASTM-D3171 (*Standard Method for Constituent Content of Composite Materials*). De acordo com a norma, para compósitos de matriz carbônica ou aramidica, temos o emprego dos seguintes ácidos para o ataque químico da matriz polimérica:

- Ácido nítrico aquecido: utilizado para o ataque de compósitos com matriz de resina epoxi;

- Ácido sulfúrico aquecido seguido pela adição de peróxido de hidrogênio: utilizado para o ataque de compósitos com matriz fenólica, carbonica e PEEK;
- Solução de glicerol com hidróxido de potássio: utilizado para resinas epoxes anidridicas que passaram por processo de cura.

A partir dos valores de densidade e massa obtidos, do compósito e da fibra, o percentual, ou teor de fibra, pode ser determinado utilizando as Equações 33 e 34:

**Fração mássica:** 
$$\%massa = \frac{massadafibra}{massadocomposito} \times 100$$

$$\%m_f = \frac{m_f}{m_c} \quad (33)$$

**Fração volumétrica:** 
$$\%volume = \frac{volumedafibra}{volumedocomposito} \times 100,$$

como:  $densidade = \frac{massa}{volume} \therefore volume = \frac{massa}{densidade}$ , portanto:

$$\%volume = \frac{\frac{massadafibra}{densidadedafibra}}{\frac{massadocomposito}{densidadedocomposito}}$$

$$\%volume = \frac{massadafibra}{massadocomposito} \times \frac{densidadedafibra}{densidadedocomposito}$$

$$\%V_f = \frac{m_f}{m_c} \times \frac{d_f}{d_c} \quad (34)$$

Note que os valores  $\%m_f$  e  $\%V_f$  situam-se entre 0 e 1. Para mensurar o valor verdadeiramente em percentual, basta multiplicar os resultados por 100 %.

A massa da fibra ( $m_f$ ) e a massa do compósito ( $m_c$ ) são mensurados durante a realização do experimento de digestão ácida. Os valores das densidades das fibras ( $d_f$ ), como também, da densidade da matriz polimérica ( $d_{matriz}$ ), são valores tabelados (conhecidos na literatura) (Tabela 5).

Tabela 6 - Densidades do reforço e da matriz polimérica dos compósitos.

| Parâmetros                                | PCFC | PCFV |
|-------------------------------------------|------|------|
| Densidade da fibra (g.cm <sup>-3</sup> )  | 1,76 | 2,55 |
| Densidade da matriz (g.cm <sup>-3</sup> ) | 1,20 | 1,20 |

Fonte: VICK, 2019; GIOVEDI *et al.*, 2004.

No entanto, faz-se necessário o uso do método teórico para determinar a densidade do compósito a partir das densidades dos materiais separados. Este método baseia-se na lei das misturas.

$$d_c = \frac{d_{matriz}}{\%m_{matriz}} \times \frac{d_f}{\%m_f}$$

Sendo o valor do percentual mássico da matriz determinado pela relação:

$$\%m_{matriz} + \%m_f = 1$$

$$\%m_{matriz} = 1 - \%m_f$$

Portanto, a densidade do compósito pode ser determinada por (Equação 35):

$$d_c = \frac{d_{matriz}}{1 - \%m_f} \times \frac{d_f}{\%m_f} \quad (35)$$

Substituindo-se os valores obtidos da Equação 35 na Equação 34. Determina-se o percentual (teor) volumétrico das fibras presentes no material compósito.

Sendo:

- $d_c$ : densidade do compósito ( $\text{g.cm}^{-3}$ );
- $d_{matriz}$ : densidade do policarbonato ( $\text{g.cm}^{-3}$ );
- $d_f$ : densidade da fibra ( $\text{g.cm}^{-3}$ );
- $\%V_f$ : fração volumétrica da fibra (valor entre zero e um);
- $\%m_{matriz}$ : fração mássica do policarbonato (valor entre zero e um);
- $\%m_f$ : fração mássica da fibra (valor entre zero e um).

Os parâmetros utilizados no experimento de digestão ácida, segundo a norma ASTM-D3171 foram:

- Peso da amostra, deve-se estar entre 1 e 2 gramas;
- Volume de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) = 30 mL;
- Volume de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) = 40 mL;
- Temperatura: superior a 150 °C (quanto maior a temperatura menor o tempo de ataque químico), foi utilizado a temperatura de 150 °C durante um intervalo de tempo de 4 horas.
- Concentrações: Ácido sulfúrico PA 98 %, peróxido de hidrogênio PA 30 %.

Antes da realização deste ensaio, amostras dos compósitos termoplásticos foram submetidas à secagem em uma estufa, a 80 °C por 24 horas. Após esta etapa, as amostras foram pesadas e submetidas ao processo de digestão ácida (Figura 22) utilizando, para este fim, 30,0 mL de ácido sulfúrico concentrado PA 98 %, a quente (aproximadamente  $155 \pm 5^\circ\text{C}$ ), sob agitação, por um período de quatro horas e, em seguida por 40,0 mL de peróxido de hidrogênio PA 30 %. Filtrou-se por meio de papel de filtro em funil de Buchner e kitasato à vácuo. As fibras resultantes deste processo foram novamente pesadas e, convertida em porcentagem (fração) mássica e volumétrica das fibras nos compósitos.

Figura 22 - Digestão ácida dos materiais compósitos.



Fonte: o autor.

É conhecido na literatura que a densidade real, ou experimental, dos compósitos é um pouco menor do que a teórica ( $d_{teórica}$ ), pois os compósitos apresentam vazios que se formam durante o processamento desses materiais. Ou seja, os vazios contribuem para que o valor real, ou experimental, da densidade seja um pouco menor do que a teórica.

$$d_{experimental} = \frac{m_c}{V_c} < d_{teórica} \quad (36)$$

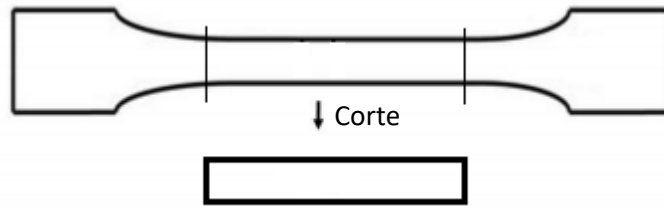
Onde,  $m_c$  foi a massa do compósito obtida experimentalmente em uma balança analítica e,  $V_c$  foi o volume da amostra determinada pela variação do nível de água observada quando imersa em uma proveta. O teor de vazios (ou fração de vazios) pôde ser determinada com base na Equação 37.

$$\%V_v = \frac{d_{teórica} - d_{experimental}}{d_{teórica}} \times 100\% \quad (37)$$

### 3.4 Análise Dinâmico-Mecânica

O equipamento DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) utilizado para a caracterização das amostras foi um Artemis<sup>®</sup> modelo DMA 242, segundo a norma ASTM-D4065 (*Standard Method for Dynamic Mechanical Properties*). As amostras utilizadas neste trabalho foram polycarbonato (PC) e polycarbonato reforçado com fibras de carbono (PCFC) e com fibras de vidro (PCFV). Realizou-se, primeiramente, os cortes a partir de corpos de prova tipo gravata para ensaio mecânico (Figura 23). As dimensões resultantes das amostras cortadas foram: 4,0×10×50 mm.

Figura 23 - Corte das amostras para análise DMA a partir dos corpos de prova tipo gravata.



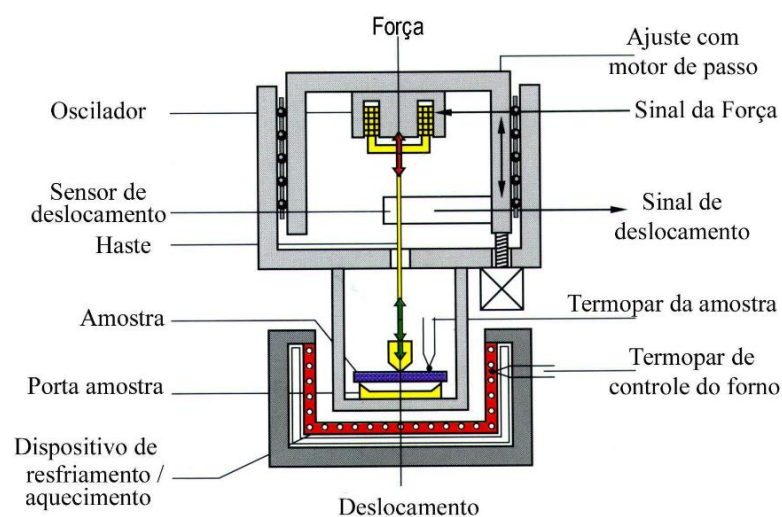
Fonte: o autor.

Os experimentos DMA foram conduzidos através dos seguintes parâmetros:

- Modo de Flexão em três pontos: usando o acessório de flexão de três pontos com um comprimento livre de 50 mm;
- Tipo de teste: *standard mode*;
- Rampa de aquecimento: de 30 a 160 °C;
- Taxa de aquecimento constante: de 5 °C.min<sup>-1</sup>;
- Frequências usadas foram: 1, 5, 10 e 20 Hz / carga de 3,0 N.

A análise dinâmico-mecânica (Figura 24) possibilita definir o comportamento viscoelástico dos materiais através da aplicação de uma força senoidal. A componente elástica e a componente viscosa do material são definidas pela análise da resposta a uma força dinâmica, que atua sobre a amostra de acordo com uma ou um conjunto de frequências pré-estabelecidas a determinadas condições de temperatura.

Figura 24 - Representação esquemática do equipamento DMA 242.



Fonte: NETZSCH, 2019.

A resposta do material será caracterizada pelo estado conformacional das moléculas, o qual se modifica no decorrer do ensaio. A forma que ocorre esta modificação é descrita pela variação inercial da deformação da amostra (LORANDI *et al.*, 2016).

Os resultados destes ensaios foram analisados para a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) a partir do pico da curva de  $\tan\delta$  e do cálculo da energia de ativação do relaxamento de transição vítrea através das frequências na medição da  $T_g$ .

O equipamento utilizado para fornecer a irradiação ultravioleta nas amostras foi um da marca KLEREX®, modelo DELOLUX-04, com suporte da lâmpada para acoplar no equipamento DMA. A lâmpada que emite irradiação UV apresenta os seguintes parâmetros (KLEREX, 2019):

- Faixa do espectro do comprimento de onda ( $\lambda$ ): 315-500 nm;
- Tempo de vida: 1.500 horas;
- Intensidade (I): 8.000 mW.cm<sup>-2</sup>;

Sabendo-se que a intensidade de pico da luz solar, em condições ideais (superfície perpendicular aos raios solares, considerando a distância média da Terra) é de 1395 W.m<sup>-2</sup>, que equivale a 139,5 mW.cm<sup>-2</sup> (FERNANDES & GUARONGHI, 2019). Percebe-se que a intensidade do UV emitida pela lâmpada do equipamento é aproximadamente 57,3 vezes maior, que os valores máximos que os corpos de prova poderiam estar sujeitos quando expostos a condições ambientais ideais de da luz solar.

Os ensaios DMA e degradação UV dos materiais compósitos foram conduzidos por: 12 horas de exposição à radiação e temperatura de até 160 °C.

### 3.5 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada conforme a Norma ASTM-D3418/08 (*Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*) que estabelece os procedimentos experimentais do ensaio. Foram utilizados os seguintes parâmetros nesse experimento:

- Taxa de aquecimento de 10,0 °C.min<sup>-1</sup>;
- Gás inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>);
- Rampa de aquecimento 10,0 a 300,0 °C;
- Massa das amostras: 4,223 mg de PC, 3,082 mg de PCFC e, 3,357 mg de PCFV.

### 3.6 Caracterização FTIR dos Materiais Compósitos

A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) médio (MIR) foi realizada para identificar os grupos químicos das moléculas. No FTIR, foi utilizada pastilhas de brometo de potássio (KBr) em um espectrofotômetro FTIR Bruker® modelo Tensor 27, nos seguintes parâmetros: resolução: 8 cm<sup>-1</sup>; número de varreduras: 16 scans; método de análise: Transmissão Direta; unidade de medida: Transmitância; região espectral de 4.000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar as possíveis interações e alterações entre os grupos químicos da molécula do PC, PCFC e PCFV.

Mudanças na propriedade ótica dos corpos de prova antes e após irradiação foram avaliadas com a análise da transmitância (T). A transmitância é definida como sendo a razão entre a energia transmitida (I) e a incidente (I<sub>0</sub>) de uma fonte luminosa que atravessa a amostra e é representada pela Equação 38, conforme ASTM-D1003.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (38)$$

Para a quantificação da degradação causada, foi calculado o índice de oxidação (IO), também conhecido como índice de carbonila (IC), que representa a variação da quantidade de grupos carbonilas presentes na cadeia polimérica. Essa é uma técnica muito utilizada para mensurar a degradação sofrida por materiais poliméricos utilizando espectroscopia FTIR, uma vez que quando a cadeia polimérica que contém grupos carbonilados é degradada, a cisão aumenta o número de grupos carboxílicos terminais e, estes, são identificados pelos espectros com o aumento na intensidade dos picos referentes a esta banda. Este índice foi calculado por meio da razão entre a intensidade do pico de absorção em 1775 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento da carbonila e à intensidade do pico de absorção em 769 cm<sup>-1</sup>, referente à flexão fora do plano da ligação C-H do anel aromático (ARAÚJO *et al.*, 1998).

$$IO = A(1775) / A(769)$$

Onde: A(1775) – intensidade do pico referente à absorção em 1775 cm<sup>-1</sup> (entre 1694 - 840 cm<sup>-1</sup>) e A(769) – intensidade do pico referente à absorção em 769 cm<sup>-1</sup> (entre 744 - 796 cm<sup>-1</sup>).

O ensaio foi realizado para o espectro de policarbonato que foram obtidos da seguinte forma:

1) Massas de 5,0 mg da solução de policarbonato, obtidas na digestão ácida, foram dissolvidas em 2,0 mL de diclorometano;

2) A solução ficou vedada sob agitação por algumas horas de modo a garantir a completa diluição e mistura do policarbonato;

3) A solução formada foi vertida uniformemente, utilizando-se um capilar de vidro, sobre uma pastilha de KBr e então levada para o espectrofotômetro para análise.

Como as fibras presentes nos compósitos não foram dissolvidas no ácido sulfúrico concentrado, não foi possível realizar essa análise de espectroscopia no infravermelho com pastilhas de KBr por transmissão direta. Uma alternativa encontrada, foi obter os espectros de FTIR por ATR (*Attenuated Total Reflectance*), muito utilizada para amostras sólidas (não há dissolução dos corpos de prova).

### 3.7 Propriedades Viscosimétricas

O objetivo desta etapa é avaliar o grau de degradação induzido pelo aumento de temperatura de  $\sim 25^\circ\text{C}$  (ambiente) e  $160^\circ\text{C}$  (utilizado na análise DMA) nas amostras de PC, PCFC e PCFV. Para a determinação da massa molecular viscosimétrica média ( $M_v$ ) das amostras foi utilizada a técnica de viscosimetria capilar (norma ASTM-D2857 – *Standard Method for Dilute Solution Viscosity*). Nesta técnica é possível determinar a massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ) do polímero matriz por meio da determinação da viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , de uma solução do material de interesse. Foram preparadas soluções de concentração de  $0,6 \text{ g.dL}^{-1}$  a partir dos corpos de prova utilizando o clorofórmio como solvente, em triplicata. As soluções ficaram em agitação magnética por aproximadamente 24 horas.

Foi utilizado um viscosímetro modelo Cannon-Fenske<sup>TM</sup> de 75 mm para a leitura dos tempos de efluxo das soluções poliméricas dos compósitos e do solvente, de forma a determinar os parâmetros viscosimétricos, como a viscosidade cinemática e a massa molar média. O experimento foi realizado à temperatura constante de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  (em banho termostático). O viscosímetro utilizado foi previamente limpo, utilizando hexano, e seco, utilizando uma bomba a vácuo, antes da caracterização da viscosidade.

A partir dos tempos de efluxo médio das soluções poliméricas de PC, PCFC e PCFV e do solvente (clorofórmio) foram determinadas as viscosidades relativa ( $\eta_{rel}$ ), específica ( $\eta_{esp}$ ), reduzida ( $\eta_{red}$ ) e intrínseca ( $[\eta]$ ), utilizando as Equações 39, 40, 41 e 42, respectivamente (GUILLET, 1987).

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (39)$$

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (40)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad (41)$$

Onde: C é a concentração da solução (em clorofórmio a 0,6 g.dL<sup>-1</sup>), para moderadas concentrações e, foi utilizada a equação de Solomon-Ciuta (Equação 07) (PAMIES *et al.*, 2008):

$$[\eta] = \left( \frac{\sqrt{2}}{C} \right) \sqrt{\eta_{esp} - \ln \eta_{rel}} \quad (42)$$

A partir da viscosidade intrínseca se obtém o valor da massa molecular média (M<sub>v</sub>) do polímero através da relação de Mark-Houwink (Equação 43).

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad (43)$$

Os valores de K e a, são tabelados e variam conforme a temperatura e o solvente utilizados na análise viscosimétrica. Para o policarbonato dissolvido no clorofórmio a 25 °C, tem-se: K = 30,1 × 10<sup>-5</sup> dL.g<sup>-1</sup> e, a = 0,74 (BRANDRUP *et al.*, 2005; DA SILVA *et al.*, 2013).

O índice de degradação (ID ou α) representa o número de cisões ocorridas na cadeia polimérica por molécula polimérica quando submetidos degradação (Equação 44).

$$ID = \frac{M_{v0}}{M_v} - 1 \quad (44)$$

Onde, M<sub>v0</sub> representa a massa molar média das amostras não degradadas (g.mol<sup>-1</sup>) e M<sub>v</sub> representa a massa molar média das amostras degradadas (g.mol<sup>-1</sup>).

Utilizando os tempos de efluxo para o cálculo da massa molar média, determinou-se, também, a viscosidade cinemática das soluções poliméricas através da Equação (45).

$$\mu = k \cdot t \quad (45)$$

Onde, μ é a viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), k é a constante do viscosímetro conforme o fabricante (k=0,002123 mm<sup>2</sup>.s<sup>-2</sup>) e, t é o tempo de efluxo médio (s).

### 3.8 Propriedades Mecânicas

Para avaliar o efeito das cargas cíclicas e do aquecimento durante a execução do ensaio DMA (até 160 °C) e da radiação nos materiais compósitos foram realizadas as medições das propriedades mecânicas por meio de um ensaio de tração.

Analizou-se as propriedades mecânicas dos compósitos de policarbonato, policarbonato com fibra de vidro e policarbonato com fibra de carbono, em triplicata, em uma máquina universal de ensaio de tração, marca EMIC<sup>®</sup> modelo DL-500MF, conforme a norma ASTM-D638 (*Plastic Tensile Strength Test*), a temperatura ambiente (25 ± 1 °C), sem controle de umidade, nas seguintes condições: célula de carga: 5000 N; velocidade de ensaio: 1 mm.s<sup>-1</sup>; distância inicial entre as garras: 30 mm; dimensão do corpo de prova: 4,0×10×50 mm. As propriedades estudadas foram força máxima na ruptura (N), tensão máxima na ruptura (MPa), deformação (mm) e deformação específica (%). Como busca-se aplicar estes materiais como elemento

estrutural em linhas de transmissão de energia elétrica, a propriedade avaliada estatisticamente foi a resistência a tração, por meio dos valores de tensão máxima na ruptura (MPa).

### 3.9 Planejamento Fatorial

Uma avaliação mais detalhada sobre a influência de cada fibra na formulação dos compósitos pôde ser realizada através de um planejamento fatorial completo  $2^2$ . Como se trata da avaliação da atuação de um reforço para matriz do compósito, a variável resposta avaliada foi a tensão na ruptura do compósito (MPa). Construiu-se um planejamento fatorial completo  $2^2$  com repetição (em triplicata) para observar a influência dos fatores: Realização do ensaio DMA (até 160 °C) e da presença da fibra como reforço. Utilizou-se como referência a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e, como controle (referência), os valores de tensão do policarbonato sem fibra, conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 7 - Fatores e níveis do planejamento fatorial completo  $2^2$ .

| Fator               | Nível |       |
|---------------------|-------|-------|
|                     | ( - ) | ( + ) |
| Ensaio DMA (160 °C) | Antes | Após  |
| Policarbonato/Fibra | sem   | com   |

Fonte: o autor.

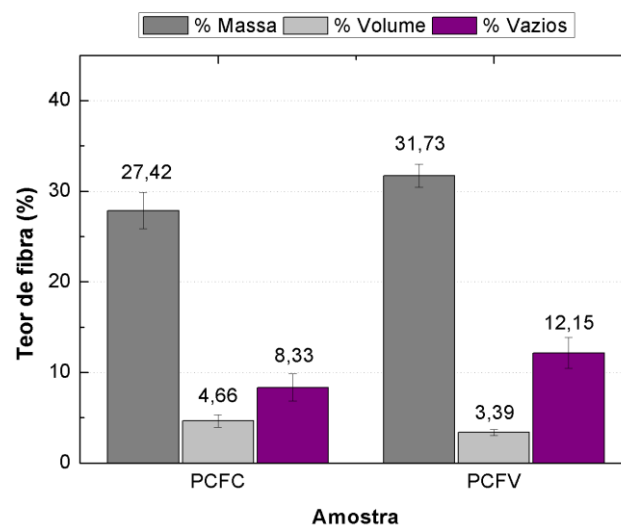
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das metodologias apresentadas na seção anterior, têm-se os resultados obtidos nesse trabalho, que estão descritos e detalhados em cada tópico a seguir.

### 4.1 Medição do Teor de Fibras

Os resultados das medições individuais do teor de fibra (fração mássica, volumétrica e de vazios) por meio da digestão ácida são apresentados no APÊNDICE A. A Figura 25, mostra os valores médios dos teores de fibra obtidos para cada tipo de amostra de compósito. Observa-se que a fração mássica das fibras de PCFV é ligeiramente superior aos valores das de PCFC, pois, de fato, durante os seus processos de produção, alcançar uma reprodutividade exíqua é um desafio, normalmente, elas são produzidas dentro de uma faixa de tolerância.

Figura 25 - Resultados da medição do teor de fibras.



Fonte: o autor.

Os materiais compósitos apresentam materiais de diferentes densidades, os de matriz polimérica podem conter fibra virgem ou reciclada, curta ou não, com distintas granulometrias, distribuídas em diferentes formas, que impacta em seu volume final. A presença de vazios indica a retenção de ar e vapores oriundos do processamento, que nos materiais compósitos pode resultar em densidades menores em relação aos componentes individuais (GIOVEDI *et al.*, 2004).

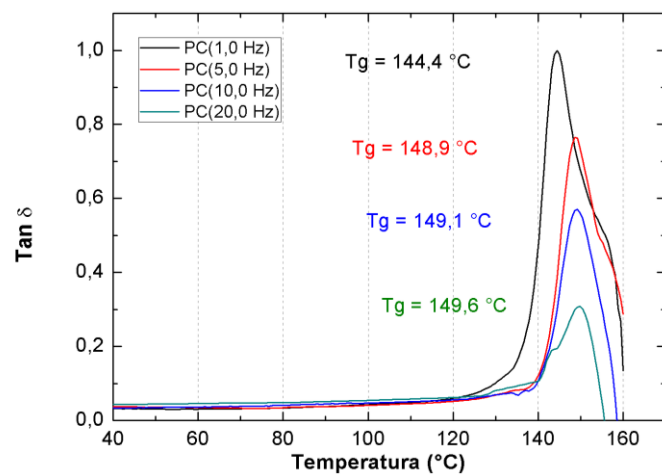
Os resultados obtidos indicam que, apesar das fibras de vidro possuírem maior teor de vazios, elas estão melhor distribuídas na matriz polimérica de policarbonato. Ou seja, ela possui melhor distribuição de comprimentos de fibra na matriz, que resulta em um arranjo de menor volume percentual (mais compacta), mesmo contendo maior massa relativa.

## 4.2 Análise Dinâmico-Mecânica

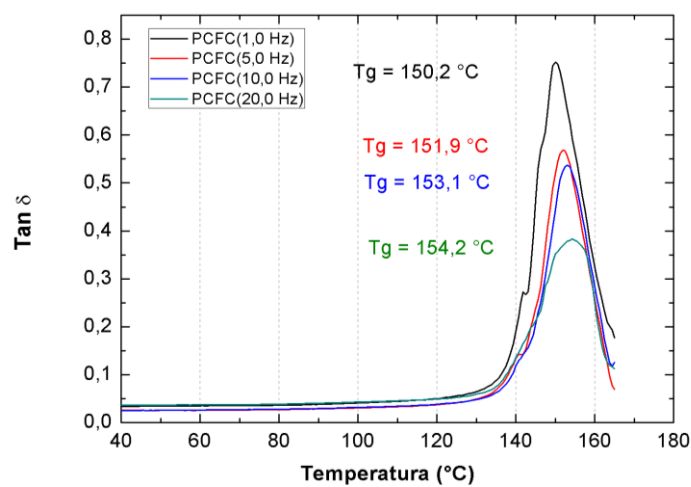
Foi realizado a Análise Dinâmico Mecânica de forma a avaliar as alterações nas temperaturas de transição vítrea, nas frequências de carga de 1, 5, 10 e 20 Hz, como também, a cinética de degradação em função da temperatura para a condição não-irradiada.

Na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) o material passa de um estado vítreo (rígido) para um estado elástico (elastomérico ou borrachoso). As Figuras 26 (a), (b) e (c) mostram as temperaturas de transição vítrea para as amostras de PC, PCFC e PCFV, a 1, 5, 10 e 20 Hz respectivamente. Observa-se que houve um deslocamento da  $T_g$  com aumento da frequência.

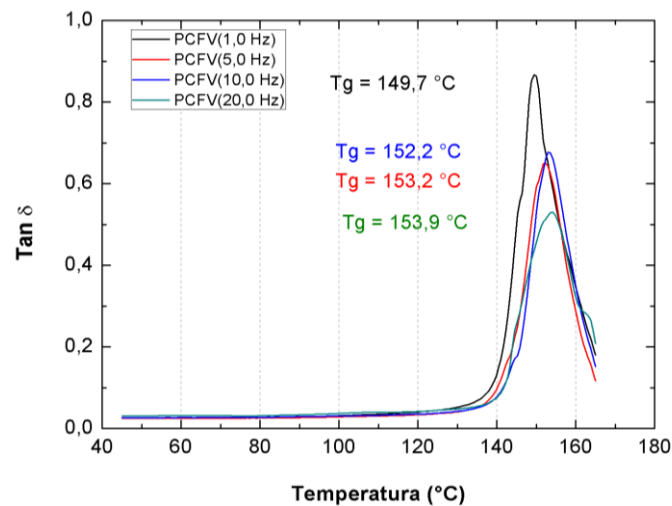
Figura 26 - Curvas de amortecimento para os materiais compósitos a 1, 5, 10 e 20 Hz.



(a)



(b)



(c)

Fonte: o autor.

O método de  $\tan \delta$  (curva de amortecimento) utilizado é um dos mais indicados para mensurar a temperatura de transição vítrea. Isso, devido as incertezas existentes nos cálculos a partir do módulo de armazenamento e de perda, que utilizam a tangente do ponto de inflexão da curva para estimar a  $T_g$ . De acordo com Li (2000), relata-se a  $T_g$  através da temperatura do pico  $\tan \delta$ .

A baixa contribuição das fibras nos valores de  $T_g$  é devido a temperatura de transição vítrea de um material compósito possui uma influência predominantemente da matriz polimérica. A influência dos reforços de fibra na  $T_g$  é muito pequena.

Geralmente, o aumento da frequência ocasiona um aumento na  $T_g$  dos materiais, no entanto, a alta frequência pode ocasionar a denominada transição vítrea dinâmica (LORANDI *et al.*, 2016).

**“Transição vítrea dinâmica:** a alta frequência ocasiona *Stress Mecânico*, torna o polímero rígido, porque os rearranjos não podem seguir a frequência aplicada. Se a carga é aplicada mais lentamente, a baixas frequências, o material torna-se macio na mesma temperatura (LORANDI *et al.*, 2016, p.4)”.

A Tabela 8, mostra os resultados das temperaturas de transição vítrea para o PC, PCFC e PCFV, obtidos no DMA nas diferentes frequências. Observa-se que o PC apresentou uma variação de 5,2 °C entre os valores de  $T_g$ , ou seja, de 144,4 °C para 149,6 °C. Já as amostras de PCFC e PCFV, houve uma variação de 4,0 e 4,2 °C, respectivamente.

Tabela 8 - Temperaturas de transição vítrea, T<sub>g</sub>, dos compósitos.

| Frequencia (Hz) | PC       | PCFC     | PVFCV    |
|-----------------|----------|----------|----------|
| 1               | 144,4 °C | 150,2 °C | 149,7 °C |
| 5               | 148,9 °C | 151,9 °C | 152,2 °C |
| 10              | 149,1 °C | 153,1 °C | 153,2 °C |
| 20              | 149,6 °C | 154,2 °C | 153,9 °C |

Fonte: o autor.

A partir dos valores de T<sub>g</sub> obtidos, foi possível determinar a energia de ativação de relaxamento de transição vítrea ( $\Delta H$ ). A energia de ativação de relaxamento nos fornece uma estimativa do tempo de vida útil e da mobilidade interna das fibras na matriz quando o material é submetido a degradação. Essa energia é proporcional ao declive (ou coeficiente angular) do gráfico: logaritmo natural da frequência versus o inverso da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) na escala absoluta (K), para os valores de cada amostra.

Foram utilizados os valores dos picos de  $\tan \delta$  das amostras de PC, PCFC e PCFV para construir a curva e, a partir do declive da linha de regressão dos mínimos quadrados foi determinada a energia de ativação, conforme a Equação 46.

$$\Delta H = -R \cdot \frac{d(\ln(f))}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)} \text{ em } kJ.mol^{-1} \quad (46)$$

A Tabela 9 mostra os valores obtidos necessários para construção da curva: logaritmo natural da frequência versus o inverso da temperatura de transição vítrea para as amostras de PC, PCFC e PCFV.

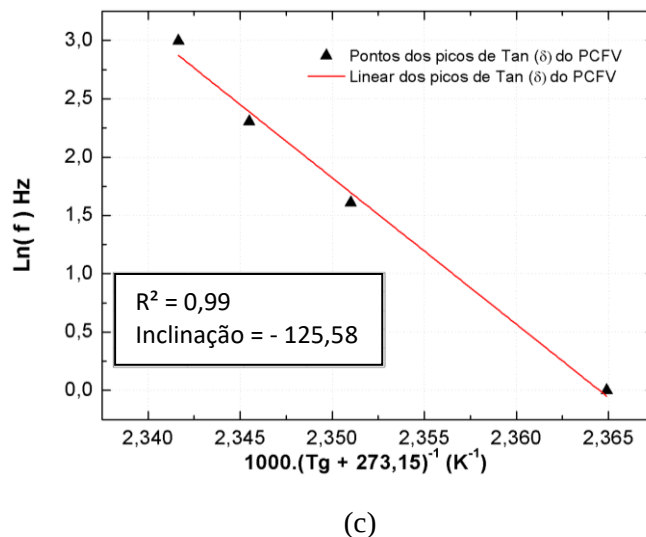
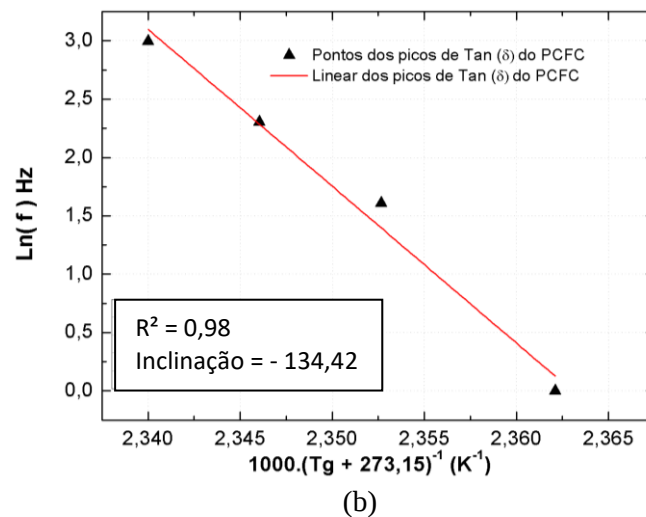
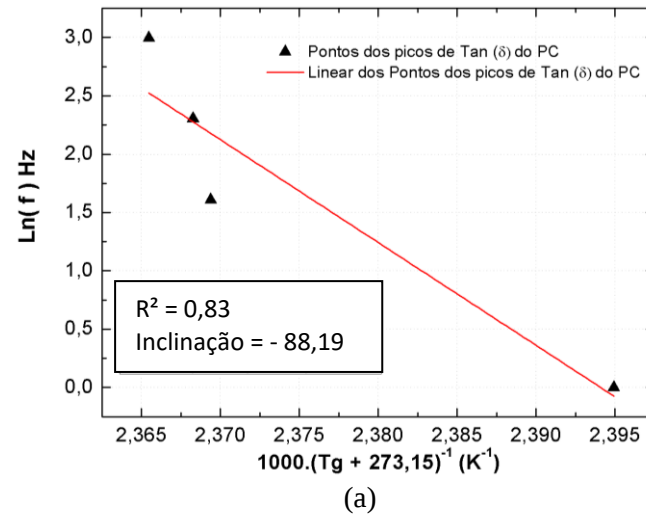
Tabela 9 - Valores obtidos para construção da curva  $\ln(f)$  vs  $1000.T_g^{-1}$  (K).

| Amostra | Frequência ( f ) | Ln ( f ) | T <sub>g</sub> | $1000.(T_g + 273,15)^{-1}$ |
|---------|------------------|----------|----------------|----------------------------|
| PC      | 1                | 0        | 144,4          | 2,3992                     |
|         | 5                | 1,609438 | 148,9          | 2,3693                     |
|         | 10               | 2,302585 | 149,1          | 2,3682                     |
|         | 20               | 2,995732 | 149,6          | 2,3654                     |
| PCFC    | 1                | 0        | 150,2          | 2,3621                     |
|         | 5                | 1,609438 | 151,9          | 2,3526                     |
|         | 10               | 2,302585 | 153,1          | 2,3460                     |
|         |                  | 2,995732 | 153,9          | 2,3400                     |
| PCFV    | 1                | 0        | 149,7          | 2,3649                     |
|         | 5                | 1,609438 | 152,2          | 2,3510                     |
|         | 10               | 2,302585 | 153,2          | 2,3454                     |
|         | 20               | 2,995732 | 153,9          | 2,3416                     |

Fonte: o autor.

As curvas mostradas nas Figuras 27 (a), (b) e (c), foram construídas a partir dos valores apresentados na tabela acima (Tabela 8). Elas foram importantes para estimar a energia de ativação do relaxamento de transição vítrea para das amostras de PC, PCFC e PCFV, respectivamente.

Figura 27 - Curva  $\ln(f)$  vs  $1000.T_g^{-1}$  (K) para os materiais compósitos.



Fonte: o autor.

A Tabela 10, mostra os resultados referentes a energia de ativação do relaxamento de transição vítrea para das amostras de PC, PCFC e PCFV, obtidos pela inclinação das curvas  $\ln(f)$  vs  $1000.T_g^{-1}$  (K) para as diferentes frequências, a partir do DMA. Houve a ocorrência de coeficientes de correlação aceitáveis ( $R^2$ ) (Tabela 9), embora dispersões (Tabela 8) para os diferentes materiais avaliados.

Tabela 10 - Resultados de energia de ativação de relaxamento ( $\Delta H$ ) na  $T_g$ .

| <b>Amostra</b> | <b>Inclinação (a)</b> | <b><math>R^2</math></b> | <b><math>\Delta H</math> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b> |
|----------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>PC</b>      | -88,199               | 0,832                   | 733,21                                             |
| <b>PCFC</b>    | -134,42               | 0,978                   | 1117,56                                            |
| <b>PCFV</b>    | -125,58               | 0,990                   | 1044,15                                            |

Fonte: o autor.

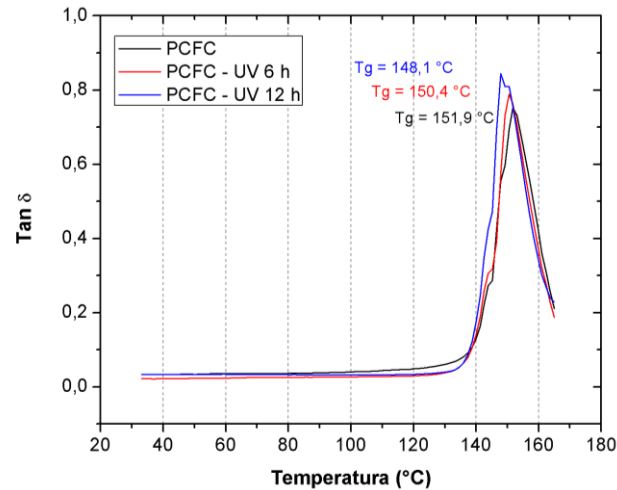
A energia de relaxamento é uma propriedade dos materiais poliméricos que, quando tensionados, a uma tensão constante, resulta em um decréscimo da tensão interna com o tempo, devido ao fluxo viscoso na estrutura interna, onde ocorre o deslocamento interno das cadeias entre si. Além do mais, essa energia também está associada ao tempo de vida útil do material (ROMANZINI, 2012; DE FARIA *et al.*, 2017) (Equação 47).

$$\uparrow \Delta H \Rightarrow \downarrow \text{mobilidade das fibras na matriz polimérica} \Rightarrow \uparrow \text{Tempo de vida útil do material} \quad (47)$$

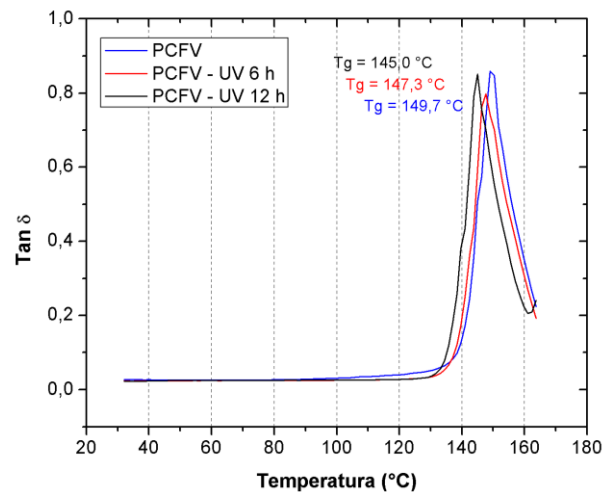
Observa-se, a partir dos resultados obtidos, que o polycarbonato reforçado com fibra de carbono e fibra de vidro apresentam elevação na energia de ativação, conseqüentemente, estes materiais compósitos apresentam maior tempo de vida útil, quando comparado ao polycarbonato puro e, o PCFC ligeiramente superior ao PCFV.

As Figuras 28 (a) e (b) mostram as temperaturas de transição vítrea para as amostras de PCFC e PCFV, não irradiadas e irradiadas durante 6 e 12 horas, respectivamente. Observa-se que houve uma diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) com aumento do tempo de radiação.

Figura 28 - Curva de amortecimento para os materiais compósitos com 0, 6, 12 h de radiação.



(a)



(b)

Fonte: o autor.

A diminuição da Tg nos materiais após a exposição ao UV pode estar relacionada ao fenômeno de degradação radiolítica de cisão (quebra) na cadeia da matriz polimérica. Pois as fibras, ficam envolvidas e protegidas pela matriz das intempéries ambientais.

Observa-se que o PCFC apresentou uma variação para os valores de Tg, de 151,9 °C para 150,4 °C, ao longo de 6 horas e, de 151,9 °C para 148,1 °C, ao longo de 12 horas de radiação. Já nas amostra de PCFV, houve uma variaçãode 149,7 °C para 147,3 °C, ao longo de 6 horas e, de 149,7 °C para 145,0 °C, ao longo de 12 horas de radiação. Ou seja, o efeito da radiação na Tg é muito pequena, que representa uma diminuição muito sutil, inferior a 3,2 %.

Como há redução da Tg com o aumento do tempo de exposição ao UV, esse deslocamento indica a diminuição da energia de ativação e, consequentemente, da vida útil destes materiais nas condições estudadas. No entanto, o efeito da radiação não provoca grandes deslocamentos, constata-se que todas as reduções da Tg foram inferiores a 3,2 %, que indica a proteção da matriz pelas fibras. As caracterizações por espectroscopia no infravermelho e das

propriedades viscosimétricas serão necessárias para determinar o grau de degradação radiolítica e a proteção das fibras à matriz polimérica de policarbonato.

### 4.3 Propriedades Térmicas

As curvas térmicas obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para os corpos de prova de PC, PCFC e PCFV estão mostrados nas Figuras 29, 30 e 31, respectivamente, onde são observadas as temperaturas de transição vítrea.

Figura 29 - Curva DSC para o PC.

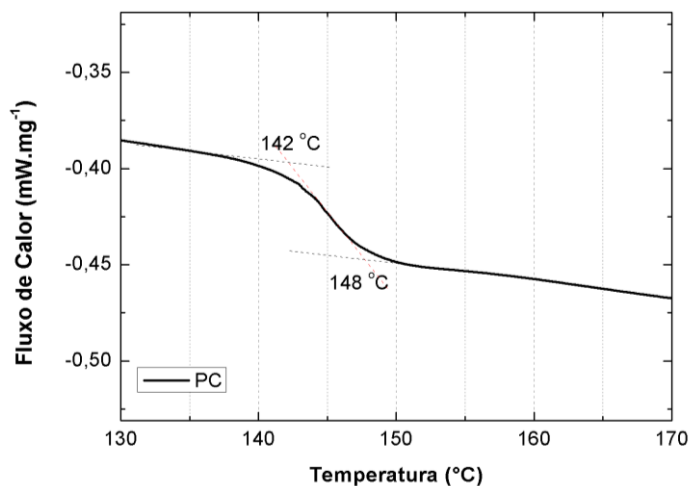


Figura 30 - Curva DSC para o PCFC.

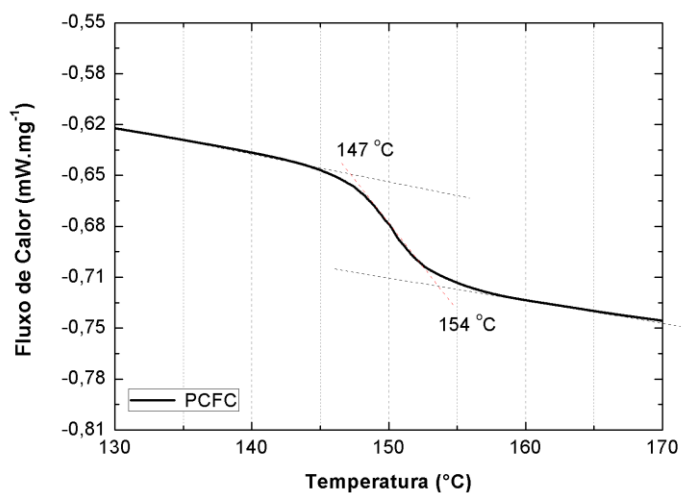
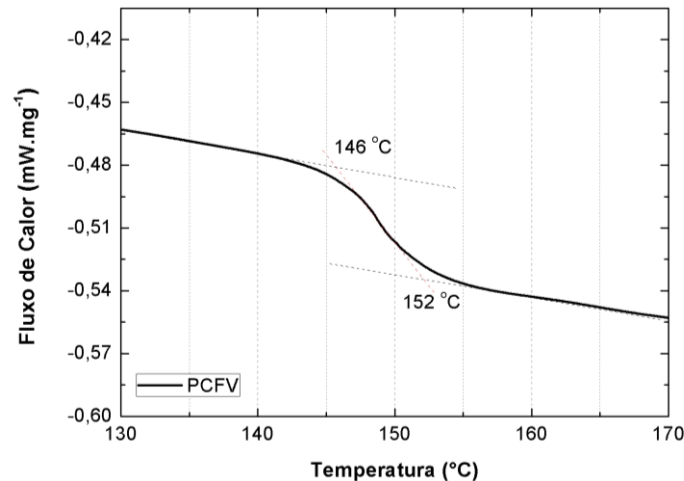


Figura 31 - Curva DSC para o PCFV.



Fonte: o autor.

Utilizou-se o método das tangentes para determinar as faixas de temperatura de transição vítrea das amostras e, a temperatura,  $T_g$ , foi obtida a partir do o valor central de ponto de inflexão de cada curva avaliada. A Tabela 11, mostra as faixas de temperaturas e o valores da  $T_g$  obtidos por DSC e pela curva  $\tan \delta$  para cada uma das amostras. Observa-se, além da similiariedade dos resultados, que a presença de fibras ocasionou um pequeno aumento da  $T_g$  nos compósitos.

Tabela 11 - Medição da  $T_g$  por DSC.

| Corpo de Prova | Faixa de Transição Vítrea    | $T_g$                         | $\tan \delta$ (1 Hz)     |
|----------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| PC             | 142 – 148 $^{\circ}\text{C}$ | $\sim 145$ $^{\circ}\text{C}$ | 144,4 $^{\circ}\text{C}$ |
| PCFC           | 147 – 154 $^{\circ}\text{C}$ | $\sim 150$ $^{\circ}\text{C}$ | 150,2 $^{\circ}\text{C}$ |
| PCFV           | 146 – 152 $^{\circ}\text{C}$ | $\sim 149$ $^{\circ}\text{C}$ | 149,7 $^{\circ}\text{C}$ |

Fonte: o autor.

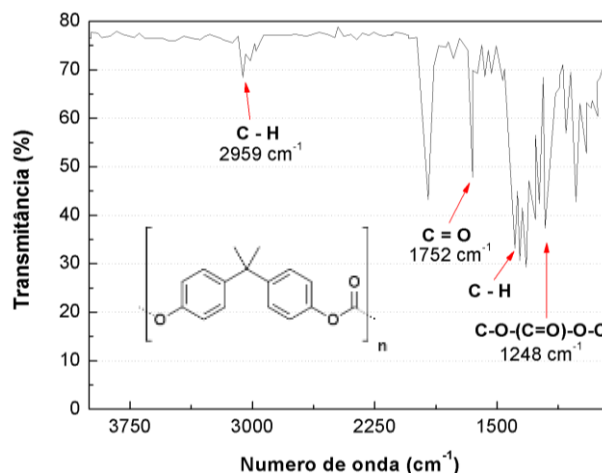
Portanto, a adição de fibras ao PC acarretam um deslocamento da  $T_g$  de 145  $^{\circ}\text{C}$  do PC, para 149  $^{\circ}\text{C}$  com a adição fibra de vidro e, para 150  $^{\circ}\text{C}$  com adição de fibra de carbono.

#### 4.4 Espectroscopia no Infravermelho

Durante a realização da análise dinâmico-mecânica, as amostras de PC, PCFC e PCFV foram submetidas até uma temperatura de aproximadamente 160  $^{\circ}\text{C}$ . Como as cargas cíclicas (de 3,0 N) e o aumento de temperatura pode ocasionar a degradação polimérica (cisão ou reticulação da cadeia), utilizou-se a espectroscopia no infravermelho não somente para caracterizar a matriz polimérica de PC, como também, para mensurar as possíveis alterações nas estruturas e, quantificar a degradação térmica ocasionada.

Observa-se na Figura 32, o espectro da amostra de PC não aquecida, ou seja, sem a realização do ensaio dinâmico-mecânico.

Figura 32 - Espectro no infravermelho para o PC antes da análise DMA.



Fonte: o autor.

Na Tabela 12, estão apresentados as bandas características e modos vibracionais dos principais grupos presentes no policarbonato.

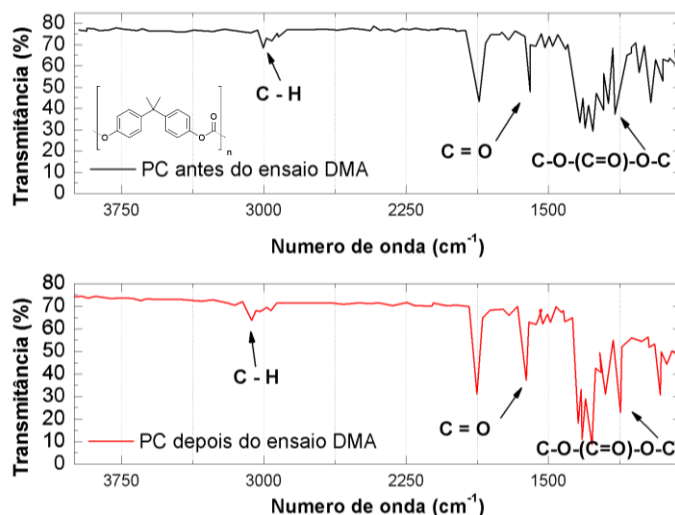
Tabela 12 - Picos característicos e modos vibracionais do PC.

| Frequência (cm <sup>-1</sup> ) | Banda Característica | Modo Vibracional        |
|--------------------------------|----------------------|-------------------------|
| 3050                           | C-H                  | Alongamento Simétrico   |
| 1750                           | C=O                  | Alongamento             |
| 1390                           | C-H                  | Flexão Simétrica        |
| 1240                           | C-O-(C=O)-O-C        | Alongamento Assimétrico |
| 670                            | C=C                  | Flexão Fora do Plano    |

Fonte: KUCKERTT *et al.*, 2009.

Observa-se na Figura 33, o espectro da amostra de PC submetida ao ensaio DMA (aquecimento até 160 °C). Observa-se uma homogeneidade das curvas apresentadas. Contudo, percebe-se que o percentual de transmitância diminui, significativamente, isso se deve, possivelmente ao aumento da opacidade da matriz de policarbonato ou a algum efeito de espalhamento ocasionado por degradação da matriz do compósito. Não há variações significativas na composição química (bandas características) que reflitam diferenciações específicas dos grupos funcionais, em virtude do aumento de temperatura. Porém, observa-se um aumento na intensidade dos picos. Esse aumento pode estar associado ao aumento da quantidade de carbonilas que são formadas durante o processo de cisão molecular, ocasionada pela degradação devida as cargas cíclicas e ao aumento de temperatura.

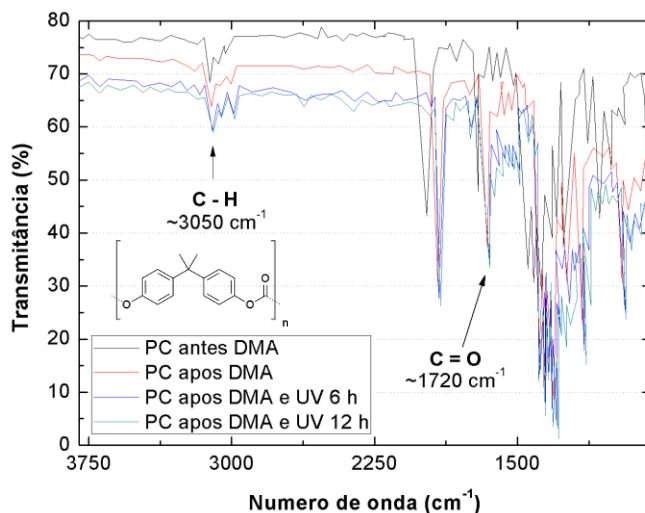
Figura 33 - Espectro no infravermelho para o PC antes e após DMA.



Fonte: o autor.

A Figura 34, mostra os resultados da espectroscopia FTIR-MIR para as amostras antes e após DMA não irradiadas e submetidas a irradiação ultravioleta (UV) durante 6 e 12 horas, respectivamente. Observa-se que houve mudança visível na banda referente ao pico da carbonila, antes e após DMA. Quanto ao efeito da radiação UV, houve pouca alteração dos espectros infravermelho das amostras submetidas a 6 e 12 horas de irradiação.

Figura 34 - Espectros no infravermelho antes e após a exposição a radiação UV.



Fonte: o autor.

O índice de carbonila (IC) foi determinado a partir das intensidades dos picos das bandas do grupo carbonila a ( $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ) e ao pico referente à flexão fora do plano da ligação C-H da banda de anel aromático ( $744\text{-}796\text{ cm}^{-1}$ ). A Tabela 13, mostra o índice de carbonila do PC presentes em cada amostra. Observa-se que houve um aumento do número de carbonilas, com o índice de 1,051 antes do DMA, passou para 1,429 após DMA sem UV, evidenciando a degradação do polímero, com um aumento de 35,96 % no índice de carbonila. Para as amostras

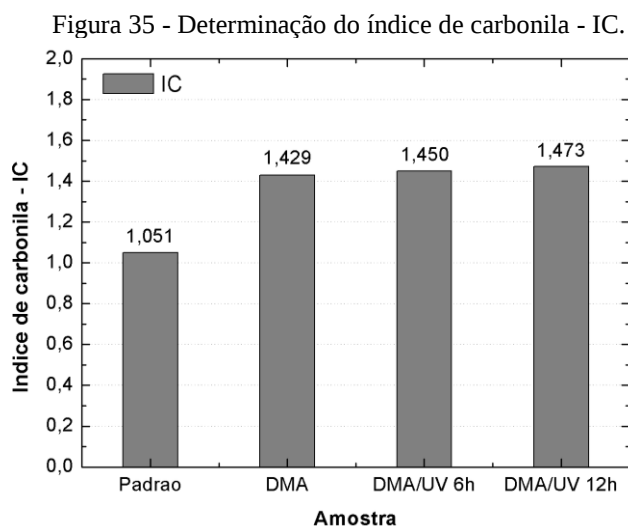
irradiadas, observa-se o efeito da radiação UV: antes do DMA não irradiado com índice de carbonila de 1,051 passou para 1,450 com 6 horas de radiação e, para 1,473 com 12 horas de radiação. Isso representa um aumento de 37,96 % e 40,15 % do índice de carbonila, respectivamente.

Tabela 13 - Determinação do índice de carbonila, IC, da matriz de policarbonato.

| Mensuração        | I (1775 cm <sup>-1</sup> ) | I (769 cm <sup>-1</sup> ) | IC    |
|-------------------|----------------------------|---------------------------|-------|
| Antes do DMA      | 0,41                       | 0,39                      | 1,051 |
| DMA sem UV        | 0,30                       | 0,21                      | 1,429 |
| DMA/UV (6 horas)  | 0,29                       | 0,20                      | 1,450 |
| DMA/UV (12 horas) | 0,28                       | 0,19                      | 1,473 |

Fonte: o autor.

A Figura 35, mostra a variação do índice de carbonila antes e após DMA não irradiadas e submetidas a irradiação ultravioleta (UV) durante 6 e 12 horas, respectivamente. Observa-se que houve alteração significativa após a realização do DMA. Quanto ao efeito da radiação UV, houve um aumento da degradação, no entanto, esta é menos influente que a realização do DMA nas amostras.



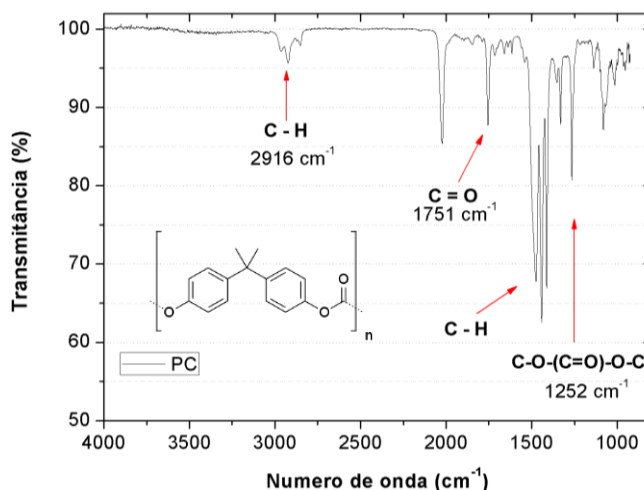
Fonte: o autor.

Como as fibras presentes nos compósitos não foram dissolvidas no ácido sulfúrico concentrado, não foi possível realizar essa análise de espectroscopia no infravermelho com pastilhas de KBr por transmissão direta para os compósitos. Uma alternativa encontrada, foi obter os espectros FTIR por ATR (*Attenuated Total Reflectance*), muito utilizada para amostras poliméricas sólidas, pois não há dissolução dos corpos de prova.

A Figura 36 mostra o espectro FTIR obtido por ATR da amostra de policarbonato, observa-se que o espectro formado é semelhante ao obtido por transmissão direta em pastilha de KBr, porém com menores ruídos espectrais na faixa entre 1200-900 cm<sup>-1</sup>. Como o pico formado próximo a 2000 cm<sup>-1</sup> não pertence a fibra de carbono e a fibra de vidro, estima-se que

ele pode ser devido a algum aditivo estabilizante, ou impureza, oriundo do processo de fabricação, cuja concentração não é conhecida ou fornecida pelo fabricante e não foi detectado no banco de dados do FTIR para nenhum dos materiais estudados.

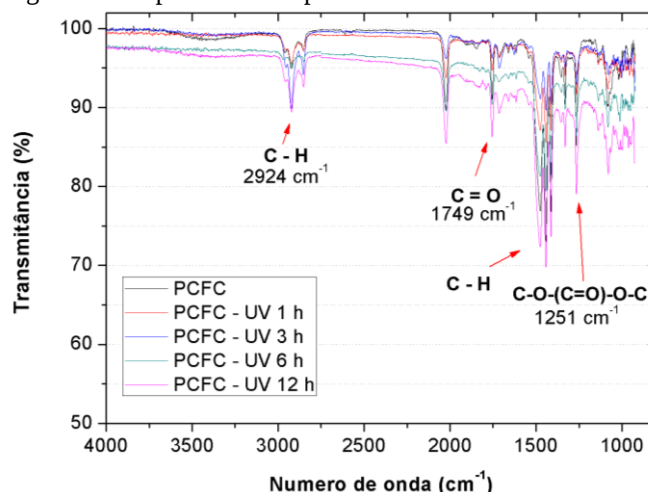
Figura 36 - Espectro FTIR por ATR do policarbonato - PC.



Fonte: o autor.

A Figura 37 mostra o espectro FTIR obtido por ATR para os compósitos de PCFC após exposição ao UV por até 12 horas. Observa-se que esta metodologia não foi capaz de identificar os picos das fibras pertencentes ao material compósito. O espectro formado também é semelhante ao obtido para identificação da matriz polimérica por transmissão direta em pastilha de KBr, ou seja, revela somente os picos característicos do policarbonato.

Figura 37 - Espectros FTIR por ATR das amostras irradiadas.

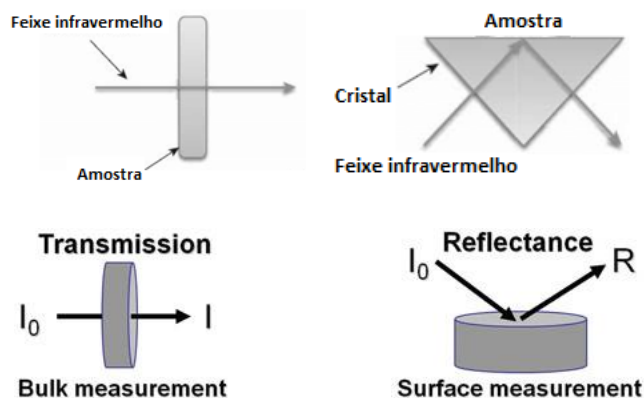


Fonte: o autor.

Portanto, a técnica de análise FTIR por ATR não é indicada para avaliar as fibras que estão na matriz polimérica dos compósitos estudados. Isso, possivelmente, devido as fibras estarem situadas predominantemente no interior da matriz polimérica e, a análise de reflectância

por ATR ser uma técnica que atua na superfície da amostra. A figura 38 apresenta a interação do feixe infravermelho incidente por transmissão direta, onde a matriz deve estar diluída sobre uma superfície da pastilha de KBr e, também, ao analisar pelo método de reflectância, que apesar de utilizar amostras em estado sólido, caracteriza a superfície da amostra sem atingir os seus componentes internos, nesse caso, as fibras dos compósitos avaliados.

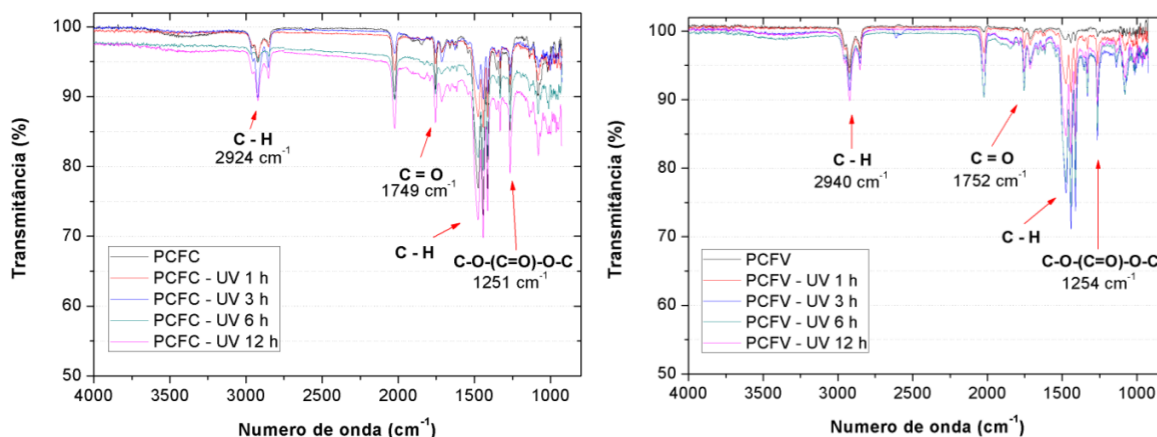
Figura 38 - Caracterização FTIR por Transmissão Direta e por ATR.



Fonte: BUCOWSKI& MONTI, 2007.

Observa-se na Figura 39 os espectros no infravermelho por ATR dos compósitos de PCFC e PCFV após a exposição até 12 horas de radiação ultravioleta. Ambos os materiais compósitos apresentaram as mesmas bandas vibracionais da matriz de policarbonato, no entanto, as amostras de PCFC apresentaram maior deslocamento da linha de base dos espectros e maior redução percentual de transmitância. Isso evidencia uma maior degradação superficial da matriz nos compósitos de PCFC pela radiação UV. Os espectros de PCFV, ao contrário, não forneceu grandes deslocamentos, evidenciando uma maior proteção radiolítica da fibra de vidro a matriz polimérica.

Figura 39 - Espectros FTIR por ATR dos compósitos irradiados.



Fonte: o autor.

#### 4.5 Propriedades Viscosimétricas

A partir da variação da massa molar, foi possível mensurar o grau de degradação sofrida pela matriz polimérica das amostras de PC, PCFC e PCFV quando sujeitas ao ensaio DMA (até 160 °C). A Tabela 14, mostras os tempos de efluxo do solvente utilizado, o clorofórmio. O resultado do tempo de efluxo médio do solvente foi de 53,62 segundos, que será utilizado para o cálculo da massa molar média -  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) das soluções poliméricas de PC, PCFC e PCFV.

Tabela 14 - Tempos de efluxo do solvente, clorofórmio.

| <b>Tempo 1 (s)</b> | <b>Tempo 2 (s)</b> | <b>Tempo 3 (s)</b> | <b>Tempo 4 (s)</b> | <b>Tempo 5 (s)</b> |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 53,40              | 53,34              | 53,98              | 53,72              | 53,66              |

Fonte: o autor.

Os tempos de efluxo das soluções poliméricas em clorofórmio de PC, PVFC e PCFV, das amostras antes e após o ensaio DMA estão descritos na Tabela 15.

Tabela 15 - Tempos de efluxo das soluções poliméricas antes e após DMA.

| <b>Antes</b> |             |             | <b>Após</b> |             |             |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>PC</b>    | <b>PCFC</b> | <b>PCFV</b> | <b>PC</b>   | <b>PCFC</b> | <b>PCFV</b> |
| 291,53       | 251,88      | 279,47      | 251,98      | 245,13      | 230,17      |
| 291,65       | 251,64      | 271,85      | 251,87      | 245,67      | 230,21      |
| 291,44       | 251,83      | 271,93      | 251,91      | 245,94      | 230,09      |
| 291,89       | 251,94      | 271,99      | 251,93      | 245,99      | 230,41      |
| 291,51       | 251,97      | 271,74      | 251,41      | 245,99      | 230,92      |

Fonte: o autor.

A partir das equações viscosimétricos, utilizando a equação de Mark-Houwink, com o auxílio do Microsoft Excel® (Apendice C), determinou-se a massa molar viscosimétrica média, das amostras antes e após a realização do ensaio DMA, conforme mostra a Tabela 16.

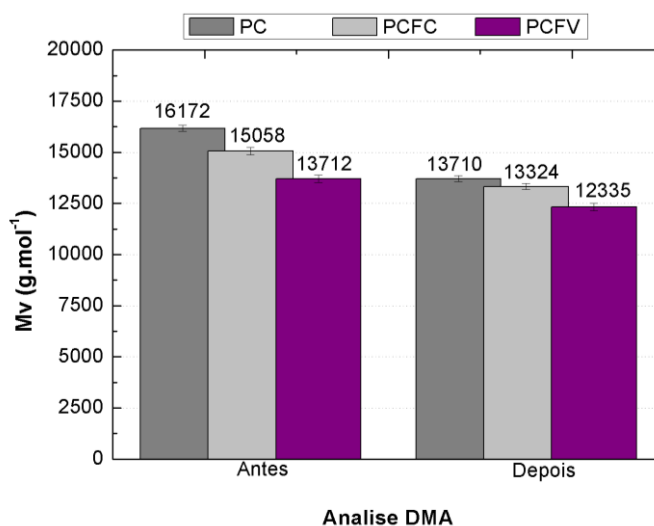
Tabela 16 - Massa molar viscosimétrica média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

| <b>Antes</b> |             |             | <b>Após</b> |             |             |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>PC</b>    | <b>PCFC</b> | <b>PCFV</b> | <b>PC</b>   | <b>PCFC</b> | <b>PCFV</b> |
| 16172,91     | 15058,77    | 13712,56    | 13710,53    | 13324,83    | 12335,91    |

Fonte: o autor.

A Figura 40, mostra os resultados da massa molar viscosimétrica média  $M_v$ . A diminuição dos valores de massa molar sugerem que houve degradação, cisão da matriz polimérica de policarbonato, quando essas amostras foram sujeitas ao ensaio DMA (até 160°C).

Figura 40 - Massa molar viscosimétrica média - Mv.



Fonte: o autor.

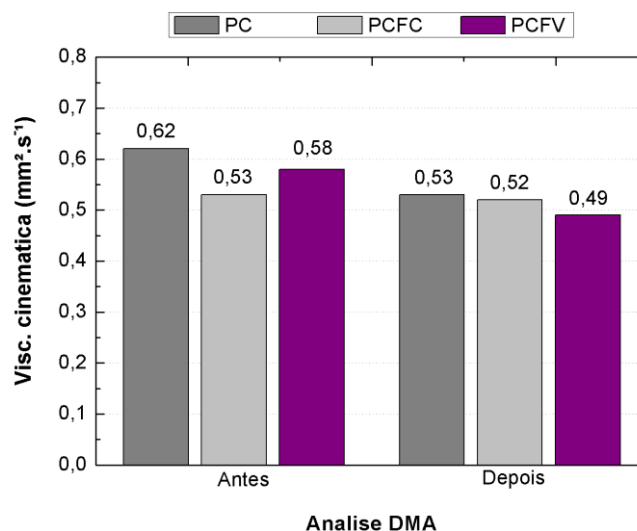
O índice de degradação polimérica (ID ou  $\alpha$ ) representa o número de cisões ocorridas na cadeia polimérica por molécula. Mesmo submetidos a temperaturas elevadas, os materiais PC, PCFC e PCFV apresentaram baixa degradação, de: 0,180; 0,13 e 0,112, respectivamente. O número de cisões por molécula (ID) diminuiu de 0,180 do PC (referência) para 0,130 no PC reforçado com fibra de carbono, significando um decréscimo de aproximadamente 27,78 % do índice de degradação da matriz. Como também, diminuiu de 0,180 do PC (referência) para 0,112 no PC reforçado com fibra de vidro, significando um decréscimo de aproximadamente 37,78 % do índice de degradação da matriz de polycarbonato. Portanto, ambas as fibras, de carbono e de vidro, contribuíram significativamente para redução da degradação da matriz de polycarbonato.

A viscosidade cinemática é um parâmetro que avalia a facilidade de processamento do material em processos industriais, pois uma vez que para convecção de diferentes artefatos, uma menor viscosidade em solução acarreta em menores custos energéticos para bombeamento, termoformagem, injeção e extrusão, devido a maior tendência a fluir e maior facilidade de moldagem. Observa-se na Tabela 17 e na Figura 41, que o aquecimento promoveu uma pequena queda na viscosidade cinemática das soluções poliméricas dos compósitos de PC. Isso evidencia que a cisão molecular, ocasionada após análise DMA, que acarretou em uma sutil diminuição da viscosidade dos compósitos quando em solução. Ou seja, a degradação térmica ocasiona quebras permanentes na cadeia (cisão) polimérica, isso facilita o processamento, porém pode comprometer outras propriedades desejáveis, como as mecânicas.

Tabela 17 - Viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ ).

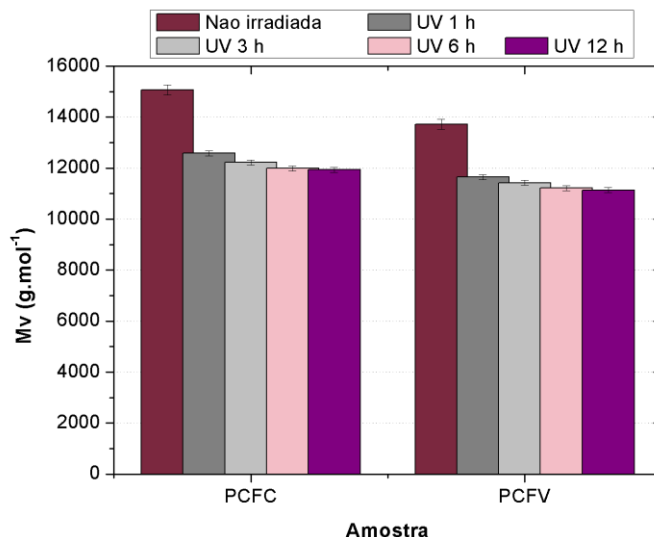
| Antes |      |      | Após |      |      |
|-------|------|------|------|------|------|
| PC    | PCFC | PCFV | PC   | PCFC | PCFV |
| 0,62  | 0,53 | 0,58 | 0,53 | 0,52 | 0,49 |

Fonte: o autor.

Figura 41 - Viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Fonte: o autor.

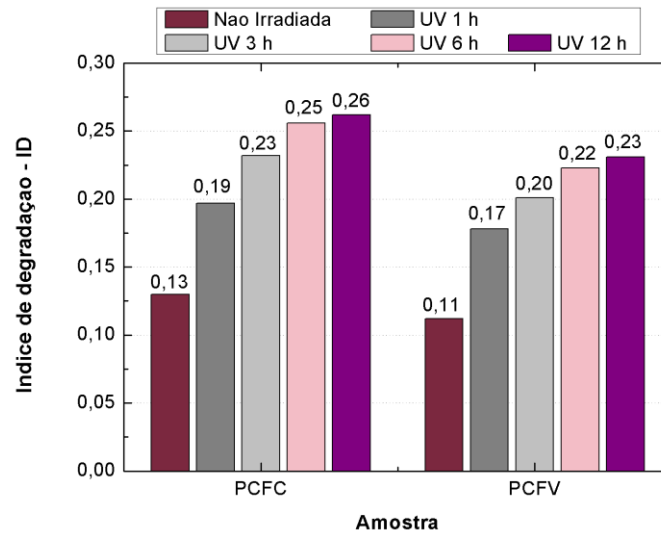
A Figura 42, mostramos os resultados da massa molar viscosimétrica média para as amostras não irradiadas e submetidas ao DMA e irradiação ultravioleta - UV ao longo de 1, 3, 6 e 12 horas, respectivamente. Como dito anteriormente, a redução da massa molar por exposição à radiação, está associada ao fenômeno de cisão polimérica, enquanto que, um aumento de massa molar está associado ao de reticulação. Logo, a partir destes resultados, pode-se afirmar que existe a predominância dos efeitos de cisão (quebra) na estrutura das cadeias da matriz de polycarbonato quando estão expostas à radiação ultravioleta.

Figura 42 - Massa molar viscosimétrica média -  $M_v$ .

Fonte: o autor.

A Figura 43, mostramos os resultados do índice de degradação para as amostras submetidas à radiação ultravioleta - UV ao longo de 1, 3, 6 e 12 horas, respectivamente. Observa-se que o compósito de polycarbonato com fibra de carbono apresenta um maior índice de degradação quando comparado aos que contém fibra de vidro. Isso evidencia que a fibra de vidro protege mais a matriz polimérica dos efeitos degradativos da radiação ultravioleta.

Figura 43 - Determinação do índice de degradação - ID.



Fonte: o autor.

Portanto, as análises viscosimétricas foram fundamentais para afirmar a existencia dos fenômenos de cisão da matriz após exposição ao UV, como também, para embasar os princípios de proteção radiolítica das fibras. Nesse caso, sendo a fibra de vidro a que apresenta maior proteção radiolítica da matriz de PC, quando comparada a fibra de carbono. Esses resultados, sustentam as afirmações inferidas anteriormente, na análise de tempo de vida pela energia de ativação e, pela maior proteção da fibra de vidro pelos espectros no infravermelho.

#### 4.6 Propriedades Mecânicas

A medição das propriedades mecânicas por meio de um ensaio tração foi realizada devido a necessidade de avaliar possíveis alterações ocasionadas em sua resistência mecânica. Uma vez que, quando aplicados como elemento estrutural em linhas de transmissão, esses compósitos estarão sujeitos a intempéries ambientais, que pode ocasionar uma redução em sua resistência e, também, a cargas eventuais, como o aumento da velocidade dos ventos, fenômenos atmosféricos e pouso de aves.

A Tabela 18 mostra todos os resultados das propriedades mecânicas obtidos através do ensaio mecânico de tração para os corpos de prova antes de serem submetidos ao ensaio DMA a temperatura ambiente.

Tabela 18 - Propriedades mecânicas dos corpos de prova antes do ensaio DMA.

| Amostra         |            | Força (N) | Tensão (MPa) | Deformação (mm/mm) | Módulo (MPa) |
|-----------------|------------|-----------|--------------|--------------------|--------------|
| PC<br>(Antes)   | 1          | 1858      | 46,45        | 7,001              | 663,4        |
|                 | 2          | 1734      | 43,35        | 9,829              | 441,0        |
|                 | 3          | 1611      | 40,28        | 8,884              | 453,4        |
|                 | média      | 1734      | 43,36        | 8,571              | 519,3        |
|                 | Desv. Pad. | 123,5     | 3,085        | 1,440              | 124,9        |
| PCFC<br>(Antes) | 1          | 2793      | 69,82        | 4,345              | 1607         |
|                 | 2          | 2698      | 67,45        | 4,959              | 1360         |
|                 | 3          | 3025      | 75,63        | 3,366              | 2247         |
|                 | média      | 2839      | 70,97        | 4,223              | 1737         |
|                 | Desv. Pad. | 168,2     | 4,209        | 0,803              | 457,6        |
| PCFV<br>(Antes) | 1          | 2052      | 51,30        | 5,679              | 903,3        |
|                 | 2          | 2160      | 54,00        | 5,204              | 1038         |
|                 | 3          | 2347      | 58,68        | 4,246              | 1382         |
|                 | média      | 2186      | 54,66        | 5,043              | 1107         |
|                 | Desv. Pad. | 149,3     | 3,734        | 0,730              | 246,8        |

Fonte: o autor.

A Tabela 19 mostra todos os resultados das propriedades mecânicas obtidos através do ensaio mecânico de tração para os corpos de prova que foram submetidos ao DMA.

Tabela 19 - Propriedades mecânicas das amostras após análise DMA.

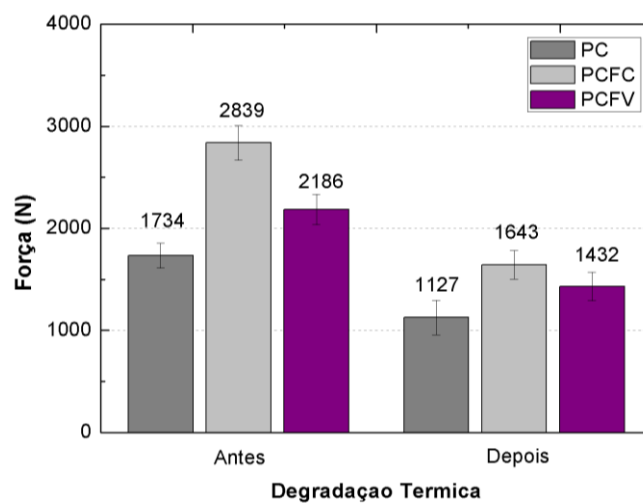
| Amostra          |            | Força (N) | Tensão (MPa) | Deformação (mm/mm) | Módulo (MPa) |
|------------------|------------|-----------|--------------|--------------------|--------------|
| PC<br>(Depois)   | 1          | 958       | 23,95        | 7,241              | 330,8        |
|                  | 2          | 1126      | 28,15        | 6,452              | 436,3        |
|                  | 3          | 1297      | 32,43        | 8,281              | 391,6        |
|                  | média      | 1127      | 28,18        | 7,325              | 386,2        |
|                  | Desv. Pad. | 169,5     | 4,240        | 0,917              | 53,00        |
| PCFC<br>(Depois) | 1          | 1689      | 42,23        | 3,029              | 1394         |
|                  | 2          | 1485      | 37,13        | 2,342              | 1585         |
|                  | 3          | 1754      | 43,85        | 2,839              | 1544         |
|                  | média      | 1643      | 41,07        | 2,737              | 1508         |
|                  | Desv. Pad. | 140,4     | 3,507        | 3,547              | 100,7        |
| PCFV<br>(Depois) | 1          | 1287      | 32,18        | 3,703              | 869,0        |
|                  | 2          | 1440      | 36,00        | 2,793              | 1289         |
|                  | 3          | 1569      | 39,23        | 6,184              | 634,4        |
|                  | média      | 1432      | 35,80        | 4,227              | 930,8        |
|                  | Desv. Pad. | 141,2     | 3,529        | 1,755              | 331,6        |

Fonte: o autor.

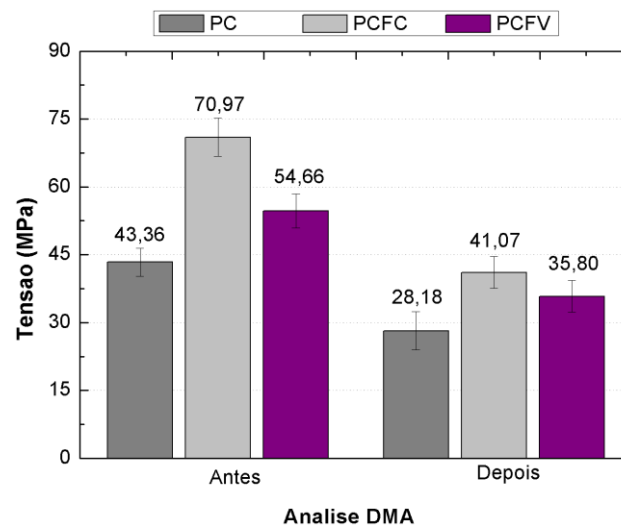
A Figura 44 (a) e (b) mostra a variação dos valores referentes à força e à tensão máxima na ruptura (MPa), respectivamente. A tensão fornece a real resistência mecânica dos compósitos, pois atua normalizando (corrigindo) as forças pelas possíveis variações na espessura dos compósitos. Observa-se que os compósitos de PC reforçados com fibra, tanto o

PCFC quanto o PCFV, apresentaram resistências superiores ao PC e, uma redução quando aquecidas a 160 °C. Isso se deve, possivelmente, a quebra (cisão) de algumas estruturas na cadeia polimérica após sofrer o processo de aquecimento e cargas cíclicas (3,0 N). Os valores de resistência à tração na ruptura variaram de 43,36 MPa no policarbonato não aquecido até 28,18 MPa no material aquecido, mostrando uma redução de 35 % do valor original. O PCFC apresentou uma redução de 70,97 MPa, quando não aquecido, até 41,07 MPa no material aquecido, mostrando uma redução de 42,13 % do valor original. O PCFV apresentou uma redução de 54,66 MPa, quando não aquecido, até 35,80 MPa no material aquecido, mostrando uma redução de 35,42 % do valor original.

Figura 44 - Tensão máxima na ruptura (MPa) dos compósitos antes e após DMA.



(a)



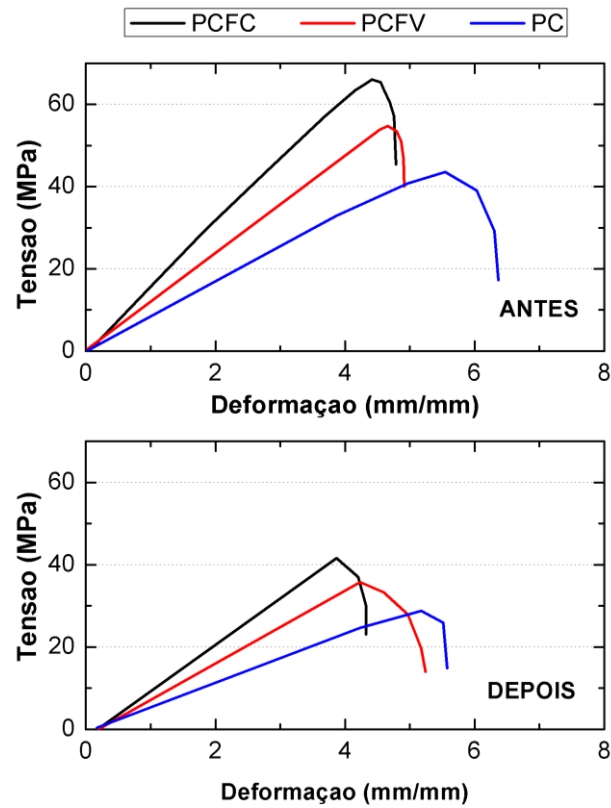
(b)

Fonte: o autor.

A Figura 45 mostra o gráfico tensão-deformação dos três corpos de prova antes e depois da análise DMA, verificou-se a partir dos valores de tensão que o ensaio DMA fragilizou os

materiais compósitos, devido a redução na tensão máxima, porém não houve variação significativa em sua deformação quando atinge a tensão máxima.

Figura 45 - Curva tensão-deformação antes e após o ensaio DMA.

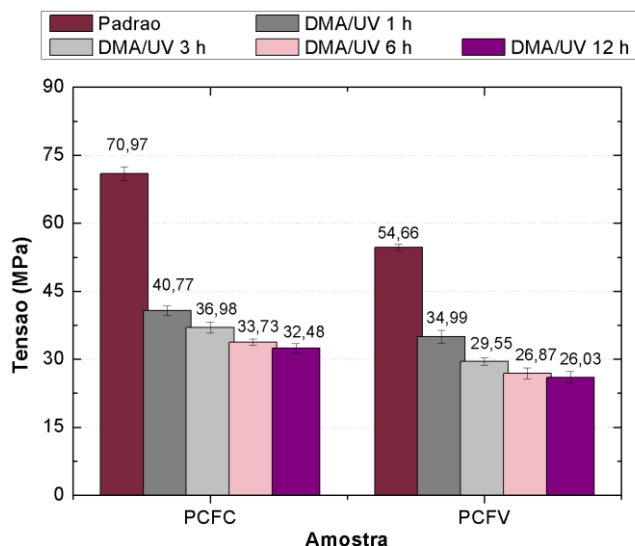


Fonte: o autor.

Todas as propriedades mecânicas mensuradas mostram-se promissoras quanto a aplicação desses materiais compósitos em elementos estruturais de cabos de transmissão de energia elétrica. As propriedades indicaram alta resistência de tração na ruptura e, que o PC, PCFC e PCFV apresentam uma tendência à ocorrência de fratura frágil (Apêndice D) com o aumento da temperatura.

As amostras que não foram submetidas ao processo de aquecimento pelo ensaio DMA e não irradiadas por ultravioleta foram denominadas de Padrão. As Figuras 46 mostram as propriedades mecânicas de tensão das amostras não irradiadas (padrão) e irradiadas por radiação ultravioleta ao longo de 1, 3, 6 e 12 horas, respectivamente.

Figura 46 – Propriedades mecânicas ao longo de 12 horas de exposição a radiação.



Fonte: o autor.

Os resultados remetem as mesmas características dos resultados obtidos anteriormente, sem irradiar, com variação pouco relevante. Isso evidencia que o tempo de exposição a radiação ultravioleta foi capaz, somente, de realizar uma degradação superficial dos materiais compósitos, conforme foi observado nas análises no infravermelho e das propriedades viscosimétricas. Contudo, esse tempo de exposição não foi grande o suficiente para ocasionar mudanças relevantes em suas propriedades mecânicas.

#### 4.7 Planejamento Fatorial

Com o objetivo de avaliar a influência dos fatores, aumento de temperatura e adição do reforço no policarbonato, na variação das propriedades mecânicas de tensão, foram realizados experimentos, conforme um Planejamento Fatorial Completo  $2^2$ . A execução dos ensaios ocorreu de forma aleatória, conforme o Apêndice E. O fator aumento de temperatura está associada a execução da análise dinâmico mecânica, que além de fornecer cargas cíclicas (3,0 N) sobre a amostra, aquece o corpo de prova a temperatura de aproximadamente 160 °C que resulta em degradação térmica (cisão da cadeia polimérica com formação de radicais livres).

- Elemento de reforço: Fibra de Carbono.

A Tabela 20 mostra os fatores e níveis adotados no planejamento fatorial completo  $2^2$  para fibra de carbono atuando como elemento de reforço na matriz de policarbonato.

Tabela 20 - Fatores e níveis do planejamento fatorial completo  $2^2$ .

| Fator                      | Nível |       |
|----------------------------|-------|-------|
|                            | ( - ) | ( + ) |
| DMA (até 160 °C)           | antes | após  |
| Fibra de carbono na matriz | sem   | com   |

Fonte: o autor.

A Tabela 21 mostra a matriz do planejamento e respostas dos experimentos.

Tabela 21 - Matriz do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para fibra de carbono.

| Ensaio | 1 | 2 | 12 | Tensão (MPa) |       |       | Média (MPa) | Desvio padrão (MPa) |
|--------|---|---|----|--------------|-------|-------|-------------|---------------------|
| 1      | - | - | +  | 46,45        | 43,35 | 40,28 | 43,36       | 3,085               |
| 2      | + | - | -  | 23,95        | 28,15 | 32,43 | 28,18       | 4,240               |
| 3      | - | + | -  | 69,82        | 67,45 | 75,63 | 70,97       | 4,209               |
| 4      | + | + | +  | 42,23        | 37,13 | 43,85 | 41,07       | 3,507               |

Fonte: o autor.

Na Tabela 22 verifica-se que os fatores principais e de interação são estatisticamente significativos (valor zero ausente do intervalo de confiança).

Ressalta-se que são estatisticamente significativas as variáveis cujo intervalo de confiança (definido pelo limite inferior e limite superior) não inclui o ponto zero dentro do intervalo.

Tabela 22 - Estimativa dos efeitos significativos (t-Student, 95 % de confiança) para fibra de carbono.

| Termos                 | Efeitos | Erro padrão | Limite inferior | Limite superior |
|------------------------|---------|-------------|-----------------|-----------------|
| Média                  | 45,893  | 1,095       |                 |                 |
| 1. Ensaio DMA          | -67,62  | 2,189       | -73,697         | -61,543         |
| 2. Fibra de carbono    | 160,75  | 2,189       | 54,673          | 66,827          |
| 12. Interação de 1 e 2 | -22,07  | 2,189       | -28,147         | -15,993         |

Fonte: o autor.

A partir da tabela dos efeitos principais calculados (Tabela 23) obtêm-se fazer algumas observações:

- A análise DMA acarreta em média uma queda de 33,81 MPa na tensão dos compósitos de policarbonato;
- A adição da fibra de carbono, acarreta em média um aumento de 30,38 MPa na tensão das matrizes de policarbonato;
- A interação de ambos os fatores (aumento na temperatura e adição de fibra de carbono), acarreta em média uma queda de 11,035 MPa na tensão dos compósitos de policarbonato. Isso evidencia que o aumento de temperatura, que ocasiona cisão molecular, seja superior aos efeitos da presença da fibra, que ocasiona aumento de tensão.

Tabela 23 - Efeitos principais e de interação dos fatores.

|                                      |                 |
|--------------------------------------|-----------------|
| <b>Média Global</b>                  | 45,893 ± 1,095  |
| <b>Efeitos principais</b>            |                 |
| 1. (Temperatura/DMA)                 | -33,81 ± 2,189  |
| 2. (Fibra de carbono)                | 30,38 ± 2,189   |
| <b>Efeitos de interação</b>          |                 |
| 12. (Temperatura e Fibra de carbono) | -11,035 ± 2,189 |

Fonte: o autor.

No algoritmo usado para calcular os efeitos, os verdadeiros valores dos níveis dos fatores foram substituídos por +1 ou -1 (codificação das variáveis originais). Com a codificação, cada efeito passa a corresponder sempre à variação de duas unidades do fator correspondente

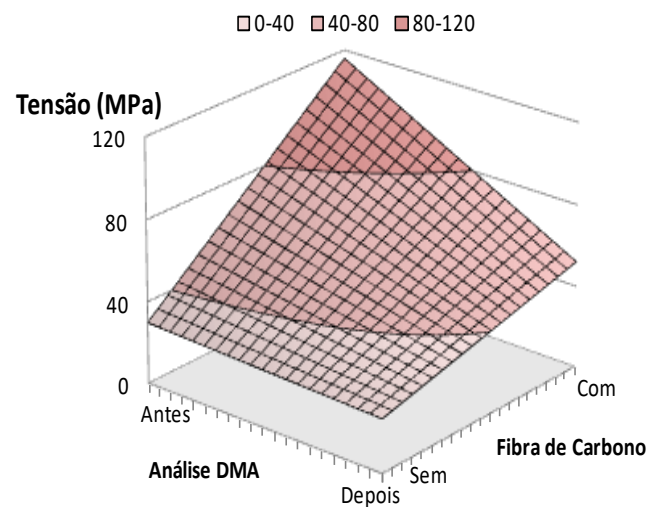
(já que o nível do fator varia de -1 para +1). O modelo estatístico usado para descrever as respostas de um planejamento fatorial  $2^2$  é formulado em termos de  $x_1$  e  $x_2$ . O termo  $x_1$  é referente ao primeiro fator codificado; o termo  $x_2$  é referente ao segundo fator codificado;  $x_1x_2$  corresponde ao termo de interação dos fatores. Sempre  $x_1$  e  $x_2$  variam de -1 a +1 conforme os níveis preestabelecidos (BARROS *et al.*, 2010).

O modelo estatístico que descreve o comportamento da variável resposta (tensão) em termos dos fatores  $x_1$  (temperatura) e  $x_2$  (presença de fibra) codificados é fornecido pela Equação (48).

$$\hat{Y} = -16,905x_1 + 15,19x_2 - 50,5175x_1x_2 + 45,893 \quad (48)$$

A Figura 47 representa o comportamento da variável resposta em função dos fatores principais e de interação, descrito no modelo estatístico previamente construído. Os fatores adotados (temperatura/DMA e adição da fibra) atribuem a variável resposta (propriedade mecânica de tensão) seu valor máximo um pouco abaixo dos 120 MPa, em média.

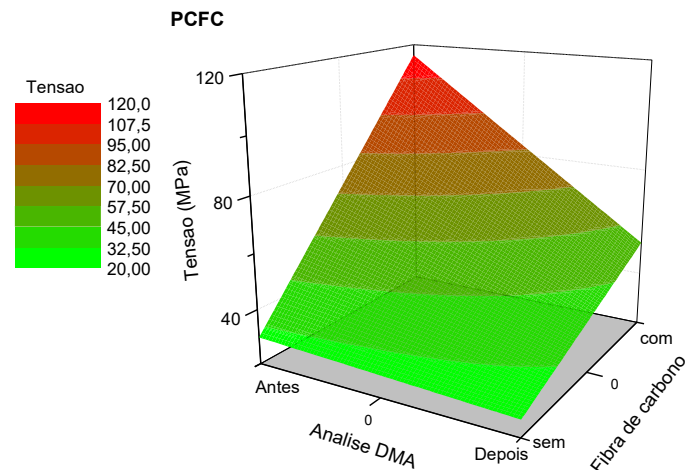
Figura 47 - Influência da temperatura e da presença da fibra de carbono na resistência da matriz de policarbonato.



Fonte: o autor.

Para uma melhor visualização das variações de tensões presentes no modelo estatístico construído em função dos fatores (temperatura e presença de fibra) (Figura 47), foi alterado o gráfico gerado, do tipo grade, para um em mapa de cores ao longo das curvas de nível, como mostra a figura 48.

Figura 48 - Influência da temperatura e da presença da fibra de carbono na resistência da matriz de policarbonato.



Fonte: o autor.

- Elemento de reforço: Fibra de Vidro.

A Tabela 24 mostra os fatores e níveis adotados no planejamento fatorial  $2^2$  completo para fibra de vidro atuando como elemento de reforço na matriz de policarbonato.

Tabela 24 - Fatores e níveis do planejamento fatorial completo  $2^2$ .

| Fator                    | Nível |       |
|--------------------------|-------|-------|
|                          | ( - ) | ( + ) |
| DMA (até 160 °C)         | antes | após  |
| Fibra de vidro na matriz | sem   | com   |

Fonte: o autor.

A Tabela 25 mostra a matriz do planejamento e respostas dos experimentos.

Tabela 25 - Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  para fibra de vidro.

| Ensaio | 1 | 2 | 12 | Tensão (MPa) |       |       | Média (MPa) | Desvio padrão (MPa) |
|--------|---|---|----|--------------|-------|-------|-------------|---------------------|
| 1      | - | - | +  | 46,45        | 43,35 | 40,28 | 43,36       | 3,085               |
| 2      | + | - | -  | 23,95        | 28,15 | 32,43 | 28,18       | 4,240               |
| 3      | - | + | -  | 51,30        | 54,00 | 58,68 | 54,66       | 3,734               |
| 4      | + | + | +  | 32,18        | 36,00 | 39,23 | 35,80       | 3,529               |

Fonte: o autor.

Na Tabela 26 verifica-se que os fatores principais são estatisticamente significativos (valor zero ausente do intervalo de confiança), porém os fatores de interação não são. Logo, os fatores de interação não forneceram contribuição para modelagem estatística dos experimentos fatoriais.

Tabela 26 - Estimativa dos efeitos significativos (t-Student, 95 % de confiança) para fibra de vidro.

| Termos                 | Efeitos | Erro padrão | Limite inferior | Limite superior |
|------------------------|---------|-------------|-----------------|-----------------|
| Média                  | 40,500  | 1,060       |                 |                 |
| 1. Ensaio DMA          | -51,06  | 2,119       | -56,943         | -45,177         |
| 2. Fibra de carbono    | 28,39   | 2,119       | 22,507          | 34,273          |
| 12. Interação de 1 e 2 | -5,51   | 2,119       | -11,393         | 0,373           |

Fonte: o autor.

A partir da tabela dos efeitos principais calculados (Tabela 27) obtêm-se fazer algumas observações:

- A análise DMA acarreta em média uma queda de 25,53 MPa na tensão dos compósitos de polycarbonato;
- A adição da fibra de vidro, acarreta em média um aumento de 14,20 MPa na tensão das matrizes de polycarbonato;
- A interação de ambos os fatores (aumento na temperatura/DMA e adição de fibra de vidro, não contribuíram significativamente em média, para queda ou aumento na tensão dos compósitos de polycarbonato. Isso pode ser devido ao aumento de temperatura, que ocasiona cisão da matriz polimérica, ser anulada pela preseça das fibras, que produz um aumento na tensão.

Tabela 27 - Efeitos principais e de interação dos fatores.

|                                    |                |
|------------------------------------|----------------|
| <b>Média Global</b>                | 40,500 ± 1,060 |
| <b>Efeitos principais</b>          |                |
| 1. (Temperatura/DMA)               | -25,53 ± 2,119 |
| 2. (Fibra de vidro)                | 14,20 ± 2,119  |
| <b>Efeitos de interação</b>        |                |
| 12. (Temperatura e Fibra de vidro) | Não há         |

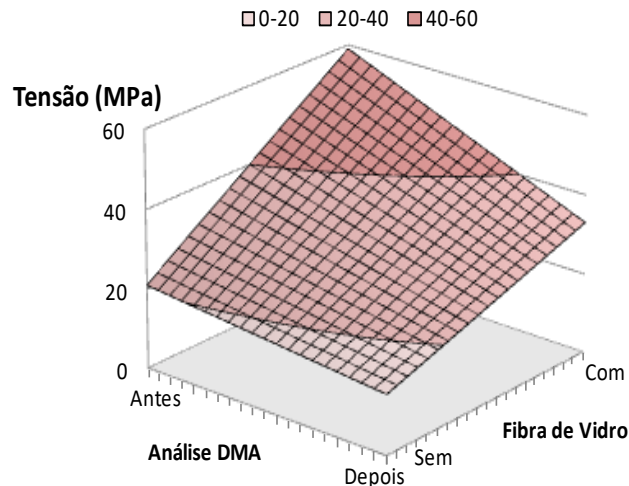
Fonte: o autor.

O modelo estatístico que descreve o comportamento da variável resposta (tensão) em termos dos fatores  $x_1$  (temperatura) e  $x_2$  (presença de fibra) codificados é fornecido pela Equação (49).

$$\hat{Y} = -12,765x_1 + 7,100x_2 + 40,500 \quad (49)$$

A Figura 49 representa o comportamento da variável resposta em função dos fatores principais e de interação, descrito no modelo estatístico previamente construído. Os fatores adotados (temperatura/DMA e adição da fibra) atribuem a variável resposta (propriedade mecânica de tensão) seu valor máximo um pouco abaixo dos 60 MPa, em média.

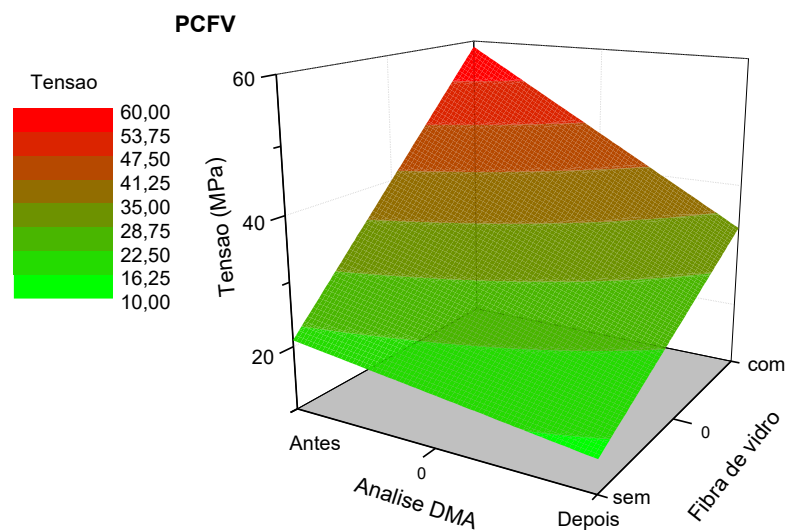
Figura 49 - Influência da temperatura e da presença da fibra de vidro na resistência da matriz de policarbonato.



Fonte: o autor.

Para uma melhor visualização das variações de tensões presentes no modelo estatístico construído em função dos fatores (temperatura e presença de fibra) (Figura 49), foi alterado o gráfico gerado, do tipo grade, para um em mapa de cores ao longo das curvas de nível, como mostra a Figura 50.

Figura 50 - Influência da temperatura e da presença da fibra de vidro na resistência da matriz de policarbonato.



Fonte: o autor.

Em resumo, observa-se a partir dos modelos construídos, que os efeitos das fibras na matriz de policarbonato são relevantes: da fibra de carbono (tensão máxima próxima de 120 MPa, em média) e da fibra de vidro (tensão máxima próxima de 60 MPa, em média), a 95 % de confiança, nos intervalos estudados. Isso confirma, estatisticamente, todos os resultados anteriormente obtidos: que as fibras de carbono e de vidro adicionam boas propriedades viscosimétricas e mecânicas ao policarbonato, e são promissoras na aplicação como elemento estrutural como núcleo em cabos de linha de transmissão de energia elétrica.

Como a radiação ultravioleta ocasionou pequenas alterações nas propriedades mecânicas de tensão, não foi possível avaliar sua influência individualmente. Pois os valores resultaram em um p-valor superior a 5, que significa que não são estatisticamente significativos (valor zero presente do intervalo de confiança).

## 5 CONCLUSÃO

O coeficiente de energia de ativação e correlação com a frequência foi calculada utilizando o módulo de amortecimento ( $\tan \delta$ ). Observou-se que o PCFC possui maior energia de ativação e, portanto, maior tempo de vida útil em campo para aplicação em núcleos de cabos de linhas de transmissão de energia elétrica, seguida pela PCFV. O resultado é interessante pois a aplicação da PCFC não é utilizada comercialmente, ao contrário, do PCFV para este fim.

O índice de carbonila obtidos a partir dos espectros no infravermelho através da relação das intensidades dos picos do grupo carbonila ( $1700-1800\text{ cm}^{-1}$ ) e do pico referente à flexão fora do plano da ligação C-H do anel aromático ( $744-796\text{ cm}^{-1}$ ) indicam que houve um aumento de 35,96 % do número de carbonilas (com o índice de 1,051 a antes da análise, para 1,429 após sua realização). Isso evidencia a ocorrência de degradação da matriz polimérica pela execução do experimento, pois, além deste método aplicar cargas cíclicas nas amostras de 3,0 N, ele forneceu uma rampa de aquecimento até  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A medição das propriedades viscosimétricas das amostras submetidas a radiação por 12 horas em  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  apresentou baixo índice de degradação polimérica. As amostras de PC, PCFC e PCFV apresentaram índices de degradação radiolítica, de 18,00; 13,00 e 11,20 %, respectivamente. Ou seja, o número de cisões por molécula (ID) diminuiu de 0,18 do PC (referência) para 0,13 no PC reforçado com fibra de carbono, significando um decréscimo de aproximadamente 27,78% do índice de degradação da matriz. Como também, diminuiu de 0,18 do PC (referência) para 0,112 no PC reforçado com fibra de vidro, significando um decréscimo de aproximadamente 37,78 % do índice de degradação da matriz de policarbonato. Portanto, observa-se que ambas as fibras, de carbono e de vidro, contribuíram significativamente para redução da degradação da matriz de policarbonato, sendo a fibra de vidro responsável pela maior proteção radiolítica.

A fim de avaliar as alterações de processamento da matriz polimérica devida aos efeitos degradativos ocasionados pela radiação ultravioleta (12 horas de exposição), esforços mecânicos (cargas cíclicas de 3,0 N) e pela temperatura (aquecimento até  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), foi determinada a viscosidade cinemática.

A medição de viscosidade cinemática mostrou que a degradação promoveu uma pequena queda na viscosidade das soluções poliméricas dos compósitos de PC. Portanto, a cisão molecular ocasionada acarretou uma diminuição da viscosidade cinemática dos compósitos quando em solução, o que facilita seu processamento, porém esse método pode afetar outras propriedades relevantes ou desejáveis.

Todas as propriedades mecânicas mensuradas mostraram-se promissoras quanto a aplicação desses materiais compósitos em elementos estruturais de cabos de transmissão de energia elétrica. As propriedades mecânicas indicaram alta resistência de tração na ruptura e, que o PC, PCFC e PCFV apresentam tendência à ocorrência de fratura frágil. Sendo o PCFC o que apresenta maior resistência mecânica, seguido posteriormente pelo PCFV.

Observou-se a partir do planejamento fatorial  $2^2$ , que os efeitos das fibras na matriz de policarbonato foram relevantes (significativos). Sendo a fibra de carbono responsável por um aumento, em média, de 30,38 MPa na resistência à tração na ruptura e, a fibra de vidro responsável por um aumento, em média, de 14,20 MPa na resistência à tração na ruptura. Em relação aos modelos estatísticos construídos, foi observado, que a resistência de tração na ruptura para a fibra de carbono pode apresentar um valor máximo de aproximadamente 120 MPa e, um valor máximo de aproximadamente 60 MPa para a fibra de vidro, a 95 % de confiança, nos intervalos e níveis estudados. Todos esses resultados, confirmam, estatisticamente, os resultados anteriormente obtidos: que as fibras de carbono e de vidro adicionam boas propriedades viscosimétricas e mecânicas a matriz de policarbonato, e que são promissoras na aplicação como elemento estrutural do núcleo em cabos de linha de transmissão de energia elétrica.

Portanto, a fibra de vidro foi responsável por maior proteção radiolítica e, a fibra de carbono por fornecer maior resistência mecânica e tempo de vida útil para aplicação, em campo, como núcleos de cabos de linhas de transmissão de energia elétrica.

## **6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS**

- ✓ Avaliar a região da fratura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais compósitos, para ver a disposição/ordenação das fibras;
- ✓ Determinar o teor de fibras por outros métodos, como a Análise Termogravimétrica - TGA;
- ✓ Construir o gráfico de fluência para avaliar seu comportamento ao longo de 50 anos;
- ✓ Realizar a estimativa do tempo de vida para situações mais rigorosas: cargas, temperaturas e tempos de exposição ao UV mais altos; para ver a possibilidade desses materiais compósitos em outras aplicações específicas.

## REFERÊNCIAS

- ABRAFAS, S. L. Corrosion Behaviour of Aluminium Based Metal Matrix Composites. p.2826-2834, **Journal of Materials Science, Bath**, v.29, n.11, 2007.
- ANEEL. Cálculo da Capacidade Operativa de Longa Duração das Linhas Aéreas de Transmissão. **Nota Técnica**, nº028/2004. 2004.
- AQUINO, T. F.; NIGRI, M. L. ; SANTOS, A. K. Implantação De Limite Dinâmico Na Capacidade De Transporte De Linhas De Distribuição E Seus Ganhos No Indicador De Continuidade (DEC). **Anais XXIII SENDI - Seminário Nacional de Distribuição de Energia Elétrica**. Curitiba. Novembro, 2016.
- ASM. **International Engineered Materials Handbook: Composites**. p.983, 4ª ed. United States of America: ASM, v.1, n.1, 1993.
- ASTHANA, P. T. Thermodegradation Kinetics of a Hybrid Inorganic–organic systems. p.1662-666, **European Polymer Journal, Ferrol**, v.41, n.7, 2008.
- ASTM Standard D 4065-01. Standard Practice for Plastics: Dynamics Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures. West Conshohocken, PA, **American Society for Testing and Materials**, 2004.
- ASTM. **Standard Terminology for Plastics: Dynamic Mechanical Properties**. 2003, ASTM International: West Conshohocken. p.4, **American Society for Testing and Materials**, 2003.
- AZEVEDO, C. R. F.; CESCION, T. Failure Analysis of Aluminum Cable Steel Reinforced (ACSR) Conductor of the Transmission Line Crossing the Parana River. p.645-664, **Engineering Failure Analysis**, v. 9, n. 6, 2002.
- BARROS, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. **Ed. UNICAMP**, 2010.
- BAYLEY, T.; HAAG, F. Fundamentals and Applications to Polymer Science. 2ª ed. Chichester, **John Wiley & Sons**; 1983.
- BOTELHO, E. C. A Review on the Development and Properties of Continuous Fiber/epoxy/aluminum Hybrid Composites for Aircraft Structures. p.247-256, **Materials Research**, São Carlos, v.9, n.3, 2011.

BOWER, D. I. An Introduction to Polymer Physics. Nova York, **Cambridge University Press**, 2002.

BRANDRUP, J.; IMMERGGUT, E. H. **Polymer Handbook**. John Wiley & Sons, New York, 1989.

BUCOWSKI, E. J.; MONTI, J. A. “**FTIR-ATR Spectroscopy for Identification of Illicit Drugs Seized From Clandestine Laboratories**”; 2007. Disponível em: <https://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/1449-FTIR-ATR-Spectroscopy-for-Identification-of-Illicit-Drugs-Seized-From-Clandestine-Laboratories/>>. Acesso em 31 de janeiro de 2019.

CALLISTER, J.; WILLIAN, D. Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma Introdução. **Ed. LTC**, 5ª Ed., Rio de Janeiro, 2002.

CANEVAROLO, J.; SEBASTIÃO, V. Ciência dos Polímeros – Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros. **Ed. Artliber**. 2ª ed. São Paulo, 2006.

CARACOSTAS, G.; MITTELMAN, A.; ROMAN, I. Tensile Properties of Real Unidirectional Kevlar/epoxyComposites. p.63-69, **Composites**, v.21, n.1, 2017.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Dynamic Mechanical Behavior and Relaxations in Polymers and Polymeric Blends. p.255-263, **Química Nova**, v.28, n.2, 2005.

CASTRO, M. A. Efeito da Irradiação de Feixe de Elétrons Sobre as Propriedades Térmicas e Mecânicas do Compósito Polipropileno/Fibra de Vidro. **Dissertação de Mestrado**, Joinville, 2017.

CHAWLA, C. Pultruded Fibre-Reinforced Polyurethane Composites. III. Static Mechanical, Thermal, and Dynamic Mechanical Properties. p.325-39, **Composites Science and Technology**, v.52, n.3, 2003.

CHEN, G. Damage Investigation of the Aged Aluminium Cable Steel Reinforced (ACSR) Conductors in a High-Voltage Transmission Line. p.13-21, **Engineering Failure Analysis**, Hefei, v.19, n.2, 2012.

CLYNE, T. W. The Compressive Strength of Highly aligned Carbon fibre/epoxy Composites Produced by Pultrusion. p.525-533, **Composites Science and Technology**, Cambridge, v.60, n.4, 2013.

- COLLINS, R. An Enhanced Model for Prediction of Young Modulus of Composite and Galvanic Corrosion. p.358, **International-Ann**, Michigan, v.12, n.1, 1988.
- COSTA, J. C. O. **Equipamentos Elétricos e Subestações**. p.1-45, Agência Nacional de Águas-ANA, v.1, n.1, 2011.
- COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. Compósitos Estruturais: Tecnologia e Prática. p.396, São Paulo. **Ed. Artliber**, 2011.
- COSTA, T. H.; FONTANA, J. A.; KOSSAKA, J.; TARASZKIEWICZ, T. Estudo do Comportamento Mecânico de Alguns Termoplásticos. **Dissertação de mestrado**, DEMEC. UFPR. 1998.
- DE PAOLI, M. C; RABELLO, M. Aditivção de Termoplásticos. **Ed. Artliber** 2ªed., São Paulo, 2013.
- FADEL, C. A. G. Comparative Study of the Dynamic Glass Transition Temperature by DMA. p.1002-1006, **Polymer Testing**, v.29, n.1, 1981.
- FARIA, M. C. M.; OLIVEIRA, P. C.; RIBEIRO, B. MARTET, J. M. F.; BOTELHO, E. C. Study of the Influence on Higrothermal Conditioning on Viscoelastic Properties of Thermoplastic Composites. p.77-83, **Polymers**, v.27, n.1, 2017.
- FERNANDES, C. A. O.; GUARONGHI, V. M. **Energia Solar**. p.1-3, Fem-Unicamp, v.1, n.1, 2019.
- FURTADO, R. G. C. Métodos Estatísticos Aplicados ao Cálculo da Ampacidade e Risco Térmico de Linhas Aéreas de Transmissão. **Dissertação de Mestrado - UFJF**. Agosto 2008.
- GAY, D.; HOA, S. V. CompositeMaterials: Design andApplications. p.23-27, 2. **Ed. Boca Raton**, v.2, n.1, 2007.
- GHORBEL, E.; HADRICHE, I.; GIUSEPPE, C.; MASMOUDI, N. Characterization of Thermo-Mechanical and Fracture Behaviors of Thermoplastic Polymers. p.375-398, **Materials**, v.7, n.1, 2014.
- GIBSON, R. F. A Review of Recent Research on Mechanics of Multifunctional Composite Materials and Structures. p.2793-2810, **Composite Structures**, v.92, n.1, 2010.

GIOVEDI, C.; MARINUCCI, G.; ROUSE, P. R.; CLAUDIO, A. L. L. Determinação das Frações Volumétricas de Compósitos de Fibra de Carbono em Matriz Epóxi por Diferentes Metodologias. p.1-11, **Anais CBCIMAT**, Porto Alegre, 2004.

GIRALDI, A. L. F., BARTOLI, J. R., VELASCO, J. I., MEI, L. H. I. Glass Fibre Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Composites: Mechanical and Thermal Properties. p.507-512, **Polymer Testing**, v.24, n.1, 2005.

GOEL, N. K.; KUMAR, V.; DUBEY, K.A.; BRARDWAJ, Y.K.; ARSHNEY, L. Developmnet of Functional Adsorbent From PU Foam Waste Via Radiation Induced Grafting I: Process Parameter Standardization. p.85-91, **Radiation Physics and Chemistry**, v.82, n.1, 2016.

GOLDEN, W. K.; DAVIS, M. R. Creep Behavior of Carbon Fiber/epoxy Matrix Composites. p.217-225, **Materials Science and Engineering**. v.421, n.2, 1969.

GRIGSBY, L. L. Electric Power Generation, Transmission and Distribution. p.789, 3<sup>a</sup> ed. Boca Raton, **CRC Press**, 2012.

GUNYAKOV, V. A.; PARSHIN, A. M.; ZYRYANOV, V. Y.; SHABANOV, V. F. Domain Structures in Nematic Liquid Crystals on a Polycarbonate Surface. p.16303-16320, **Internatinal Journal Molecular Sciences**, v.14, n.1, 2013.

HARADA, J.; WIEBECK, H. Plásticos de Engenharia Tecnologia e Aplicações. **Ed. Artliber**, São Paulo, 2005.

HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. **LTC**. 7. ed. Rio de Janeiro, 2008.

HART, P. H.; NORVAL, M.; REEVE, V. Introduction to the Themed Issue - The Health Benefits of UV Radiation Exposure Through Vitamin D Production or Non-Vitamin D Pathways. p.1-262, **Photochemical & Photobiological Sciences**, v.7, n.1, 2017.

HUNT, A. R. **Fundamentals of Polymer Engineering**. 2<sup>a</sup> ed. New York: Marcel Dekker, 1988.

KARBHARI V, WANG Q. Multifrequency Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Moisture up take in E-glass/vinylester Composites. p.299–304, **Compositites PartB-Eng**, v.5, n.4, 2004.

KHARISOV, B. I.; KARISSOVA, O. V.; MENDEZ, U. O. Radiation Synthesis of Materials and Compounds. p.1-12, **CRC Press**, v.4, n.2, 2013.

KLEREX. “**DELOLUX 04**”. Technical data. Disponível em: <<https://www.klerex.sk/index.php/products/equipment/discharge-lamps/10-delolux-04>>. Acesso em: 30 de janeiro de 2019.

KREVELEN, D. W. V. **Properties of Polymers**. New York: Elsevier, 1990.

KUCKERTT, V. M.; FREIRE, E.; CARVALHO, G. A. Avaliação Das Propriedades De Policarbonato Com Aditivos Anti-Ultravioleta Submetidos A Envelhecimento Acelerado. p.1-10, **Anais 10° CBPol**, 2009.

LEE, H. J. Application of TGA Techniques to Analyze the Compositional and Structural Degradation of PEMFC-MEAs. p.1010-1016, **Polymer Degradation and Stability**, Seoul, v.97, n.6, 2012.

LI, C. New Insights into High-Ortho Phenolic Novolac: Elucidating Dependence Between. p.77-86, **Thermo Chimica Acta**, Hangzhou, v.557, n.1, 2013.

LI, G.; LEE-SULLIVAN, P.; THRING, R. W. Determination of Activation Energy for Glass Transition of an Epoxy Adhesive Using Dynamic Analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.60, n.1, 2000.

LI, X.; HALLETT, S. R.; WISNOM, M. R. A Finite Element Based Model for Progressive Tensile Fibre in Composite Laminates. p.433-439, **Composites Part B:Engineering**, Bristol, v.45, n.1, 2013.

LUIZ, D. M.; MARQUES, U. W.; GOLDENSTEIN, F. H. Dynamic Mechanical and Properties in Principles of Thermal Analysis and Calorimetry for Polymers and Composites. P.J. Haines, Editor. **Royal Society of Chemistry**, Cambridge, 1993.

MA, J. M.; J.M. SALLA, X. R.; CADENATO, A. Comparative Study of the Degradation Kinetics of Three Powder Thermoset Coatings. p.5-23, **Thermo Chimica Acta**, Barcelona, v.25, n.2, 2013.

MAHLIN, D.; WOOD, J.; HAWKINS, N.; MAHEY, J.; ROYALL, P. G. A Novel Powder Sample Holder for the Determination of Glass Transition. p.120-125, **International Journal of Pharmaceutics**, Norwich, v.371, n.1, 2009.

MALLICK, F. E. A. Analysis of a Segmented Polymers Properties. p.189-195, **Thermo Chimica Acta**, Akron, v.212, n.1, 1997.

MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. **Ed. Blucher**, São Paulo, 1991.

MANOHARAN, D. H. Does Illinois Bituminous Coal Manifest Glass Transition: DMA, and FTIR results. p.220-226, **Fuel**, Carbondale, v.103, n.1, 2009.

MATAIX, I. D. An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers. Chichester, **Ed. John Wiley & Sons**; 1999.

MELO, N. S. Comportamento Mecânico do Policarbonato Exposto à Radiação Gama. **Dissertação de Mestrado**, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. Thermal Analysis of Polymers - Fundamentals and Applications. **Ed. John Wiley & Sons**, New Jersey, 2009.

MIRANDA, S.; SCIANI, P. Characterization of the Composites Using Dynamicmechanical and Thermal Probes. p.51-67, **Polymer Eng Science**, v.42, n.1, 1994.

MOURA, E.A.B. Avaliação do Desempenho de Embalagens para Alimentos Quando Submetidos a Tratamento por Irradiação Ionizante. **Tese de Doutorado**, IPEN, São Paulo, 2006.

NAZARE, F. V. B. Sistema de Monitoramento de Temperatura e Corrente para Linhas de Transmissão Usando Tecnologia de Fibras Óticas. **Dissertação de Mestrado**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro 2010.

NETO, F.L.; PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais**. Ed. Edgar Blucher 1ª ed., São Paulo, 2006.

NETZSCH. “**Dynamic Mechanical AnalysisMethod, Technique, Applications**”; DMA242E Artemis. Disponível em:<<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/analise-termica-dinamico-mecanica/dma-242-e-artemis/>> Acesso em 30 de janeiro de 2019.

NIHAT, J. P. Effects of Radiation in Glass Fiber and Carbon Fiber in Polymeric Resins. p.88-92, **Thermo Chimica Acta**, Seoul, v.433, n.3, 2002.

NUNES, L. M. **Cinética de Degradação do Sistema Resina Epóxi/Fibra de Carbono**. TCC. Guaratinguetá, 2013.

OLUWAJOBI, P.; EL-WAHAB, M. Thermal Decomposition Kinetics of Some New Unsaturated Polyesters. p.271-280, **Thermo Chimica Acta**, Assiut, v.256, n.2, 2012.

ORAZIO, J. D.; JARRET, S.; ORTIZ, A. A.; SCOTT, T. UV Radiation and the Skin. p.12222-12248, **International Journal of Molecular Sciences**, v.14, n.1, 2013.

OTA, W. N. Análise de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Vidro Utilizados pela Indústria Automotiva Nacional. **Dissertação de Mestrado**, UFPR, 2004.

PALMA, J. Dynamic Mechanical Analysis of High Performance Reinforced Materials. p.1147-1154, **Journal Therm Analysis Calorimetric**, v.43, n.4, 2007.

PARK, B. D.; KADLA, J. F. Thermal Degradation Kinetics of Resolephenol-formaldehyde Resin/multi-walled Carbon Nanotube/cellulose Nanocomposite. p.107-115, **Thermo Chimica Acta**, Daegu, v.540, n.1, Julho, 2012.

QUAN, K. **Polymers and Dynamic Mechanical Analysis: a Practical Introduction**. Boca Raton, FL, CRC Press; 2009.

RACK, J. P. O. **Setting Polymers and Composities**. 2<sup>a</sup> ed. New York: Marcel Dekker, Inc.; 2010.

RIBEIRO, A. "**Distribuição de Energia Elétrica no Brasil**"; *Brasil Escola*. Disponível em <<https://brasilecola.uol.com.br/geografia/distribuicao-energia-eletrica-no-brasil.htm>>. Acesso em 30 de janeiro de 2019.

ROMANZINI, D. Desenvolvimento e Caracterização Mecânica e Dinâmico-Mecânica de Compósitos Poliméricos Híbridos (Vidro/Ramie) Moldados por Transferência de Resina. **Dissertação de Mestrado**, UFCS, 2012.

SANTOS, A. S. R.; BORGES, M.; VAGULA, W. **Elementos de Transmissão de Energia Elétrica**. p.1-51. Ed. LTC, ETEP, v.1, 2009.

SANTOS, T. F. A.; VASCONCELOS, G. C.; DE SOUZA, W. A.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. Suitability of Carbon Fiber-Reinforced Polymers as Power Cable Cores: Galvanic Corrosion and Thermal Stability Evaluation. p.780-788, **Materials and Design**, v.65, n.1, 2015.

SATER, M. Aspects of Dynamic Mechanical Analysis in Polymeric Composites. *Composites*. p.419-423, **Science and Technology**, v.47, n.4, 2014.

SCHRÖDER, E.; MÜLLER, G.; ARNDT, F. K. **Polymer Characterization**. p.98, New York Hanser, 1989.

SILVA, S. N.; FELISBERTI, M. Comportamento Dinâmico-mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas. p.255-263, **Química Nova**, v.28, n.1, 2004.

SILVA, L.; CANO, J.; LOPEZ, A.; NOGUEIRA, P.; RAMIREZ, C. Determination of the Activation Energies for  $\alpha$  and  $\beta$  Transitions of a System Containing DGEBA and 1,3-BAC. J. p.1463-1467, **Thermal Analysis**, v.41, n.6, 2010.

SPERLING, R. L. Dynamic Mechanical Analysis of Storage Modulus Development in Light-activated Polymer Matrix Composites. p.134-138, **Materials & Design**, v.12, n.3, 2005.

STARK, W.; JAUNICH, M. Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by Thermal Analysis DSC and DMA. p.236-242, **Polymer Testing**, v.30, n.2, 2011.

SULAIMAN, P.; LEE, I. O.; WONG, G. A. Effects on Structural Adhesives: Stress Relaxation, Fracture Toughness, and Dynamic Mechanical Analysis Composites Materials. p.1285-1294, **Journal of Applied Polymer Science**, v.91, n.7, 2012.

TEIXEIRA, M. F. H. B. I. Espectroscopia no Infravermelho Próximo Associada à Modelagem Empírica Multivariada para Previsão da Resistência a Tração do Poli(tereftalato de etileno)-PET Reciclado. **Dissertação de Mestrado**, UFPE, 2013.

VASCONCELOS, G. C. Estudo da Aplicabilidade do Sistema Pultrado de Fenólica/Fibras de Carbono em Cabos Condutores. **Dissertação de Mestrado**, Guaratinguetá, 2014.

VICK. “**Propriedades Policarbonato e Fibra de Carbono**”. Disponível em: <<https://www.vick.com.br/wp-content/uploads/2018/04/Policarbonato-Compacto-Pol.pdf>>. Acesso em 16 de janeiro de 2019.

WAMBUA, P, IVENS, J, VERPOEST, I. Natural Fibres: Can They Replace Glass in Fibre Reinforced Plastics? p.1259-1264, **Composites Science and Technology**, v.63, n.1, 2003.

WASILKOSKI, C. M. Comportamento Mecânico dos Materiais Poliméricos, **Tese de Doutorado**, Curitiba, 2006.

WILL, S. “**UVA, UVB and UVC Rays: What They Are and How Sunscreen Protects You.**” Applying Sunblock as Part of your Daily Routine 2013. Disponível em:

<<https://www.blockislandorganics.com/Blog/post/2013/11/06/UVA-UVB-and-UVC-Rays-What-They-Are-and-How-Sunscreen-Protects-You.aspx>> Acesso em 05 de fevereiro e 2019.

YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: Interaçãoda Radiação com a Matéria. p.57-67, **Revista Brasileira de Física Médica**, v.3, n.1, São Paulo, 2009.

## APÊNDICE A - MEDIÇÃO DO TEOR DE FIBRA

Tabela 28 - Resultados da medição do teor de fibras em meio ácido.

| Amostra | Massa (g)  |           | % Massa | % Volume | % Vazios |
|---------|------------|-----------|---------|----------|----------|
|         | Fibra      | Compósito |         |          |          |
| PCFC    | 1          | 0,4084    | 24,73   | 4,12     | 5,87     |
|         | 2          | 0,3586    | 33,72   | 5,44     | 5,61     |
|         | 3          | 0,4887    | 23,81   | 4,41     | 13,5     |
|         | média      | 0,4186    | 27,42   | 4,66     | 8,33     |
|         | desv. pad. | 0,0656    | 5,48    | 0,69     | 4,48     |
| PCFV    | 1          | 0,2879    | 31,09   | 3,50     | 10,52    |
|         | 2          | 0,2751    | 30,90   | 3,01     | 15,93    |
|         | 3          | 0,3005    | 33,20   | 3,66     | 11,70    |
|         | média      | 0,2878    | 31,73   | 3,39     | 12,72    |
|         | desv. pad. | 0,0127    | 1,28    | 0,34     | 2,85     |

Fonte: o autor.

A Tabela 29, mostra os resultados obtidos para densidade teórica dos compósitos. Utilizou-se uma planilha do Microsoft excel 2013 para mensuração dos resultados.

Tabela 29 - Densidade teórica dos compósitos.

| Amostra | Densidade do compósito (dc) (g.cm <sup>-3</sup> ) |
|---------|---------------------------------------------------|
| PCFC 1  | 10,81982789                                       |
| PCFC 2  | 10,21592756                                       |
| PCFC 3  | 10,21798415                                       |
| PCFV 1  | 19,41072712                                       |
| PCFV 2  | 21,74783822                                       |
| PCFV 3  | 19,24805401                                       |

Fonte: o autor.

A Tabela 30, mostra os resultados da medição das densidades experimentais, com auxílio de balança analítica (medição da massa) e proveta (medição do volume).

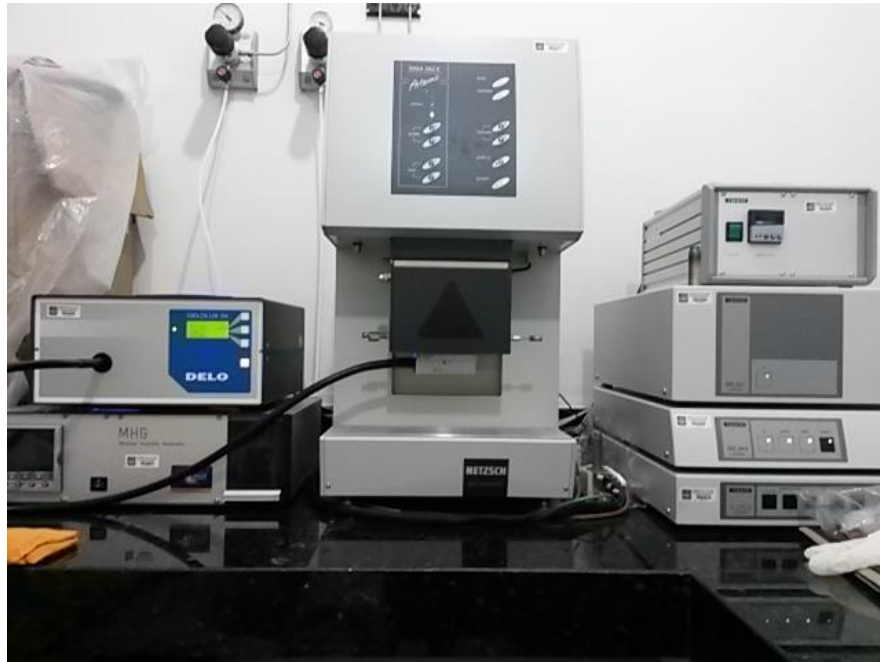
Tabela 30 - Resultados das densidades experimentais.

| Amostra | Densidade Experimental (g.cm <sup>-3</sup> ) |
|---------|----------------------------------------------|
| PCFC 1  | 10,68                                        |
| PCFC 2  | 9,98                                         |
| PCFC 3  | 10,07                                        |
| PCFV 1  | 18,79                                        |
| PCFV 2  | 21,18                                        |
| PCFV 3  | 18,64                                        |

Fonte: o autor.

## APÊNDICE B - ANÁLISES DINÂMICO MECÂNICAS

Figura 51 - Equipamento DMA com suporte para irradiação ultravioleta.



Fonte: o autor.

## APÊNDICE C - PROPRIEDADES VISCOSIMÉTRICAS

Figura 52 - Etapa de dissolução do PC, PCFC e PCFV para avaliação das propriedades viscosimétricas.



Fonte: o autor.

Os cálculos viscosimétricos foram realizados no Microsoft Excel 2013.

Tabela 31 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PC a 25°C.

| t. de efluxo<br>cloroformio (s) | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}(\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 53,62                           | 291,53                      | 5,436964                 | 4,436964                   | 7,39494                               | 3,904230637                   | 16168,43004                   |
| 53,62                           | 291,65                      | 5,439202                 | 4,439202                   | 7,39867                               | 3,90552989                    | 16175,70147                   |
| 53,62                           | 291,44                      | 5,435285                 | 4,435285                   | 7,392142                              | 3,903255992                   | 16162,97588                   |
| 53,62                           | 291,89                      | 5,443678                 | 4,443678                   | 7,40613                               | 3,908127462                   | 16190,24165                   |
| 53,62                           | 291,51                      | 5,436591                 | 4,436591                   | 7,394318                              | 3,904014064                   | 16167,21805                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )=    |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>16172,91</b>               |
| Desvio Padrão=                  |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>10,72</b>                  |

Tabela 32 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PCFC a 25°C.

| t. de efluxo<br>cloroformio (s) | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}(\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 53,62                           | 251,88                      | 4,697501                 | 3,697501                   | 6,162502                              | 3,456451521                   | 13714,33063                   |
| 53,62                           | 251,64                      | 4,693025                 | 3,693025                   | 6,155042                              | 3,453619381                   | 13699,14738                   |
| 53,62                           | 251,83                      | 4,696568                 | 3,696568                   | 6,160947                              | 3,455861623                   | 13711,16779                   |
| 53,62                           | 251,94                      | 4,69862                  | 3,69862                    | 6,164367                              | 3,457159308                   | 13718,12579                   |
| 53,62                           | 251,97                      | 4,699179                 | 3,699179                   | 6,165299                              | 3,457513164                   | 13720,02328                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )=    |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>13712,56</b>               |
| Desvio Padrão=                  |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>8,24</b>                   |

Tabela 33 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PCFV a 25°C.

| t. de efluxo<br>cloroformio (s) | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}(\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 53,62                           | 279,47                      | 5,212048                 | 4,212048                   | 7,02008                               | 3,772027839                   | 15433,01782                   |
| 53,62                           | 271,85                      | 5,069937                 | 4,069937                   | 6,783228                              | 3,686769348                   | 14963,50718                   |
| 53,62                           | 271,93                      | 5,071429                 | 4,071429                   | 6,785714                              | 3,687671671                   | 14968,4564                    |
| 53,62                           | 271,99                      | 5,072548                 | 4,072548                   | 6,787579                              | 3,688348312                   | 14972,16803                   |
| 53,62                           | 271,74                      | 5,067885                 | 4,067885                   | 6,779809                              | 3,685528398                   | 14956,7013                    |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )=    |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>15058,77</b>               |
| Desvio Padrão=                  |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>209,29</b>                 |

Tabela 34 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PC a 175°C.

| t. de efluxo<br>cloroformio (s) | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}(\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 53,62                           | 251,98                      | 4,699366                 | 3,699366                   | 6,16561                               | 3,457631111                   | 13720,65576                   |
| 53,62                           | 251,87                      | 4,697314                 | 3,697314                   | 6,162191                              | 3,456333547                   | 13713,69808                   |
| 53,62                           | 251,91                      | 4,69806                  | 3,69806                    | 6,163434                              | 3,456805427                   | 13716,22824                   |
| 53,62                           | 251,93                      | 4,698433                 | 3,698433                   | 6,164056                              | 3,457041351                   | 13717,49328                   |
| 53,62                           | 251,41                      | 4,688736                 | 3,688736                   | 6,147893                              | 3,450903752                   | 13684,59286                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )=    |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>13710,53</b>               |
| Desvio Padrão=                  |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>14,72</b>                  |

Tabela 35 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PC a 175°C.

| t. de efluxo<br>cloroformio (s) | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}(\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 53,62                           | 245,13                      | 4,571615                 | 3,571615                   | 5,952692                              | 3,376181702                   | 13285,70291                   |
| 53,62                           | 245,67                      | 4,581686                 | 3,581686                   | 5,969477                              | 3,382650916                   | 13320,11607                   |
| 53,62                           | 245,94                      | 4,586721                 | 3,586721                   | 5,977869                              | 3,385882374                   | 13337,31457                   |
| 53,62                           | 245,99                      | 4,587654                 | 3,587654                   | 5,979423                              | 3,386480563                   | 13340,49889                   |
| 53,62                           | 245,99                      | 4,587654                 | 3,587654                   | 5,979423                              | 3,386480563                   | 13340,49889                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )=    |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>13324,83</b>               |
| Desvio Padrão=                  |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>23,45</b>                  |

Tabela 36 - Cálculo da massa molar média  $M_v$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) para solução polimérica PCFV a 175°C.

| t. de efluxo<br>cloroformio (s) | t. de efluxo<br>solução (s) | Relativa<br>$\eta_{rel}$ | Específica<br>$\eta_{esp}$ | Reduzida<br>$\eta_{red}(\text{dL/g})$ | Intrínseca<br>Solomon - Ciuta | Massa Molar<br>Mark - Houwing |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 53,62                           | 230,17                      | 4,292615                 | 3,292615                   | 5,487691                              | 3,19349918                    | 12323,58984                   |
| 53,62                           | 230,21                      | 4,293361                 | 3,293361                   | 5,488934                              | 3,193996872                   | 12326,18528                   |
| 53,62                           | 230,09                      | 4,291123                 | 3,291123                   | 5,485205                              | 3,192503643                   | 12318,39858                   |
| 53,62                           | 230,41                      | 4,297091                 | 3,297091                   | 5,495151                              | 3,196484562                   | 12339,1606                    |
| 53,62                           | 230,92                      | 4,306602                 | 3,306602                   | 5,511003                              | 3,202822381                   | 12372,23351                   |
| Massa Molar Média ( $M_v$ )=    |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>12335,91</b>               |
| Desvio Padrão=                  |                             |                          |                            |                                       |                               | <b>21,7</b>                   |

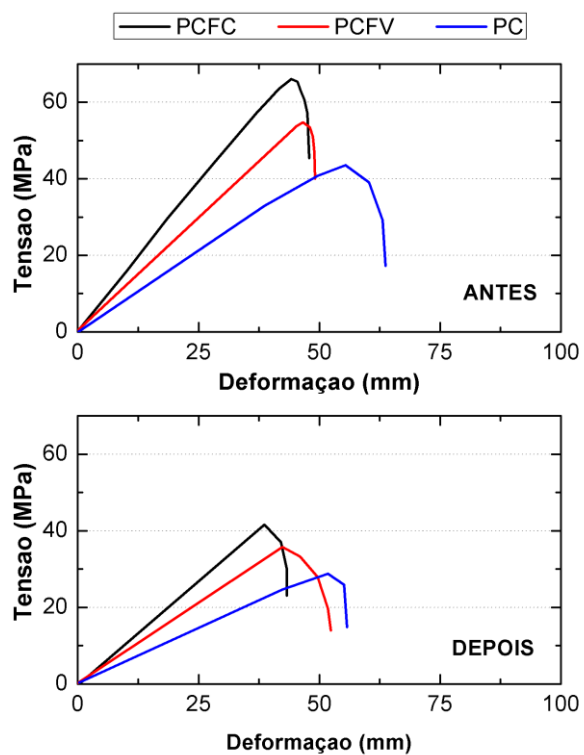
## APÊNDICE D - PROPRIEDADES MECÂNICAS

Figura 53 - Execução do ensaio mecânico de tração.



Figura 54 - Comportamento frágil das amostras, tanto a 25°C quanto a 160 °C.

| Amostras Irradiadas por ultravioleta |          |           |              |                 |               |
|--------------------------------------|----------|-----------|--------------|-----------------|---------------|
| Amostra                              | Tempo    | Força (N) | Tensão (MPa) | Deformação (mm) | Def. esp. (%) |
| PCFC                                 | Padrão   | 2839      | 70,97        | 42,669          | 42,23         |
|                                      | 1 hora   | 1615      | 40,77        | 37,461          | 26,48         |
|                                      | 3 horas  | 1594      | 36,98        | 34,237          | 24,39         |
|                                      | 6 horas  | 1583      | 33,73        | 32,085          | 22,16         |
|                                      | 12 horas | 1578      | 32,48        | 31,987          | 21,12         |
| PCFV                                 | Padrão   | 2186      | 54,66        | 45,13           | 50,43         |
|                                      | 1 hora   | 1401      | 34,99        | 42,135          | 40,83         |
|                                      | 3 horas  | 1365      | 29,55        | 38,478          | 37,94         |
|                                      | 6 horas  | 1352      | 26,87        | 36,914          | 35,28         |
|                                      | 12 horas | 1345      | 26,03        | 36,033          | 34,87         |



## APÊNDICE E - PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2<sup>2</sup>

Tabela 37 - Ordem aleatória dos experimentos fatoriais.

| <b>Ensaio</b> | <b>PCFC</b> | <b>PCFV</b> |
|---------------|-------------|-------------|
| <b>1</b>      | 2°          | 3°          |
| <b>2</b>      | 3°          | 4°          |
| <b>3</b>      | 1°          | 2°          |
| <b>4</b>      | 4°          | 1°          |