DANIEL DE FREITAS KERSTING

Cura de Compósitos de Sistemas Epóxi via Irradiação de Micro-ondas

São Paulo

2014

DANIEL DE FREITAS KERSTING

Cura de Compósitos a Base de Sistemas Epóxi via Irradiação de Micro-ondas

São Paulo

2014

DANIEL DE FREITAS KERSTING

Cura de Compósitos a Base de Sistemas Epóxi via Irradiação de Micro-ondas

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciência dos Materiais.

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais.

Docente: Professor Associado
Dr. Hélio Wiebeck.

São Paulo
2014

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de de 2014

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Kersting, Daniel de Freitas

**Cura de compósitos de sistemas epóxi via irradiação de micro-ondas / D.F. Kersting. -- São Paulo, 2014.
178 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Resinas epóxi 2.Aquecimento por micro-ondas 3.Cura térmica 4.Otimização de processos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*Dedico este trabalho a todos, que em sua rotina,
continuam sempre perseverando sem esmorecer, e que acreditam que no final,
sempre vale a pena!*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado a graça desta existência e me permitir aprender muito com tudo e com todos.

Ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) pela oportunidade concedida e apoio à realização deste estudo, bem como àqueles que apoiaram incondicionalmente este trabalho: VA(EN) Bezerril, CA(EN) Luciano, CMG(EN) Ferreira Marques, CMG(RM1-EN) Ana Maria, e especialmente, à meu orientador técnico pela Marinha do Brasil, CF(EN) Eduardo Leitão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Hélio Wiebeck, do Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais, da Escola Politécnica (PMT-USP), pelo incentivo, colaboração e confiança depositada em todas as etapas do trabalho.

À Dra. Sandra Regina Mattiolo, pelo espaço cedido no Laboratório Radio-Ecológico e Ambiental (LARA) para início dos trabalhos, sem o qual este trabalho teria maior dificuldade para começar, bem como a todos os demais colegas do LARA (sobretudo César, Willy e Thabiane) pelo apoio e acolhida.

Ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz, pelo espaço cedido no Semi-Industrial/PMT-USP, para continuidade e conclusão deste trabalho, bem como a todos os colegas que apoiaram na execução dos testes, cujo companheirismo fez a diferença.

Ao Prof. Dr. Danilo Carastan, da Universidade Federal do ABC (UFABC), cujo apoio na realização de ensaios de DMA foi determinante para os resultados finais obtidos.

À todos os colegas do CTMSP-II, especialmente do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), sobretudo MSc. Eng. Delmo Amari Nishitsuji, e Prof. Dr. Gerson Marinucci, pelas dicas na realização de ensaios e testes, e aos funcionários Aparecida Lioi e Ricciardi, da Divisão de Eletrônica, cuja experiência foi crucial para este estudo;

Ao CT(EN) Alelluia, cujos conhecimentos de eletrônica e comentários apoiaram em muito no planejamento e execução dos experimentos;

À FAPESP e ao PMT-USP, pelo aporte financeiro parcial das pesquisas.

“Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos, é um fato inalterável.

Nos momentos de sucesso, isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso, oferecem um consolo e uma segurança que não se encontram em qualquer outro lugar.”

Bertrand Russell

RESUMO

De modo geral, os ciclos de cura para resina epóxi demandam algumas horas e elevadas temperaturas. Em busca de novas soluções para a otimização de processos sem perda de qualidade, bem como a economia de energia, diversos processos de cura de resina epóxi não convencionais foram desenvolvidos ao longo dos anos. O uso de irradiação de micro-ondas teve início após a Segunda Guerra Mundial, com a invenção do RADAR. A radiação de micro-ondas é uma radiação não-ionizante, com bom poder de penetração e boa transferência de calor em materiais absorvedores, ou materiais com cargas absorvedoras. A frequência usualmente utilizada em trabalhos de pesquisa e desenvolvimento é de 2,45GHz, a mesma disponível nos equipamentos comerciais e industriais existentes. Para a cura de resinas epóxi não são necessárias alterações no sistema reativo, com iniciadores específicos sensíveis a micro-ondas. O "efeito micro-ondas" proporciona um aumento da velocidade de colisão entre os reagentes que, associada à energia absorvida pelo sistema reacional, acelera a reação de cura, possibilitando a cura de resinas de tempo de uso longo (superior a 24 horas, em temperatura ambiente) em questão de minutos. Neste estudo foi utilizado inicialmente um sistema epóxi do tipo DGEBA, com endurecedor à base de anidrido e acelerador à base de amina, nas mesmas condições comerciais indicadas pelo fabricante. Testes iniciais com os fornos de micro-ondas selecionados foram realizados previamente a operação com sistemas epóxi. A cura do sistema já catalisado foi realizada em dois diferentes fornos de micro-ondas adaptados para uso em laboratório. A temperatura de degradação, e a temperatura de transição vítrea, foram avaliadas por técnicas de análise térmica. Cargas, pigmentos e aditivos também foram avaliados, no sentido de determinar suas influências em misturas com o sistema epóxi escolhido. Após estudos preliminares com o sistema epóxi puro, foram realizados testes em compósitos reforçados com fibra de vidro. Os resultados indicam que o processo é promissor, correspondendo ao observado em diversos artigos na literatura.

Palavras-chave: resina epóxi. aquecimento por micro-ondas. cura térmica, otimização de processos.

ABSTRACT

Generally, the cure cycles epoxy resin demand for few hours, and elevated temperatures. In search of new solutions for process optimization without loss of quality as well as energy saving, various processes of curing epoxy resin unconventional were developed over the years. The use of microwave irradiation began after World War II, with the invention of RADAR. The microwave radiation is non-ionizing radiation, with good power of penetration and good heat transfer in absorbing materials, or materials with absorbing fillers. The frequency usually used in research and development is of 2.45 GHz, the same is available in commercial equipment. For curing epoxy resins are not necessary changes in the system reactive with specific initiators sensitive to microwaves. The "microwave effect" provides increased on collision velocity between the reactants, which combined with energy absorbed by the reaction system, its accelerates the reaction curing, allowing the resin to cure long pot-life (times greater than 24 hours) in minutes. In this study, a DGEBA epoxy resin with an anhydride based hardener, and an initiator based on amine was used under the same conditions indicated by the manufacturer. Preliminary tests with the microwave ovens selected were executed before the operation with epoxy systems. The curing of the catalyzed system was performed in two different adapted microwave ovens for use in laboratory. The degradation temperature and the glass transition temperature were evaluated by thermal analysis techniques. Fillers, pigments and additives also were evaluated to determinate the influences with and without the epoxy system. After previous tests with the epoxy system alone, it was realized tests in composites form with glass fiber. The initial results indicate that the curing process by microwave irradiation is promising, and corresponding with the literature.

Keywords: epoxy resin. microwave heating. thermal curing. process optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Parede produzida de argila e galhos, e pilar de concreto armado reforçado com tecido de fibra de carbono pré-impregnado com resina epóxi: evolução dos compósitos [7,8].	5
Figura 2 – Distribuição da produção de compósitos por setor [2].	7
Figura 3 – Distribuição do faturamento da indústria de compósitos por setor [2].	8
Figura 4 – Expansão do mercado de fibra de carbono prevista pela Toray Inc. em 2005: gráfico de demanda de fibra de carbono (ton/ano) para o período de 2001 a 2010 [12].	10
Figura 5 – Evolução do mercado de fibra de carbono prevista pela Toray Inc. em 2012: gráfico de demanda de fibra de carbono (mil ton/ano) para o período de 1970 a 2020 [14].	11
Figura 6 – Compósito Estrutural Tipo Laminar [6].	13
Figura 7 – Exemplos de compósitos do tipo sanduíche, com coberturas em fibra de vidro (cor cinza, no alto à esquerda), e fibra de carbono (cor preta, demais figuras), e núcleos de estrutura tipo colméia ou honeycombs (cor branca, abaixo à direita), e de espuma (demais figuras)[15].	14
Figura 8 – Formas de aplicação da resina: a)Laminação Manual e b)Spray-up Molding [16].	16
Figura 9 – Moldagem por compressão: métodos a)BMC e b)SMC [16].	18
Figura 10 – Esquema de dispositivo para processo de fabricação via VARI [16].	19
Figura 11 – Produção de material compósito pelo método centrífugal casting [16].	21
Figura 12 – Esquema simplificado de funcionamento com uma peça sendo fabricada por fiber placement [18].	22
Figura 13 – Esquema de funcionamento de um processo de laminação [16].	23
Figura 14 – Diagrama esquemático do processo de produção de pre-pregs [17].	24
Figura 15 – Esquema de uma pultrusora e etapas envolvidas no processo [10].	25
Figura 16 – Estrutura química da molécula de DGEBA.	31
Figura 17 – Estrutura química de um cicloalifático epoxidado usado na formação de uma resina epóxi a base de cicloalifáticos.	32
Figura 18 – Estrutura química de uma resina epóxi a base de novolaca.	32
Figura 19 – Estrutura química de uma resina a base de bisfenol F.	33
Figura 20 – Estrutura química de uma resina epóxi bromada.	33
Figura 21 – Estrutura química de uma resina epóxi derivada de fenóis e glicidil éter polinucleares.	34
Figura 22 – Dietilenotriamina (DETA).	35
Figura 23 – Estrutura molecular de um endurecedor a base de aminas aromáticas: metileno diamino (MDA).	36

Figura 24 – Estrutura molecular do endurecedor a base de anidridos: Anidrido Ftálico.....	36
Figura 25 – Estrutura molecular do 2-metilimidazol (2-MI), usado como endurecedor catalítico para resinas epóxi.....	37
Figura 26 – Reações de cura para resinas epóxi: iniciadores catalíticos e iniciadores co-reativos [25].....	40
Figura 27 – Reação de formação de radical para polimerização via irradiação com ultravioleta [25].....	41
Figura 28 – Mecanismo de reação de polimerização via irradiação com ultravioleta através do ácido HPF ₆ . [25]	41
Figura 29 – Reação reversível de formação de iniciador via irradiação com UV.	42
Figura 30 – Estrutura do diacrilato de bisfenol A: oligômero polimerizável via radicais livres [48].....	43
Figura 31 – Diagrama de energia de ativação entre reagentes e produtos [47].....	44
Figura 32 – Esquema de Produção de Fibra de Vidro, da Fusão da Matéria-Prima até a Obtenção da Fibra em suas Diferentes Formas de Uso [31].	48
Figura 33 – Estrutura molecular da fibra de carbono [32].	49
Figura 34 – Principais processos comerciais para produção de fibra de carbono [32].	50
Figura 35 – Gráficos comparativos de resistência a tração versus módulo de elasticidade: tipos de fibras e suas aplicações.....	51
Figura 36 – Publicações realizadas sobre cura de compósitos via irradiação de micro-ondas (fonte: Compendex) [42].	54
Figura 37 – Comparação entre os diferentes tipos de materiais: transparente, opaco, absorvedores (naturais e com materiais absorvedores adicionados).	55
Figura 38 – Esquema com representação de comportamento de moléculas de água sem e com campo eletromagnético [45].....	57
Figura 39 – Fator de perda dielétrica versus energia absorvida por volume para alguns tipos de materiais [38].....	58
Figura 40 – Esquema com as principais partes de um micro-ondas (multimodo) [45].	60
Figura 41 – Geradores de micro-ondas: magnetron [39] e TWT [38].....	62
Figura 42 – Modelo de aplicador ou cavidade monomodo [37].....	64
Figura 43 – Distribuição de energia em: (a) com frequência de micro-ondas variável (banda de 2GHz), e (b) com micro-ondas operando a 2,45GHz [38].....	66
Figura 44 – Irregularidades na distribuição de temperatura em um aparelho de micro-ondas: (a) 3,5cm; e (b) 8,0cm, de comprimento. Imagens captadas a partir de sensor de infravermelho após a irradiação de um filme de água (potência 800W, por 15 segundos) [37].	67
Figura 45 – Fornos de micro-ondas escolhidos: Continental (à esquerda), e LG (à direita)	75

Figura 46 – Calibração de potência irradiada pelos fornos de micro-ondas.....	78
Figura 47 – Distribuição de energia ao longo da base da cavidade do forno 22L, marca Continental.	80
Figura 48 – Distribuição de energia ao longo da base da cavidade do forno 28L, marca LG.	81
Figura 49 – Molde maior de PTFE, com amostra de sistema epóxi curado, apresentando a formação de pontos quentes.	82
Figura 50 – Imagem térmica de prato de vidro refratário aquecido por 1 minuto, no nível de potência 100, do forno 22L, marca Continental.	84
Figura 51 – Foto do molde de 90x90mm: região amarelo-âmbar indicando cura de amostra com formação de bolhas (superaquecimento), à direita, e região transparente indicando cura incompleta, à esquerda.....	87
Figura 52 – Corpo de prova com cura incompleta nas extremidades (esquerda), e corpo de prova com cura irregular, com bolhas e manchas (direita).....	89
Figura 53 – Detalhe de molde de silicone utilizado na cura de resinas epóxi para produção de corpos de prova para ensaio de tração: deformação após uso.....	90
Figura 54 – Forno de micro-ondas 22L, marca Continental com o sensor de temperatura Pt100 e o multímetro instalados.....	92
Figura 55 – Irradiação por micro-ondas de amostra no molde de PP, no nível de potência 10, por aproximadamente 55 minutos.	95
Figura 56 – Irradiação por micro-ondas de amostras de resina epóxi em moldes de PP, nos níveis de potência 20, 30, e 40.	95
Figura 57 - Irradiação de amostras de resina epóxi em moldes de PP, no nível de potência 20, combinado com nível de potência menor após atingir 40 C.	97
Figura 58 - Irradiação de amostras de resina epóxi em moldes de PP, nos níveis de potência 30, combinado com nível de potência menor após atingir 40 C.	97
Figura 59 – Análise termogravimétrica (TGA) de uma amostra do sistema epóxi testada através de irradiação com micro-ondas, no nível de potência 30, com forno 22L, marca Continental.	99
Figura 60 – Gráfico de DSC apresentando temperaturas de transição vítrea, e temperaturas de cura para amostras curadas em níveis de potência 10, 20, 30, e 40.	99
Figura 61 – Análise de DSC de amostras irradiadas nos níveis de potência de 10 a 40, após processo de pós-cura.	100
Figura 62 – Aditivos e pigmentos irradiados por 30 segundos, com diferentes níveis de potência.....	101
Figura 63 – Cargas irradiadas por 30 segundos, com diferentes níveis de potência.	102
Figura 64 – Materiais avaliados em irradiações por 30 segundos, 1 e 5 min., no nível de potência 100.....	102
Figura 65 – Materiais testados misturados, individualmente, com o sistema epóxi, avaliados em processo de cura com irradiação de micro-ondas.....	103

Figura 66 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para amostras curadas através de irradiação com micro-ondas.	104
Figura 67 – Calorimetria Exploratória Diferencial(DSC) de amostras para avaliação do processo de cura, depois do procedimento de pós-cura.....	105
Figura 68 – Espectros de FTIR de amostras de resina epóxi curada via irradiação de micro-ondas com níveis de potência de 10 e 40.	106
Figura 69 - Espectro de FTIR de amostra de resin epóxi curada via irradiação de micro-ondas com nível de potência de 40 versus espectro de amostra epóxi do banco de dados do programa do FTIR (81,5% de semelhança).	106
Figura 70 – Testes com Forno 28L, à esquerda, e Forno 22L, à direita: 01 minuto de exposição, no nível de potência 100 (sem cura completa no forno 28L e com cura completa no forno 22L).	110
Figura 71 – Testes com Forno 28L e Forno 22L: 05 minutos de exposição, no nível de potência 100 (cura completa em ambos fornos).	111
Figura 72 - Teste no Forno 22L, com 10 minutos de irradiação: níveis de potência 30, 40 e 50, respectivamente.	111
Figura 73 – Teste no Forno 22L, com 10 minutos de irradiação: níveis de potência 60, 70 e 80, respectivamente.	112
Figura 74 – Teste com Forno 22L: nível de potência 10, tempo de irradiação 12 minutos, com medidas a cada minuto (cura incompleta).	113
Figura 75 – Teste com Forno 28L: nível de potência 100, tempo de irradiação 5 minutos, (medida inicial, com medidas a cada minuto - cura completa).	114
Figura 76 – Teste no forno 28L: nível de potência 100, tempo de irradiação 5 minutos, com placa de aproximadamente 4,5g à esquerda, e placa de aproximadamente 11g à direita.	115
Figura 77 – Fotos de placas curadas em teste no forno 28L: nível de potência 100, tempo de irradiação 5 minutos, com placa de 4,5g à esquerda, e placa de 11g à direita.	116
Figura 78 – Termoimagens de corpos de prova irradiados com micro-ondas, nos tempos de 1, 2, 5 e 10 minutos, respectivamente, no forno 28L.	117
Figura 79 – Termoimagens de corpos de prova irradiados com micro-ondas no nível de potência 100, por 10 minutos, nas posições vertical e horizontal, respectivamente (no forno 28L).	117
Figura 80 – Micrografias da placa processada via irradiação de micro-ondas com aumentos de 50,100, 200 e 500X: presença de poros e vazios na superfície da placa.	118
Figura 81 – Micrografias da placa processada via cura térmica em estufa, com aumentos de 50,100, 200 e 500X: defeitos superficiais da fibra, e pequena quantidade de poros e vazios.	119
Figura 82 – Micrografias da placa processada via irradiação de micro-ondas, com aumentos de 50, 100, 200 e 500X: pequena quantidade de poros e vazios....	121
Figura 83 – Micrografias da placa processada via irradiação de micro-ondas e pós-cura, com aumentos de 50, 100, 200 e 500X: pequena quantidade de poros e	

vazios.....	122
Figura 84 – Representação dos módulos de armazenamento (E') e perda (E'') [72].	130
Figura 85 – Módulo de armazenamento versus temperatura para amostras irradiadas com micro-ondas com os níveis de potência 10, 20, 40 e 50 (forno 22L) durante 15 minutos, com pós-cura.....	130
Figura 86 – Módulo de armazenamento versus temperatura para amostras irradiadas com micro-ondas com níveis de potência 10 (à esquerda) e 20 (à direita), no forno 22L, durante 15 e 22,5 min.	131
Figura 87 – Módulo de armazenamento de amostras curadas com níveis de potências medianos (5A e 6A), e nível de potência elevado (14G), sem pós-cura.	131
Figura 88 – Módulo de armazenamento de amostras curadas com irradiação via micro-ondas (6A), e cura térmica em estufa (Est 05B).	132
Figura 89 – Módulo de armazenamento de amostras curadas com irradiação via micro-ondas (5A e 6A), com e sem o emprego de pós-cura em estufa.	132
Figura 90 – Módulo de perda de amostras curadas com irradiação via micro-ondas (5A e 6A), com e sem o emprego de pós-cura em estufa.	133
Figura 91 – Módulo de perda de amostras curadas com níveis de potências medianos (5A e 6A), e nível de potência elevado (14G), sem pós-cura.	133
Figura 92 – Módulo de perda versus temperatura para amostras irradiadas com micro-ondas com os níveis de potência 10 (à esquerda) e 20 (à direita), no forno 22L, durante 15 e 22,5 minutos, com pós-cura.	134
Figura 93 – Módulo de perda versus temperatura para amostras irradiadas com micro-ondas com os níveis de potência 10 a 50 (forno 22L) durante 15 minutos, com pós-cura.	134
Figura 94 – Módulo de perda de amostras curadas com irradiação via micro-ondas (6A), sem pós-cura, e cura térmica em estufa (Est 05B), com pós-cura.	135
Figura 95 – Gráfico E' (linha contínua) e E'' (linha tracejada) versus temperatura: transições térmicas nas mudanças de estado vítreo-viscoelástico, viscoelástico-elastomérico, e elastomérico-viscoso [70].....	136
Figura 96 – $\tan(\delta)$ versus temperatura: corpos de prova irradiados nos níveis de potência de 10, 20, 40 e 50, para 15 minutos de irradiação, com pós-cura.....	137
Figura 97 – $\tan(\delta)$ versus temperatura: amostras curadas com irradiação via micro-ondas (6A), sem pós-cura, e cura térmica em estufa (Est 05B), com pós-cura.	137
Figura 98 – $\tan(\delta)$ versus temperatura: amostras curadas com irradiação via micro-ondas em níveis de potência médios (5A e 6A), e nível de potência alto (14G).	138
Figura 99 – Amostra de tecido de fibra de carbono de aproximadamente 2g, sendo irradiada no forno 22L, no nível de potência 20, por 1 minuto.	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Indicadores de desempenho da indústria de compósitos nos últimos anos sete anos (*estimativa) [1-3].....	7
Tabela 2 – Distribuição de materiais compósitos por área de aplicação, em comparação com materiais tradicionais, e a sua penetração no mercado para o ano de 2011, no mundo[13].	12
Tabela 3 – Filament Windind: Vantagens e Desvantagens [18].	20
Tabela 4 – Vantagens e limitações de algumas resinas [16].	27
Tabela 5 – Propriedades e principais constituintes de fibras de vidro comerciais.....	47
Tabela 6 – Espectro eletromagnético.....	52
Tabela 7 – Bandas de frequência.....	52
Tabela 8 – Bandas ISM.	53
Tabela 9 – Quantidades de resina, endurecedor e acelerador utilizados.....	69
Tabela 10 – Tempo de ativação dos emissores para os fornos 22L e 28L	77
Tabela 11 – Níveis de Potência Irradiada em Amostras em Molde de PP	94
Tabela 12 – Combinações de Níveis de Potência Testados a partir de 40 C.....	96
Tabela 13 – Níveis de Potência Irradiada versus Tempo para atingir 85 ⁰ C: GY 281 e LY1564.....	107
Tabela 14 – Condições de cura estudadas via irradiação de micro-ondas, com e sem pós-cura.	120
Tabela 15 – Resultados obtidos para teor de vazios para compósitos processados via cura térmica em estufas, e cura via irradiação de micro-ondas.....	127
Tabela 16 – Primeiras condições testadas em placas de 4 a 5g, e placas de 11 a 12g.	155
Tabela 17 – Medição de Espessura de placas processadas via cura térmica e via irradiação de micro-ondas, com e sem pós-cura.	157
Tabela 18 – Medição de densidade de placas processadas via cura térmica e via irradiação de micro-ondas, com e sem pós-cura.	158

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2-MI – 2-metilimidazol

ACF – *activated carbon fiber* ou fibra de carbono ativada

ALMACO – associação latino-americana de materiais compósitos

BDMA – benzildimetilamida

BF3.MEA – trifluoro-boro monoetilamina

BMC – *bulk moulding composite*

BRICS – Brasil, Rússia, Índia, China, e África do Sul

DEAPA – dietilaminopropilamina

DETA – dietileno triamina

DGEBA – diglicidil éter do bisfenol A

DGEBF – diglicidil éter de bisfenol F

DMAPA – dimetilaminopropilamina

DMP – 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol

DSC – *diferencial scanning calorimetry* ou calorimetria exploratória diferencial

EB – *electron beam* ou feixe de elétrons

EEW – equivalente epóxi por peso

EHF – *extremely high frequencies* ou frequências extremamente altas

FTIR – *fourier transform infrared spectroscopy* ou espectroscopia via infra-vermelho por transformada de Fourier

GP – *general purpose* ou uso geral

HF – *high frequencies* ou frequências altas

HM – *high modulus* ou alto módulo

HP – *high performance* ou alta performance

HT – *high tensile strength* ou alta resistência à tração

IM – *intermediate modulus* ou módulo intermediário

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

ISM – *Industrial, Scientific, and Medical applications* ou aplicações do tipo industrial, científica e médica

LF – *low frequencies* ou frequências baixas

MDA – metilenodiamina

MF – *medium frequencies* ou frequências médias

MNA – anidrido metil nadico
MPDA – metafenilenodiamina
MTHPA – anidrido metiltetrahidroftálico
PDA –fenilenodiamina
PA – anidrido ftálico
PAC – Programa de Aceleração do Crescimento
PAN – poliacrilonitrila
PP – polipropileno
PTFE – politetrafluroetileno
SHF – *super high frequencies* ou frequências super altas
SMC – sheet moulding composite
TGA – *thermogravimetric analysis* ou análise termogravimétrica
UHF – *ultra high frequencies* ou frequências ultra altas
UHM – *ultra high modulus* ou ultra alto módulo
UHWPE – *ultra high weight polyethylene* ou polietileno de ultra alto peso molecular
USP – Universidade de São Paulo
UV – ultravioleta
VACRIM – *vacuum-combined resin injection moulding*
VARI – *vacuum assisted resin injection*
VHF – *very high frequencies* ou frequências muito altas
VLF – *very low frequencies* ou frequências muito baixas
WPE – peso por epóxi

LISTA DE SÍMBOLOS

ε' – constante dielétrica

ε'' – fator de perda dielétrica

ε^* - constante dielétrica complexa

$\tan \delta$ – fator de dissipação

T_g – temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. DEFINIÇÃO DO OBJETIVO	1
1.2. ABORDAGEM DO OBJETIVO	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. COMPÓSITOS	5
2.1.1. Introdução	5
2.1.2. Dados Comerciais	6
2.1.3. Compósitos Estruturais	12
2.1.4. Processos de Fabricação	14
2.2. RESINAS EPÓXI	26
2.2.1. Conceitos sobre Resinas Termofixas	26
2.2.2. Particularidades	27
2.2.3. Histórico	28
2.2.4. Principais Resinas Epóxi	29
2.2.5. Endurecedores	34
2.2.6. Aditivos	37
2.3. PROCESSOS DE CURA	39
2.3.1. Cura Térmica com Agentes de Cura Co-reativos e/ou Catalíticos	39
2.3.2. Cura via Irradiação com Ultravioleta	40
2.3.3. Cura via Feixe de Elétrons	42
2.3.4. Cura via Irradiação com Micro-ondas	43
2.4. FIBRA DE VIDRO	46
2.4.1. Histórico	46
2.4.2. Fabricação	46
2.5. FIBRA DE CARBONO	49
2.5.1. Introdução	49
2.5.2. Principais Tipos	49
2.6. MICRO-ONDAS	52
2.6.1. Introdução	52
2.6.2. Histórico	53
2.6.3. Interação Micro-ondas <i>versus</i> Materiais	54
2.6.4. O Efeito Micro-ondas	59
2.6.5. Principais Fontes de Micro-ondas	60
3. MATERIAS E MÉTODOS	69
3.1. MATERIAIS	69
3.1.1. Sistemas Epóxi e Aditivos	69
3.1.2. Fibras e Reforços	70
3.1.3. Moldes e Produtos Auxiliares	70
3.2. MÉTODOS	71

3.2.1. Técnicas e Equipamentos	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1. PREPARAÇÃO DOS FORNOS DE MICRO-ONDAS.....	75
4.1.1. Escolha	75
4.1.2. Níveis de Potência e Funcionamento.....	76
4.1.3. Calibração	77
4.1.4. Distribuição de Energia ao Longo da Base da Cavidade	78
4.1.5. Avaliação de Pontos Quentes na Cavidade do Forno com Resina Epóxi	81
4.2. TESTES PRELIMINARES COM RESINA EPÓXI	84
4.2.1. Estudo de Materiais para Uso na Cavidade do Forno de Micro-ondas	84
4.2.2. Obtenção de Amostras Curadas por Irradiação de Micro-ondas	93
4.2.3. Propriedades Térmicas de Amostras Curadas por Micro-ondas	98
4.2.4. Avaliação de Cargas, Aditivos e Pigmentos para Resina Epóxi.....	100
4.2.5. Efeito nas Propriedades Térmicas da Resina Epóxi com a Adição de Cargas, Pigmentos e Aditivos	104
4.2.6. Caracterização por FTIR de amostras curadas via irradiação de micro-ondas	105
4.2.7. Avaliação de Outros Sistemas Epóxi: DGEBF e DGEBA modificado	107
4.3. PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE FIBRA DE VIDRO.....	108
4.3.1. Estudo via Termoimagem em Infravermelho.....	109
4.3.2. Avaliação via Microscopia Ótica.....	118
4.3.3. Medição de Espessura das Placas	122
4.3.4. Medição de Fração Fibra/Resina	124
4.3.5. Medição de Densidade.....	124
4.3.6. Medição de Teor de Vazios.....	126
4.3.7. Avaliação via DMA	128
4.4. TESTES PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE FIBRA DE CARBONO.....	139
5. CONCLUSÃO.....	142
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	149
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150
ANEXO 1	155
ANEXO 2.....	157
ANEXO 3.....	158

1. INTRODUÇÃO

1.1. DEFINIÇÃO DO OBJETIVO

A produção de material compósito polimérico é uma atividade industrial promissoras no Brasil. Com um crescimento superior ao dobro da economia nacional nos últimos cinco anos, os materiais compósitos vêm se tornando cada vez mais populares nos mais diferentes tipos de aplicações, sendo necessários cada vez mais investimentos em processos mais econômicos, ambientalmente sustentáveis, e que propiciem produtos de maior qualidade. No Brasil, significativa quantidade de materiais compósitos é produzida por processos manuais realizados em moldes abertos conhecidos como laminação manual (ou *hand lay-up molding*) e *spray-up molding*, dependentes diretamente da habilidade do operador, geradores de considerável quantidade de resíduos, e curados em estufas ou fornos [1].

As principais melhorias em processos atualmente são realizadas por parte dos fabricantes de compósitos, com treinamento da mão de obra e emprego de processos mais automatizados (processos com molde fechado e processos contínuos), o que proporciona uma maior garantia da qualidade do produto final e menor desperdício de matéria-prima. Outra parte das melhorias é proporcionada indiretamente pelos próprios fornecedores de matérias-primas, com a produção de resinas com menor emissão de voláteis, de fibras para reforço com melhores propriedades mecânicas e de superfície, e de produtos pré-processados sob medida (*pre-pegs* ou pré-impregnados) com preços mais acessíveis [2].

Conjugando ambos esforços, do fabricante de compósitos e do fornecedor de matérias-primas, sensíveis melhorias no produto acabado estão ocorrendo, com uma maior difusão e penetração de mercado de materiais compósitos em áreas que apenas materiais tradicionais (como aço, alumínio, concreto, madeira, etc) eram utilizados [4].

De forma a cobrir um ponto que é negligenciado por ambos, que é a área de novos métodos e processos de cura, este estudo tem por objetivo propor um método mais econômico e mais rápido de cura de materiais compósitos, inédito no país, com o emprego de irradiação via micro-ondas, cuja abordagem será descrita a seguir.

1.2. ABORDAGEM DO OBJETIVO

Diversos estudos já foram realizados para o emprego de diferentes tipos de radiações para a cura de resinas termofixas. A troca de materiais utilizados em odontologia é um reflexo destes estudos, com a cura de resinas acrílicas em obturações dentárias através do emprego de radiação ultravioleta (UV). No exterior, na área de cura de resinas epóxi, diversos estudos foram realizados com o emprego de feixe de elétrons (ou *electron beam* – EB) visando à melhoria na qualidade do produto acabado, bem como maior agilidade no processo de fabricação [5].

O presente trabalho vem a propor uma nova abordagem para a produção de compósitos, com cura realizada através de irradiação de micro-ondas. Esta alteração no processo viabiliza uma economia de energia e tempo, e pode ainda facilitar a produção automatizada de compósitos.

Inicialmente, serão escolhidos pelo menos dois fornos de micro-ondas. Esta escolha vem a proporcionar o estudo do efeito da irradiação sobre os materiais a serem usados no processamento, como moldes, sistemas epóxi (resina, endurecedor, e acelerador), assim como pigmentos, cargas, aditivos, e reforços a serem usados. Como se tratam de estudos exploratórios serão adotados fornos de micro-ondas convencionais, de forma que as adaptações necessárias serão realizadas no decorrer do trabalho.

De maneira a realizar o estudo, serão empregados pelo menos dois sistemas reativos à base de resinas epóxi comercialmente conhecidas, visando à determinação das condições de cura mais adequadas com o emprego de irradiação de micro-ondas. Os moldes para a obtenção de amostras para ensaios mecânicos, e posteriormente químicos e físicos, serão os determinados a partir de ensaios preliminares.

Em um primeiro momento serão definidas as melhores condições de cura em termos de propriedades mecânicas. Posteriormente serão realizadas avaliações por Espectrometria via Infravermelho (FTIR), e Análise Termogravimétrica (TGA), para determinação das características químicas e térmicas obtidas a partir do sistema epóxi escolhido.

Em uma etapa seguinte serão determinados os tempos de cura, grau de cura, e potência necessários para a obtenção de resinas completamente reticuladas.

Nesta etapa será utilizada a medida de dureza por indentação, via Escala Barcol, de forma a obter-se uma avaliação preliminar, e avaliação da temperatura de transição vítrea (T_g) e calor de reação, via DSC, para determinação efetiva do grau de cura da resina. O parâmetro de comparação com relação à dureza será o valor obtido para resinas curadas em estufas e fornos. O mesmo será realizado com relação às medições de T_g e calor de reação. A influência da adição de cargas e demais aditivos também será avaliada, e seus efeitos no processo de cura devidamente estudados.

O aspecto visual da resina epóxi curada também será estudado através de microscopia ótica, de forma a verificar a existência de poros, vazios ou trincas no material obtido. Determinadas as propriedades mecânicas, químicas e físicas para cada uma das condições, será iniciada a produção de compósitos com o emprego de fibra de vidro, e logo a seguir, com fibra de carbono, com os melhores parâmetros obtidos para o sistema epóxi escolhido.

A escolha primeiramente da fibra de vidro torna-se necessária para validação dos resultados obtidos para o sistema epóxi. A fibra de vidro é praticamente transparente a micro-ondas, absorvendo pouca energia quando irradiada, não influenciando na cura da resina epóxi. Por outro lado, a presença de fibra de vidro aumenta o volume pelo qual a resina epóxi está dispersa, proporcionando efeitos indiretos na condução de calor. A resina epóxi irá absorver energia quando irradiada, e a presença da fibra de vidro irá proporcionar alterações na dispersão de calor gerado pela reação de cura.

O uso da fibra de carbono, em uma segunda etapa, vem ao encontro de algumas características que fazem o material ter preferência com relação às demais fibras. A fibra de carbono possui boas propriedades absorventes frente à irradiação de micro-ondas, comportamento não notado com a mesma intensidade em fibras de vidro ou aramida. O estudo empregando fibra de carbono tem o objetivo de verificar a influência da absorção de micro-ondas pelo referido material na cura da matriz de resina epóxi, fator este altamente relevante no tempo de cura e potência utilizados.

Posteriormente, assim como executado para a avaliação da resina epóxi, será realizada a verificação do aspecto visual do compósito via microscopia ótica, de forma a verificar a existência de poros, vazios ou trincas no material obtido com o uso de fibras, medições de dureza por indentação, na Escala Barcol, para avaliação preliminar, e avaliação da T_g , via DSC e DMA, para determinação efetiva do grau de

cura do compósito.

Os compósitos produzidos inicialmente serão planos, de forma a mensurar o efeito de pontos quentes (conhecidos como *hots spots*), fenômeno decorrente da aplicação de micro-ondas com frequência constante (2,45GHz). Em um segundo momento, serão produzidos compósitos com outras configurações, sendo as mesmas avaliações via microscopia ótica, de dureza Barcol, e Tg realizadas.

A revisão bibliográfica apresenta inicialmente conceitos básicos sobre compósitos, bem como dados comerciais no Brasil e exterior, conceitos sobre compósitos estruturais, e principais métodos de fabricação. Em uma etapa seguinte serão abordados conceitos sobre resinas termofixas, de modo de geral, buscando-se logo em seguida um maior foco em resinas epóxi, suas principais características, tipos, e aditivos envolvidos. Complementando as informações necessárias ao estudo de compósitos à base de epóxi, fibra de vidro e fibra de carbono, serão apresentadas informações sobre fibra de vidro (histórico, fabricação, principais tipos), e fibra de carbono, com dados sobre a sua estrutura molecular, principais características, e classificação. Após informações sobre compósitos e seus constituintes, serão expostas informações sobre micro-ondas, com conceitos básicos sobre o assunto, as principais variáveis envolvidas, e seu efeito sobre os diferentes tipos de materiais.

Concluindo a revisão bibliográfica, serão apresentados os principais processos de cura existentes para resinas epóxi, de modo geral, expondo os métodos tradicionais de cura (via estufas e fornos), com as reações de cura envolvidas para os principais endurecedores, ou agentes de reticulação, utilizados comercialmente. Em seguida serão mostrados os processos de cura e respectivas reações existentes com o emprego de irradiação de UV e EB, separadamente, concluindo a exposição dos processos de cura existentes com a apresentação do mecanismo de cura com o emprego de irradiação de micro-ondas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. COMPÓSITOS

2.1.1. Introdução

Material compósito, ou simplesmente compósito, é um tipo de material composto de dois ou mais materiais reunidos com o objetivo de associar e agregar as melhores propriedades de ambos. Compósitos são constituídos de duas partes: uma matriz, que pode ser um polímero, uma cerâmica ou outro material que sirva como meio agregante, e um outro material chamado reforço, que atua agregado à matriz e que fornece normalmente boa parte das propriedades especiais do compósito. Dentre os materiais que podem atuar como reforço tem-se fibras de vidro, carbono, polímeros (nylon e UHMWPE, por exemplo) e metais [6].

Os compósitos podem ser feitos da combinação de diferentes tipos de materiais. Historicamente, a Bíblia descreve os primeiros compósitos registrando a mistura de palha e galhos com argila, ou barro, para a fabricação de casas. São os primeiros relatos do uso de materiais compósitos que hoje fazem parte de nossa sociedade das mais diferentes maneiras. Daquela época para hoje, a evolução dos materiais possibilitou a constituição das mais diferentes combinações, proporcionando a criação de materiais com características especiais. Em contraste com a argila e galhos, hoje se tem vigas e pilares de concreto armado reforçados com tecidos de fibra de carbono/resina epóxi (vide Figura 1).

Figura 1 – Parede produzida de argila e galhos, e pilar de concreto armado reforçado com tecido de fibra de carbono pré-impregnado com resina epóxi: evolução dos compósitos [7,8].

O desenvolvimento tecnológico na área de ciência e engenharia de materiais tem propiciado a criação de diferentes tipos de novos materiais. Até poucos anos atrás, o desenvolvimento de materiais compósitos em escalas nanométricas era algo ainda completamente novo. O uso de nanotubos de carbono associados a compósitos produzidos com fibra de carbono/resina epóxi é um exemplo desta nova realidade, com boas propriedades físicas e mecânicas conjugadas em condições não imaginadas até então [9].

Impulsionando a produção de compósitos, diversas qualidades dos materiais compósitos podem ser citadas, dentre as quais se tem:

- Alta resistência a tensões e baixa massa específica;
- Moldagem em diferentes formas, com uma boa resistência em diferentes condições de serviço;
- Boa resistência ao impacto, compressão e fadiga;
- Bom isolamento elétrico;
- Possibilidade de produção de peças em larga escala em uma única etapa de moldagem;
- Baixo a moderado custo de manutenção;
- Bom custo de produção.

Face às suas propriedades, o campo de aplicações é extenso, podendo-se utilizar os compósitos em aplicações comuns, como artigos esportivos ou utensílios domésticos, até aplicações especiais de engenharia ou estruturais.

2.1.2. Dados Comerciais

2.1.2.1 Produção de Compósitos no Brasil

Os indicadores de desempenho mostram um crescimento consistente da indústria brasileira de compósitos nos últimos anos, com exceção do ano de 2009, quando a crise econômica mundial desacelerou os negócios do setor. Na Tabela 1 podem ser observados os indicadores do ano de 2007 até 2013 [1-3].

A crescente utilização dos materiais compósitos na indústria automotiva, civil, e na produção das pás de energia eólica pode ser apontada como a grande responsável pelo crescimento do setor.

Tabela 1 – Indicadores de desempenho da indústria de compósitos nos últimos anos sete anos (*estimativa) [1-3].

Indicador de Desempenho	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013*
Valor de Produção (milhões R\$)	1.964	2.226	2.244	2.584	2.852	2.984	3.264
Consumo de matérias-primas (mil ton.)	172	184	183	205	208	206	212
Número de Empregos (mil)	67	71,5	71,3	73,6	74,7	74,4	75,8
Nível Operacional (%)	71,9	75,0	73,9	82,8	79,8	78,5	81,0

O setor brasileiro de materiais compósitos faturou R\$ 1.57 bilhões no primeiro semestre de 2013, com alta de 3,3% em comparação ao último semestre de 2012. O valor da produção cresceu 4,6% entre 2011 e 2012, sendo projetado crescimento de 9,4% entre 2012 e 2013. O Programa de Aceleração do Crescimento (PAC), o grande crescimento da construção civil e a influência dos eventos como a Copa do Mundo, em 2014, e a Olimpíada, em 2016, demandarão quantidades crescentes desses materiais nos próximos anos [1-3]. A distribuição do volume de compósitos produzidos por cada setor pode ser observado na Figura 2.

CONSUMO DE MATÉRIA-PRIMA POR SEGMENTO

Figura 2 – Distribuição da produção de compósitos por setor [2].

A construção civil continua sendo a maior consumidora de compósitos do Brasil, respondendo por quase a metade de todo o consumo no país. O grande crescimento na construção civil nos últimos anos, apoiado na expansão do crédito e em programas de incentivo do governo, como o “Minha Casa, Minha Vida” estão entre os fatores apontados para o chamado *boom* imobiliário. A energia eólica - grande consumidora na produção das pás dos rotores - e a indústria automobilística

respondem respectivamente por 31% e 12% do total de compósitos produzidos e totalizam, juntamente com a construção civil, quase 90% de toda a produção nacional.

Apesar do grande volume de compósitos produzidos pela construção civil, a participação do setor no faturamento da indústria de compósitos é proporcionalmente pequena. Este fato decorre do baixo valor agregado dos compósitos utilizados na construção civil, especialmente quando comparados a aplicações mais nobres e especializadas como no setor automotivo e na geração de energia eólica.

Esta constatação fica evidente ao analisar-se a distribuição do faturamento da indústria de compósitos por setor, conforme mostra a Figura 3. Apesar de responder por 46% de toda a produção de compósitos, a construção civil representa apenas 18% do faturamento total. A indústria automobilística e de energia eólica, por outro lado, representam 33% e 23% do faturamento do setor, mesmo tendo 12% e 31%, respectivamente do volume total produzido [2].

Figura 3 – Distribuição do faturamento da indústria de compósitos por setor [2].

Apesar do crescimento verificado nos últimos anos, o Brasil ainda possui um consumo de materiais compósitos muito inferior aos registrados em países desenvolvidos, onde esses materiais já são consolidados para diversas aplicações. Na Europa, por exemplo, estima-se que o consumo de compósitos seja da ordem de 6 kg/(hab.ano); nos Estados Unidos, notadamente o maior mercado

mundial para esses materiais, o consumo chega a 10 kg/(hab.ano).

No Brasil, por outro lado, o consumo de compósitos chegou a 0,95 kg/(hab.ano) em 2009, menos que 10% do mercado americano.

Pode-se apontar como principais motivos para essa diferença tão grande entre o mercado nacional e o exterior os seguintes aspectos [4]:

- O conceito consolidado do custo total, segurança, durabilidade e percepção de valor no exterior, que contrasta no Brasil com o baixo custo de materiais tradicionais como cimento, tijolo e madeira;
- As necessidades diferentes de mercado como, por exemplo, isolamentos térmicos e eficiência energética em função do clima, além do elevado grau de utilização de compósitos em setores tradicionais como automotivo, construção civil e energia eólica;
- Profissionalização e capacidade de investimentos das empresas estrangeiras que trabalham com compósitos. No exterior investe-se muito em pesquisa e inovação, enquanto que no Brasil esbarra-se na falta de capacidade de investimentos das empresas que trabalham neste setor;
- Falta de planejamento estratégico, inovação competitiva por parte de empresas nacionais, parte em virtude do elevado custo da tributação, e parte aos juros de financiamentos;
- Legislação e normas direcionadas para materiais convencionais e tradicionais, criando grandes barreiras de entrada; e
- A falta de cultura de utilização de materiais compósitos, pela falta de conhecimento mais detalhado no Brasil sobre esses materiais e seus potenciais e diferenciais de aplicação, problema que começa por uma abordagem insuficiente nas universidades.

2.1.2.2. Produção de Compósitos no Exterior

O mercado de compósitos no mundo, assim como ocorreu internamente no Brasil, pode ser dividido em antes e depois da crise econômica ocorrida em 2008/2009. Como referência para comparações, pode-se considerar o mercado de compósitos à base de fibra de carbono.

Este mercado atualmente possui uma pequena fatia de todo mercado

mundial (até 5% em volume produzido), mas domina boa parte das aplicações especiais e estratégicas em compósitos (aviação, construção civil, indústria química/nuclear, etc). Assim como exposto, o mesmo pode ser usado como uma boa referência dos eventos ocorridos no período mencionado em face de relação valor agregado/volume de material envolvidos. Adicionalmente, cabe ressaltar que 98% da fibra de carbono produzida no exterior é consumida na produção de compósitos[11].

Os planos de negócios de grandes empresas envolvidas no fornecimento de matérias-primas, divulgados com previsões de expansão da indústria de compósitos antes de 2008, tiveram de ser revistos, em face da retração econômica que se sucedeu a nível mundial. Abaixo, na Figura 4, segue crescimento estimado pela Toray Inc., maior fabricante de fibra de carbono do mundo, antes da crise.

Figura 4 – Expansão do mercado de fibra de carbono prevista pela Toray Inc. em 2005: gráfico de demanda de fibra de carbono (ton/ano) para o período de 2001 a 2010 [12].

Atualmente os mercados já se recuperaram em parte dos problemas econômicos ocorridos. A Europa e os Estados Unidos permanecem como grandes consumidores de material compósito, em uma escala inferior à crise de 2008, sendo em boa parte o mercado de compósitos motivado em primeiro plano pelo mercado

asiático (China, principalmente), e em segundo plano os BRICS [13].

Na Figura 5 segue a perspectiva atual para a produção de fibra de carbono, em informações da Toray Inc, com dados de 2012. Nota-se a clara desaceleração ocorrida em 2009, com retomada do crescimento efetivo da indústria de fibra de carbono a partir de 2011.

Figura 5 – Evolução do mercado de fibra de carbono prevista pela Toray Inc. em 2012: gráfico de demanda de fibra de carbono (mil ton/ano) para o período de 1970 a 2020 [14].

O consumo de material compósito após a crise de 2008/2009 já se estabilizou, com fortes perspectivas de crescimento para os próximos anos. A diversidade de áreas em que são aplicados os compósitos proporciona uma boa demanda de material, sejam à base de fibra de vidro ou carbono. Isso indica que apesar dos contratempos econômicos, os compósitos vieram para ficar, mesmo com a boa disponibilidade de materiais tradicionais (aço, alumínio, etc), e de restrições ambientais existentes na Europa, Japão e outras regiões.

Abaixo, na Tabela 2, segue distribuição de materiais compósitos, em comparação com materiais tradicionais, e a sua penetração no mercado para o ano de 2011.

Tabela 2 – Distribuição de materiais compósitos por área de aplicação, em comparação com materiais tradicionais, e a sua penetração no mercado para o ano de 2011, no mundo[13].

Segmento de Mercado	Mercado de Compósitos (US\$ bilhões)	Mercado de Materiais Estruturais: Aço, Alumínio e Compósitos (US\$ bilhões)	Nível de Inserção: Materiais Compósitos	Diferença de Performance	Diferença de Preço
Transporte	2,7	75,7	3,6%	0 – 25%	25 – 50%
Marinho	0,5	0,7	68%	0 – 25%	0 – 25%
Aeroespacial	2,0	19,1	10%	0 – 25%	0 – 25%
Tanques e Tubulações	2,1	29,6	7%	0 – 25%	0 – 25%
Construção Civil	3,1	78	4%	0 – 25%	25 – 50%
Energia Eólica	2,0	5,4	38%	0 – 25%	0 – 25%
Bens de Consumo	1,1	7,7	14%	0 – 25%	0 – 25%

Consideradas as diferentes áreas de aplicação, conforme exposto acima, a demanda pelo consumo de compósitos tende a crescer nos próximos anos. As áreas aeroespacial (*aerospace*), de bens de consumo (*consumer goods*), tubulação e tanques (*pipe and tank*) possuem consumo inferior a 10% se comparados com os materiais tradicionais, com diferenças no preço de no máximo 25%, o que indica uma forte tendência para o uso de compósitos nestas áreas nos próximos anos.

2.1.3. Compósitos Estruturais

Compósitos Estruturais são uma classe de materiais compósitos constituída de materiais homogêneos e materiais compósitos, cujas propriedades dependem também da geometria dos elementos constituintes entre si. Dentre as principais configurações existentes tem-se os compósitos estruturais do tipo laminar, e os compósitos estruturais do tipo sanduíche [6]. Eles têm larga aplicação na engenharia aeronáutica (aviões para uso civil e militar), engenharia civil (pontes, prédios, reparos estruturais em concreto, etc), e energia (tanques para combustíveis, pás de geradores eólicos, etc).

Os compósitos estruturais do tipo laminar são materiais compostos de diferentes camadas ou painéis sobrepostos entre si, de forma que cada uma das partes constituintes é montada em direções específicas pré-determinadas, com o objetivo de maximizar as propriedades físicas, mecânicas, elétricas, etc, de interesse em sua aplicação final. Segue, na Figura 6, exemplo de um compósito estrutural laminar onde as diferentes camadas são orientadas para aumentar a resistência

mecânica em duas direções específicas [6].

Figura 6 – Compósito Estrutural Tipo Laminar [6].

Dentre aplicações conhecidas de compósitos laminares, temos o uso em vasos de pressão, dutos para fluidos, pás para geradores eólicos, entre outros usos em engenharia.

Os compósitos estruturais tipo sanduíche são materiais compostos de uma estrutura constituída de três camadas: duas camadas finas externas resistentes mecanicamente, feitas de tecidos ou mantas de uma determinada fibra, e uma camada central interna espessa, menos rígida e menos densa, feita de espumas ou estruturas tipo colméia (*honeycombs*). A parte central ou núcleo é o grande diferencial deste tipo de compósito, e atua estruturalmente com duas funções:

- Separar as faces externas, deformando perpendicularmente ao plano das faces; e
- Prover resistência ao cisalhamento ao longo do plano perpendicular às faces externas.

Os principais usos ao qual se destacam os compósitos tipo sanduíche são em aplicações aeronáuticas, em partes da estrutura externa de aviões como cobertura de asas e fuselagem, e na indústria da construção civil, na confecção de paredes, tetos e pisos [6].

Na Figura 7 são apresentados exemplos de compósitos do tipo sanduíche com fibra de vidro e fibra de carbono.

Figura 7 – Exemplos de compósitos do tipo sanduíche, com coberturas em fibra de vidro (cor cinza, no alto à esquerda), e fibra de carbono (cor preta, demais figuras), e núcleos de estrutura tipo colméia ou honeycombs (cor branca, abaixo à direita), e de espuma (demais figuras)[15].

As desvantagens com relação a compósitos, de modo geral, surgem quando consideradas as propriedades do constituinte que atua como matriz. No caso de materiais compósitos estruturais termofixos, o polímero/resina é o componente que indica as principais restrições existentes. Algumas das desvantagens mais relevantes para este caso em específico são as seguintes [19]:

- Baixa tenacidade em comparação com diversos materiais tradicionais;
- Temperatura de uso limitada, que com exceções pode ser maior que 200°C; e
- Limitado reaproveitamento e/ou reciclagem no processo de fabricação, sendo triturados e utilizados como carga quando possível.

Em face da importância das propriedades das resinas termofixas, as mesmas serão apresentadas em um tópico à parte, dando-se especial atenção às resinas epóxi, que são objetos deste trabalho.

2.1.4. Processos de Fabricação

2.1.4.1. Introdução

Existem diversos processos de fabricação de materiais compósitos poliméricos. Dentre os principais métodos de fabricação, destacam-se quatro principais tipos: processos com molde aberto; processos com molde fechado; processos com molde cilíndrico; e processos contínuos [16]. Existem outros processos de fabricação que utilizam resinas termoplásticas para a fabricação de

compósitos, mas estes não serão abordados neste trabalho.

2.1.4.2. Processos com Molde Aberto

Os processos de moldagem com molde aberto fazem uso de um único molde onde a mistura com resina e fibra é aplicada. A fabricação de peças por este método é ideal para uso em pequena escala, como na confecção de protótipos e itens simples, com produção inferior a 1000 itens por ano. Os investimentos e custos que o processo exige são baixos quando comparado a outros métodos, mas podem aumentar conforme a sofisticação exigida no produto final.

A grande vantagem deste método de fabricação reside na possibilidade de alterarem-se as características da peça de forma bastante simples. A espessura e acabamento podem ser facilmente controlados e a qualidade deste tipo de processo depende diretamente da operação de mistura resina/fibra sobre o molde. Dentre os processos com molde aberto, dois se destacam pela sua utilização:

- Laminação Manual ou (*hand lay-up molding*): ocorre a partir da aplicação de sucessivas camadas de fibras e resina sobre o molde até se atingir a espessura desejada. A resina é formulada com aditivos e demais reagentes e, em alguns casos, contém a fibra que será usada como material reforçante. Na maior parte das vezes a operação do processo é manual, desde a aplicação das camadas até o controle do acabamento da peça final, resultando em um processo artesanal de produção de compósitos[6]; e
- Spray-up molding: ocorre de forma semelhante ao anterior, com a diferença de que a mistura resina/fibra é aplicada através de pistolas sobre o molde, oferecendo uma maior homogeneidade na distribuição das fibras, e consequentemente, um maior controle e reprodutibilidade das propriedades da peça que está sendo produzida. A fibra neste processo deve possuir uma granulometria controlada e estar bem dispersa na mistura fibra/resina, garantindo uma boa aplicação sobre o molde. Este controle é importante, pois através dele é possível garantir a regularidade de propriedades físicas em toda a peça, bem como o funcionamento do processo, com uma ausência de possíveis entupimentos durante a operação. Por suas características, este

processo, assim como a laminação manual, oferece a possibilidade de ser automatizado, dependendo das necessidades de produção e qualidade do produto final [16].

A necessidade de cuidados após a aplicação da resina, seja por um método ou outro, também é importante. A qualidade final dos produtos depende diretamente da eficiência de impregnação e da remoção de bolhas de ar. A associação da resina com a fibra resulta em uma mistura que não proporciona naturalmente um sistema homogêneo, sendo necessário eliminar a presença de vacâncias ou bolhas de ar presas na mistura junto ao molde. Abaixo, na Figura 8 são apresentados os processos de laminação manual e *spray-up molding*.

Figura 8 – Formas de aplicação da resina: a) Laminação Manual e b) *Spray-up Molding* [16].

Como nestes processos é comum a aplicação de mais de uma camada da mistura resina/fibra, este procedimento torna-se ainda mais importante. A possibilidade de aparecerem irregularidades em uma parte da peça produzida torna-se maior, resultando em retrabalho da peça ou até mesmo perda da peça em processo.

2.1.4.3. Processos com Molde Fechado

Os processos de produção com molde fechado funcionam baseados na moldagem de duas superfícies da peça a ser produzida. A distribuição da resina pode ser feita basicamente de duas maneiras:

- Aplicação da resina: aplicação manual da mistura resina/fibra em

ambos os lados do molde, quando este está aberto, ou aplicação automatizada em uma prensa vertical (*compression molding* – moldagem por compressão); e

- Injeção da resina: injeção da mistura com a resina na fibra que atua como reforço do compósito, ou ainda, injeção da pré-mistura resina/fibra em um molde fechado (*injection molding* – moldagem por injeção).

A escolha da forma em que a resina será distribuída depende do tipo de peça a ser produzida, da complexidade da peça, e do volume de produção requerido. Em linhas gerais, o processo de moldagem por compressão necessita de poucos investimentos se comparado com o processo de moldagem por injeção, mas apresenta uma menor produtividade. Apesar disso, os sistemas de resinas termofixas que foram desenvolvidos recentemente utilizam baixas pressões de injeção e operam com um baixo custo de manutenção, o que faz do processo de moldagem por injeção um processo mais econômico que o processo de moldagem por compressão [16].

As pré-formas são associações da resina que vão atuar como matriz do compósito com a fibra ou reforço, resultando em um produto intermediário que fornece características uniformes de distribuição, pronto para ser processado por compressão ou injeção. A moldagem depende de uma ótima combinação entre fibra e resina. Assim uma boa combinação da resina (que flui em três dimensões) e da fibra (que permanece fixa em duas dimensões), se torna crucial para uma maior produtividade e quase obrigatória quando a forma do molde atua contra uma melhor distribuição da mistura resina/fibra.

A moldagem por compressão é definida como processo no qual uma carga e/ou fechamento do molde provoca a conformação do material para a forma desejada, curando simultaneamente a mistura que está contida no molde. Basicamente, o processo pode ser feito por [17]:

- Moldagem da mistura resina/fibra por pressão na forma desejada (*bulk moulding compound* – BMC); e
- Moldagem da pré-forma (confeccionada antes de ir para o molde) por pressão na forma desejada (*sheet moulding compound* – SMC).

Dependendo do tipo e tamanho da peça, o molde pode ser aquecido a temperaturas moderadas (algo na faixa de 80°C) de forma a acelerar o processo de

fabricação. A prensagem a quente, juntamente com o uso de uma maior carga de pressão, vem a ser bastante útil quando são necessárias altas taxas de produtividade, resultando também em produtos de bom acabamento e qualidade. A prensagem a frio também é usada, introduzindo diferentes características no processo. A Figura 9 apresenta os processos BMC e SMC.

Figura 9 – Moldagem por compressão: métodos a)BMC e b)SMC [16].

Os custos envolvidos em investimento e produção são menores para processos com prensagem a frio. Este tipo de condição é usada em processos onde não são necessárias altas taxas de produtividade, o que resulta em ciclos de produção geralmente medidos em horas. Normalmente, a prensagem a frio faz uso de baixas pressões de compressão, empregando força de pressão apenas para aumentar ou diminuir a altura da parte superior do molde, enquanto a parte inferior serve de base e suporte ao material pré-moldado que está sendo fabricado. Cabe ressaltar que ambos os tipos de prensagem (quente ou frio) são utilizados nos processos BMC e SMC sem restrições, e que a condição a ser usada está relacionada diretamente com as características da peça a produzir, bem como da produtividade requerida.

A moldagem por injeção é definida como um processo de produção de compósitos por injeção de uma mistura da resina, endurecedor e seus aditivos em um molde fechado. A injeção pode ser feita com adição do reforço à mistura, sem a necessidade de preparação de pré-formas, ou com o uso de pré-formas, e injeção apenas da resina previamente misturada com seus endurecedores, ou agentes de reticulação.

Para o caso de peças com formas mais complexas, é necessário um

estudo mais aprofundado de forma a verificar qual processo é o mais indicado. Normalmente para estes casos, tanto a moldagem por injeção quanto a moldagem por compressão fazem uso de pré-formas para ter um melhor controle do posicionamento das fibras e reforços a serem utilizados [16].

Uma outra forma de produzir peças por injeção é fazendo-se o uso de vácuo. O método é chamado industrialmente de *vacuum-assisted resin injection* (VARI) e foi desenvolvido inicialmente para a produção de peças para uso automotivo. Em uma das partes do molde é feita a preparação da peça com a colocação do reforço e uma primeira camada de resina. Logo após a preparação da pré-forma, o molde é fechado e ocorre a injeção. Antes de ocorrer a injeção, é feito vácuo no molde retirando-se todo o ar, de forma que o vácuo facilita a difusão completa da resina. Retirado o ar do interior do molde, a resina é injetada. O processo completo pode levar apenas alguns minutos para pequenas peças, ou até cerca de uma hora para peças maiores. Abaixo segue a Figura 10 com esquema de dispositivo utilizado para VARI.

Figura 10 – Esquema de dispositivo para processo de fabricação via VARI [16].

Uma grande vantagem dos processos que empregam vácuo é a baixa emissão de vapores. O molde para este tipo de processo deve ser bem lacrado e com a atuação do vácuo, os solventes contidos na resina que poderiam vir a ser liberados são sugados. Variações no processo foram feitas visando melhorar ainda mais a eficiência. Em uma delas, conhecida como *vacuum-combined resin injection moulding* (VACRIM), tem-se a utilização simultânea de vácuo e injeção de resina,

levando a quase zero a emissão de solventes [17].

2.1.4.4. Processos com Molde Cilíndrico

Processos com molde cilíndrico são processos de fabricação de compósitos que envolvem um suporte cilíndrico que serve de base à produção do compósito. Dentre processos desta natureza destacam-se *Filament Winding*, *Centrifugal Casting*, e *Fiber Placement*.

Filament Winding, ou Enrolamento Filamentar, é uma técnica utilizada na produção de produtos de alto desempenho (na maior parte das vezes com formato cilíndrico) como tanques, tubulações especiais e motores de foguetes [6,16]. Um eixo suporta a forma desejada e rotaciona de maneira que proporcione o enrolamento do reforço sobre a forma. O reforço geralmente é uma fibra de alto desempenho, como fibras de carbono ou aramida, e é impregnado de resina no momento em que está sendo aplicado sobre o molde. Após a aplicação do reforço impregnado de resina sobre o molde, a peça é levada a uma estufa onde irá passar pelo processo de cura. Após a cura completa da peça, o molde é liberado, estando o sistema pronto para produzir uma nova peça. Algumas vantagens e desvantagens do processo são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Filament Winding: Vantagens e Desvantagens [18].

Vantagens	Desvantagens
Posicionamento das fibras altamente repetitivo, facilitando o controle de qualidade	Impossibilidade de fabricação de peças com curvaturas reversas
Possibilidade de redirecionar as fibras facilmente de acordo com a peça em produção	Necessidade constante do eixo-suporte ou mandril, o que às vezes pode trazer problemas com relação a produtividade do processo (sobretudo no caso de quebras)
Baixo custo de produção por peça, em face da facilidade de operação e quantidade reduzida de operações manuais	Necessidade da forma do componente produzido permitir a remoção do eixo-suporte

Centrifugal casting, ou Moldagem por Centrifugação, é um processo de fabricação de peças cilíndricas como canos e tubos, onde se deseja que as superfícies externa e interna do produto tenham um acabamento suave e liso [16]. A fibra utilizada como reforço, geralmente triturada para o uso no processo e a resina, são aplicadas através de uma pistola no interior de um molde em rotação. A mistura

é injetada com pressão suficiente para que não ocorra escoamento de material a partir do injetor.

A rotação empregada é alta de forma a possibilitar que, por ação da força centrífuga, ocorra uma dispersão homogênea do material e que o molde possa ser completamente coberto. Deve-se ressaltar o cuidado com a presença de bolhas de ar e problemas com distribuição da mistura resina/fibra, de forma a não comprometer a qualidade do produto final. Ao final do processo de distribuição da mistura resina/fibra, o molde é levado para uma estufa onde ocorrerá a cura da peça em produção. Após a cura, a peça é solta do molde e está pronta para ser utilizada.

Como geralmente as peças construídas por este processo são de grande porte, defeitos de fabricação implicam em altos custos em reparos e podem comprometer economicamente o processo. Dentre os produtos que podem ser fabricados por este processo têm-se postes para iluminação pública, silos para grãos e tanques para armazenamento de água. A Figura 11 mostra um esquema representativo de produção pelo método *Centrifugal Casting*.

Figura 11 – Produção de material compósito pelo método centrifugal casting [16].

Fiber Placement é uma adaptação do método *Filament Winding* para peças com formas tubulares levemente curvas e possui este nome pela maneira com que as fibras são colocadas junto ao molde. A fim de acompanhar a forma do molde, as fibras possuem diferentes orientações angulares de maneira que possam acompanhar a alteração da seção transversal do molde. Assim, uma seção de fibra é colocada lado a lado com outra, sem ocorrer sobreposição ao longo de toda peça [18]. A sobreposição vem a ocorrer apenas quando se tem o interesse em aumentar a espessura do material compósito que está sendo produzido.

Cabe ressaltar que assim como no processo de *Filament Winding*, a impregnação das fibras ocorre pouco antes da mesma ser colocada sobre o molde e a cura de toda a peça ocorre no interior de estufas ou fornos. Dentre as vantagens do processo de *fiber placement* tem-se:

- a) Facilidade de orientação das fibras e colocação de reforços localizados na peça;
- b) Fabricação de peças com superfícies complexas;
- c) Possibilidade de utilização de qualquer resina termofixa; e
- d) Possibilidade de fabricação de grandes estruturas em um só molde.

Considerando-se as desvantagens, pode-se enunciar:

- a) Custo dos equipamentos para produção, que são bastante altos comparados ao custo do *filament winding*;
- b) Dependência de computadores e dispositivos eletrônicos para funcionamento do processo; e
- c) Custo e complexidade dos eixos-suportes.

Um esquema do processo é mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Esquema simplificado de funcionamento com uma peça sendo fabricada por *fiber placement* [18].

2.1.4.5. Processos Contínuos

Os processos contínuos de produção de compósitos compreendem todos os processos onde a peça produzida passa pelo processo de impregnação, cura e desmoldagem em apenas uma sequência direta de operações, sem intervalos, etapas de preparação ou pré-formagem. Dentre este tipo de processo de fabricação destacam-se os métodos de laminação contínua, produção de *pre-pregs* e pultrusão.

O processo de laminação contínua consiste na produção de compósitos a partir de uma manta de fibra pré-impregnada com uma mistura de resina, reagentes e aditivos [16]. Para melhorar a aderência entre camadas, o laminado ainda passa por uma série de rolos, buscando promover uma regulagem da espessura ou até uma maior compactação da peça. O laminado ainda pode ser cortado em peças menores e moldado em diferentes formas antes de ir para o processo de cura.

Após isso, a peça segue para uma câmara aquecida que irá proporcionar a cura da resina. O processo de laminação é bastante simples oferecendo vantagens como alta produtividade, fácil controle de qualidade, grande versatilidade quanto à aplicação de cores, possibilidade de fabricação de peças de espessuras diferentes, e possibilidade da utilização de diferentes tipos de resinas termofixas no processo.

Apesar das vantagens, a laminação possui uma séria limitação que é a fabricação apenas de peças com uma seção contínua, o que limita a produção a chapas, filme e peças similares. Na Figura 13 é apresentado um esquema do processo de laminação.

Figura 13 – Esquema de funcionamento de um processo de laminação [16].

O processo de produção de *pre-pregs* consiste na preparação de pré-formas ou mantas de fibras impregnadas com uma mistura de resina e aditivos que é apenas parcialmente curada.

O processo é bastante similar ao processo de laminação, partindo de

rolos de fibras que são compactados e prensados entre camadas de um material especial para a aplicação (papel, filme plástico, etc) [1]. Uma camada de papel impregnada de resina é introduzida pela parte superior da máquina e atua aderindo à fibra diretamente em sua superfície. Uma outra camada é introduzida pela parte inferior da máquina e serve para separar as superfícies impregnadas de resina com a fibra já aderida. Para movimentar as camadas de papel são usados rolos aquecidos.

Por fim, o *pre-preg* é armazenado em bobinas prontas para o uso. Como a resina utilizada reage a temperaturas próximas a temperatura ambiente, as bobinas são armazenadas a baixas temperaturas prolongando o tempo de uso do material. Na Figura 14 é apresentado um diagrama esquemático do processo.

Figura 14 – Diagrama esquemático do processo de produção de *pre-pregs* [17].

Pultrusão é um processo contínuo utilizado na produção de materiais compósitos na forma de perfis com seções constantes. As características do pultrudado, com uniformidade da seção do perfil, dispersão da resina, distribuição e alinhamento das fibras resultam em compósitos de ótima qualidade. A pultrusão é um processo relativamente novo quando comparado com outros processos de fabricação de compósitos, podendo passar ainda por uma série de avanços.

A fabricação de perfis pultrudados possui pouco mais de 50 anos, enquanto que demais processos, como BMC, já possuíam patentes registradas em 1921 [9]. Basicamente, a pultrusão começa com o puxamento de fibras e mantas de fibras através de uma seção de impregnação. Esta seção é composta por um banho de resina termofixa, previamente formulada com endurecedores, iniciadores, entre outros aditivos. Nesta etapa ocorre também a passagem das fibras impregnadas de

resina em pré-formas que irão direcionar as fibras e fornecer uma pré-conformação antes que as mesmas entrem na matriz aquecida. O excesso de resina também é retirado nesta etapa. Esta resina é formulada de tal forma que possa reagir quimicamente quando entra na matriz aquecida, pela aplicação de calor, provocando uma reação exotérmica e a solidificação do perfil. O perfil assim é formado, não podendo mais ser alterado ou reprocessado por adição de calor, refletindo o comportamento da resina matriz do compósito.

A passagem das fibras impregnadas pela matriz aquecida é a próxima etapa do processo. A matriz aquecida fornecerá a geometria e o estado final do perfil. A relação entre resistência mecânica e peso específico do produto após passar por esta série de operações se torna tão substancial que o produto fica apto a competir com perfis compostos por metais como alumínio, por exemplo [1]. Na Figura 15 é apresentado um esquema do processo de pultrusão.

Figura 15 – Esquema de uma pultrusora e etapas envolvidas no processo [10].

2.2. RESINAS EPÓXI

2.2.1. Conceitos sobre Resinas Termofixas

As resinas epóxi são uma classe das resinas termofixas. Para tanto, antes de tratar-se das particularidades sobre esta resina, faz-se necessário discorrer sobre aspectos gerais das resinas termofixas.

As resinas termofixas são materiais compostos de macromoléculas altamente ligadas umas as outras de forma a resultar em um polímero infusível e insolúvel a solventes comuns. Esta classe de polímeros, após passar por uma reação de cura, forma uma estrutura semelhante a uma rede tridimensional que não pode ser desfeita por uma simples adição de calor. Dessa forma, os polímeros termofixos ao serem submetidos ao primeiro ciclo de amolecimento por aquecimento, moldagem e endurecimento por resfriamento, não podem ser novamente amolecidos e moldados [20, 21].

Ligações químicas ancoram uma cadeia a outra, provocando resistência a movimentos vibracionais ou rotacionais a altas temperaturas. A reticulação (processo de cura do polímero) é sempre extensiva, de forma a englobar 10 a 50% dos meros da cadeia principal. Somente aquecimento excessivo pode provocar alguma alteração no polímero, causando degradação do material. Para cada termofixo variando-se os reagentes iniciais ocorre a possibilidade de variar a composição e a estrutura molecular [6, 22].

Na área de fabricação de compósitos, as resinas termofixas têm poucas aplicações em sua forma pura, sendo necessários aditivos para melhorar a processabilidade. As formulações para a utilização deste tipo de polímero em materiais compósitos normalmente compreendem uma resina (com endurecedores, inibidores e plastificantes) e cargas ou reforços. A resina e seus aditivos conferem a coesão à mistura, fornecendo estabilidade dimensional, estabilidade ao calor, resistência química e resistência à chama.

Os reforços podem influenciar nas propriedades também, sobretudo na estabilidade dimensional e ao calor, mas seu efeito principal é na tensão de ruptura e tenacidade do produto final. Cargas especiais e aditivos podem influenciar também nas propriedades mecânicas, especialmente na estabilidade dimensional, mas elas

são usadas principalmente para conferir uma melhor resistência a chama, estabilidade frente a radiação ultravioleta (UV) ou resistência elétrica.

A seguir, na Tabela 4, as principais vantagens e limitações das resinas termofixas mais utilizadas incluindo a resina epóxi [16]:

Tabela 4 – Vantagens e limitações de algumas resinas [16].

Tipo de Resina	Vantagens	Limitações
Epóxi	Excelentes propriedades em compósitos; Ótima resistência química; Boas propriedades térmicas; Baixa retração de volume na cura.	Longos ciclos de cura; Melhores propriedades obtidas apenas com cura a elevadas temperaturas; Irritante a pele.
Fenólica	Ótimas propriedades térmicas; Boas propriedades frente ao fogo (chama auto-extinguível); Boas propriedades elétricas.	Limitação de cor, Baixa resistência a álcalis; Impossibilidade de contato com alimentos.
Poliéster	Ampla escolha de resinas – fácil utilização; Cura a temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas; Boas propriedades químicas e elétricas.	Emissão de estireno; Retração de volume no processo de cura; Flamabilidade.
Vinil-Éster	Boa resistência à fadiga; Excelentes propriedades em compósitos; Excelente resistência química; Boa tenacidade.	Emissão de estireno; Retração de volume no processo de cura; Flamabilidade;

2.2.2. Particularidades

O termo resinas epóxi é bastante abrangente e se refere às formas curadas e não-curadas de resinas. Com o desenvolvimento tecnológico foi possível conferir propriedades especiais à resina curada e então desenvolver o uso e aplicação de resinas epóxi. Dentre estas propriedades destacam-se boa adesão a diversos substratos, tenacidade relativamente alta, boa resistência a intempéries, alta resistência elétrica, baixa contração volumétrica, entre outras propriedades. Outro fator bastante importante que atrai a atenção às características da resina epóxi é a sua adaptação aos mais diferentes tipos de processos industriais e aplicações [23,24].

A reação de cura é uma reação exotérmica, pode se proceder em temperatura ambiente ou temperaturas elevadas, ou também com a utilização de radiação ultravioleta (UV), ou feixe de elétrons (EB – *electron beam*). Procedimentos de cura específicos podem ser usados visando obter características especiais na resina reticulada. A combinação de endurecedores, aditivos e catalisadores conduz

a uma melhor otimização do processo de cura, resultando em resinas para aplicações de engenharia.

2.2.3. Histórico

As primeiras resinas epóxi comerciais foram as resinas sintetizadas a partir da reação de bisfenol A e epicloridrina. Estas resinas foram identificadas e sintetizadas por Castan of DeTrey Freres Ltd., Suíça, em 1938, e Greenlee of Devoe and Raynolds em 1939 [25]. Em 1943 produtos básicos como endurecedores e aditivos foram patenteados, mas as composições se limitavam a aplicações para odontologia. Ciba-Geigy, sob licença, conduziu importantes pesquisas resultando em 1945 a primeira patente de aplicação de resinas epóxi como adesivos. A venda comercial destes produtos ocorreu pouco tempo depois, em 1946.

As grandes contribuições seguintes foram da Shell Chemical, como fabricante de epicloridrina, e da Union Carbide, como produtor de bisfenol e resinas fenólicas. No final dos anos 50 e início dos anos 60, a comercialização de resinas epóxi já era feita por Shell, Devoe and Raynolds (atualmente Celanese), Union Carbide, Ciba-Geigy, Dow e Reichhold. Posteriormente, Union Carbide e Ciba-Geigy desenvolvem epóxidos cicloalifáticos via uma rota por oleofinas.

Buscando melhorar propriedades como resistência a altas temperaturas e outras propriedades especiais, foram sintetizadas diversas resinas multifuncionais. As empresas que mais se empenharam neste sentido foram a Ciba-Geigy, Celanese, Shell, e Union Carbide, conseguindo grandes avanços em 1965. O desenvolvimento de epóxis combinadas com novolacas à base de cresol foi feito por Koppers e o produto posteriormente comercializado pela Ciba-Geigy.

Nos anos 1970, grandes pesquisas envolvendo a aplicação de hidantoínas pela Ciba-Geigy resultaram nas primeiras resinas epóxi com anéis heterocíclicos. Em 1976 Shell Chemical introduz no mercado materiais fabricados com bisfenol A hidrogenado visando a fabricação de resinas resistentes a radiação UV para competir com resinas poliuretânicas alifáticas [25].

O desenvolvimento das indústrias de eletrônicos e de computadores na década de 1980 demandou resinas epóxi com desempenhos superiores. Novos processos de fabricação de resinas epóxi conduziram ao desenvolvimento de materiais de grau eletrônico com menores quantidades de impurezas iônicas (como

cloretos, por exemplo), melhorando as propriedades elétricas do material. Dow Chemical introduziu uma série de novos produtos de alto desempenho, tais como hidrocarbonetos novolacs epóxi com base em dicitlopentadieno. A década de 1980 também testemunhou o desenvolvimento da indústria japonesa de resina epóxi com foco na especialidade, de alto desempenho e de alta pureza em resinas para a indústria eletrônica. Estes incluem a comercialização de resinas cristalinas, tais como as produzidas a partir do digicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

Nos anos 1990 verificou-se grande crescimento pela primeira vez da utilização de radiação na cura de resinas epóxi-acrilato e resinas epóxi cicloalifáticas. Este crescimento deveu-se a aplicações de resinas epóxi em tintas litográficas e fotoresistentes para aplicação na indústria eletrônica. Também na década de 1990, em função do desenvolvimento da indústria eletrônica, foram criadas novas resinas epóxi híbridas, com propriedades térmicas e elétricas superiores (baixas constantes dielétricas, altos valores de temperatura de degradação, etc). Inicia-se também, nos anos 1990, a aplicação de nanocompostos na produção de resinas epóxi.

Nos anos 2000 a Dow Chemical introduz no mercado o primeiro tipo de resina epóxi comercial baseada em termoplásticos, para a utilização em aplicações especiais como barreira para gases, adesivos, tintas, e vernizes especiais [26].

Atualmente, fazendo-se os tratamentos necessários, as resinas epóxi são aplicáveis aos mais diversos tipos de processos incluindo adesivos, vernizes, aplicações eletrônicas (encapsulamento de componentes), placas de circuitos impressos, e em aplicações em estruturas e compósitos.

2.2.4. Principais Resinas Epóxi

A resinas epóxi são monômeros ou pré-polímeros que reagem com endurecedores, ou agentes de reticulação, visando-se formar materiais termofixos de alta performance e são caracterizadas pela presença de um éter na forma de um pequeno anel cíclico de três membros comumente chamado de grupo epóxi, 1,2-epóxido, ou oxirano [23].

A concentração total dos grupos epóxi baseada no peso molecular é expresso por parâmetros conhecidos como “peso por epóxi” – do inglês *weight per epoxy* WPE - ou “peso equivalente em epóxi” - do inglês “epoxy equivalent weight”

EEW. Como o peso por grupo epóxico é igual a um equivalente molar de epóxi, os termos WPE e EEW são intercambiáveis.

Em geral, as resinas epóxi comerciais são compostos ou misturas de compostos contendo mais de um grupo epóxi por molécula ou a combinação de grupos epóxico com grupos hidroxila. Com a adição de endurecedores, ou agentes de reticulação, ocorre a formação de uma rede infusível de moléculas ligadas entre si, de forma tridimensional, resultando na resina epóxi reticulada. A formação das ligações entre os grupos reativos pode ser feita basicamente de duas maneiras:

- reticulação direta com uma reação de homo-polimerização provocada cataliticamente, resultando no acoplamento de grupos hidroxila e epóxico em uma única etapa; e
- reação em duas etapas, empregando compostos reativos intermediários ou pré-polímeros;

A glicidação é a reação mais comumente usada para introduzir funcionalidade epóxi em resinas e pré-polímeros. As resinas epóxi mais usadas são à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), derivado da reação entre bisfenol A e epícloridrina. Estas resinas são bifuncionais, pois teoricamente contém dois grupos epóxi por molécula.

A performance e características finais das resinas são controladas pela quantidade de bisfenol A (características como tenacidade, rigidez, e resistência a altas temperaturas), pelas ligações químicas feitas pelo éter (resistência química), e pelos grupos hidroxila e epóxi presentes (propriedades adesivas e reatividade com diversos agentes químicos de cura). Além do bisfenol, outros polióis como glicóis alifáticos e novolacas são usados para fazer resinas especiais.

A categoria de resinas epóxi também deve incluir resinas a base de compostos alifáticos ou cicloalifáticos. Algumas pesquisas realizadas já confirmaram inclusive o uso de núcleos heterocíclicos para compor famílias de resinas epóxi com propriedades elétricas superiores e resistência a intempéries. A viscosidade de resinas epóxi convencionais varia de produtos de baixa viscosidade até resinas sólidas, o que permite uma gama bem extensa de aplicações e possibilidades. Os endurecedores, ou agentes de reticulação, comumente usados para converter epóxios em resinas termofixas incluem anidridos e aminas entre outros reagentes. As resinas epóxi mais utilizadas são descritas logo a seguir [18]:

- Resinas epóxi à base de epícloridrina e bisfenol A: A maioria das resinas

epóxi usadas atualmente são produtos líquidos da reação entre epicloridrina e bisfenol A, normalmente chamadas epóxis a base de DGEBA. Esta mistura resulta em resinas com diferentes tipos de viscosidade, adequadas as mais diversas aplicações. Neste tipo de resina têm-se sistemas que vão de uma condição líquida até uma forma sólida, com fusão a temperaturas superiores a 175°C. Geralmente para altos pontos de fusão ocorrem maiores viscosidades e para estas resinas normalmente menos endurecedor é necessário. Assim, as propriedades de cura para as resinas apresentadas são praticamente as mesmas com o detalhe de que a viscosidade aumenta e atua diretamente nas propriedades físicas do material. A indústria de componentes eletrônicos é uma das grandes consumidoras de resinas epóxi, buscando resinas com baixas contaminações por íons, particularmente íons cloro e sódio. A montagem de circuitos impressos é uma tecnologia de alta precisão e a presença de íons pode provocar alguma degradação da resina, prejudicando o isolamento elétrico do material. Na Figura 16 é apresentada a estrutura química de uma molécula de DGEBA.

Figura 16 – Estrutura química da molécula de DGEBA.

- Resinas epóxi cicloalifáticas: As resinas epóxi cicloalifáticas são caracterizadas por um anel saturado presente na estrutura. Estas resinas são livres de reações de hidrólise provocadas por cloretos, o que garante melhores propriedades eletrônicas. Resinas à base de DGEBA são sensíveis a esta reação, como já exposto, possuindo boas propriedades elétricas, mas não tão boas quanto às apresentadas por resinas cicloalifáticas. As resinas cicloalifáticas possuem uma resistência superior a arcos elétricos, boas propriedades elétricas sob condições adversas, e boa retenção de cor. Algumas resinas deste grupo possuem viscosidades bastante baixas, servindo como diluentes reativos na confecção de laminados. A maioria dos cicloalifáticos é curada com anidridos, mas alguns cicloalifáticos também reagem com aminas. Sistemas epóxi com resinas cicloalifáticas apresentam

vantagens sobre outros sistemas compostos à base de glicidil éter, sobretudo na habilidade de reagir e produzir ligações químicas bastante fortes sobre superfícies de materiais limpos precariamente ou até sobre metais contaminados com óleos [18]. Na Figura 17 é apresentada a estrutura química de uma molécula de uma resina epóxi a base de cicloalifáticos.

Figura 17 – Estrutura química de um cicloalifático epoxidado usado na formação de uma resina epóxi a base de cicloalifáticos.

- Resinas epóxi a base de novolacas: resinas novolacas à base de fenol ou cresol reagem com epicloridrina e produzem resinas epóxi a base de novolacas. As novolacas são líquidos altamente viscosos ou semi-sólidos. A sua mistura com resinas epóxis melhora as propriedades físicas da resina resultante, melhorando inclusive o seu manuseio. A viscosidade destes sistemas normalmente é bastante alta, mas decai rapidamente com a adição de calor. Elas curam mais rápido que resinas epóxi à base de DBEBA e apresentam altos calores de reação. A resistência a solventes e outros produtos químicos em resinas epóxi à base de novolacas é excelente. A multifuncionalidade presente nesta resina contribui para altas reatividades e uma alta densidade de ligações. A estabilidade térmica de resinas epóxi à base de novolacas fenólicas é bastante útil em adesivos, laminados estruturais e elétricos, tintas e vernizes, e para encapsulamento para elevadas temperaturas de serviço. Na Figura 18 é apresentada a estrutura química de uma molécula de resina epóxi a base de novolacas.

Figura 18 – Estrutura química de uma resina epóxi a base de novolaca.

- Resinas epóxi à base de bisfenol F: As resinas epóxi feitas a partir de bisfenol F (DGEBF) apresentam uma baixa viscosidade, permitindo a incorporação de altos valores de cargas. A alta concentração de grupos epóxi e alta funcionalidade em resinas com bisfenol F resultam em resinas com resistência química comparada a outras resinas epóxi convencionais. Este tipo de resina epóxi é usado em sistemas com alto teor de sólidos e com alta resistência mecânica, como tanques e linhas de tubulação, pisos industriais, estradas e pontes, adesivos estruturais, vernizes isolantes entre outras aplicações [25]. Na Figura 19 é apresentada a estrutura química de uma molécula de resina epóxi a base de bisfenol F.

Figura 19 – Estrutura química de uma resina a base de bisfenol F.

- Resinas epóxi bromadas: Esta variedade de resina epóxi é largamente utilizada quando são necessárias propriedades antichama no material que se quer produzir. Compostos a base de outros halogênios, como flúor, também possuem excelente resistência à chama, além de uma boa resistência a intempéries. O aumento do teor de halogênios geralmente provoca o aumento da viscosidade da resina e são comuns resinas produzidas com outros halogênios como cloro também. Na Figura 20 é apresentada a estrutura química de uma resina epóxi bromada.

Figura 20 – Estrutura química de uma resina epóxi bromada.

- Resinas epóxi derivadas de fenóis e glicidil éter polinucleares: Esta foi uma das primeiras resinas polifuncionais disponíveis comercialmente. A sua polifuncionalidade proporciona um melhoramento da estabilidade térmica,

resistência química, e propriedades mecânicas e elétricas de sistemas a base de bisfenol A. Pode ser usada em compostos pré-moldados e adesivos, e também como um aditivo para melhorar o desempenho de sistemas para laminação, sendo utilizada sólida ou em solução. Na Figura 21 é apresentada a estrutura química de uma molécula de resina epóxi derivada de fenóis e glicidil éter polinucleares.

Figura 21 – Estrutura química de uma resina epóxi derivada de fenóis e glicidil éter polinucleares.

2.2.5. Endurecedores ou Agentes de Reticulação

Os endurecedores, ou agentes de reticulação, usados na mistura indicam a maior parte das regras determinando as propriedades finais, assim como o acabamento e o controle da reação de cura dos produtos produzidos com resinas epóxi. Os principais compostos como endurecedores ou agentes de reticulação utilizados atualmente são à base de aminas alifáticas, aminas aromáticas, anidridos, endurecedores catalíticos (catalisadores) [18].

Normalmente, misturas de diferentes compostos são usadas para modificar o ciclo de cura de um composto e suas propriedades quando curado. Abaixo se tem maiores detalhes para cada um dos endurecedores ou agentes de reticulação mencionados:

- Aminas alifáticas: Aminas alifáticas como dietilenotriamina (DETA) são amplamente usadas para a cura de resinas epóxi em temperatura ambiente usando pequenas quantidades de resina ou filmes. Este tipo de amina proporciona reações altamente exotérmicas durante a cura, e provoca superaquecimento se utilizada em quantidades maiores, prejudicando as propriedades finais do produto que se deseja fabricar. Dentre as desvantagens deste tipo de reagente pode-se citar pequenos tempos de uso em mistura com a resina e a tendência de se misturar com ar facilmente, o que termina inibindo o endurecedor para a sua função. DETA e agentes similares são usados para adesivos, vernizes e laminados. Dentre as aminas

alifáticas também ocorrem endurecedores ou agentes de reticulação mais lentos, como dimetilaminopropilamina (DMAPA) e dietilaminopropilamina (DEAPA). Estes são requisitados em aplicações como manufatura de estruturas (carcaças de objetos), moldagem e outros processos que façam uso de maiores quantidades de resina. Reagentes como estes, diferentemente do DETA, não oferecem problemas quanto ao calor liberado na reação de cura. O calor necessário à cura é fornecido com estufas ou fornos sem provocar degradações no material. As aminas alifáticas podem produzir resinas epóxi de boa qualidade utilizáveis em temperatura na faixa de 80 a 100°C e com boas resistências elétricas, físicas e químicas em temperaturas superiores a 70°C. Na Figura 22 é apresentada uma molécula de DETA, uma amina alifática.

Figura 22 – Dietilenotriamina (DETA).

- Aminas aromáticas: Este tipo de amina normalmente se apresenta em uma forma sólida e é usada em temperaturas moderadas como endurecedor. Pode-se citar como exemplos a metafenilenodiamina (MPDA) e metileno dianilina (MDA). Estas aminas são geralmente solubilizadas em misturas líquidas devido ao inconveniente de dissolverem-se apenas quando aquecidas. O tempo de cura necessário para ocorrer a reação de cura é geralmente maior do que o observado para aminas alifáticas [27]. As resinas produzidas apresentam boa resistência química e boas propriedades elétricas, e demonstram as melhores propriedades físicas entre todos os sistemas epóxis existentes. A temperatura de uso indicada para os produtos feitos com este tipo de endurecedor é de 135°C. As aminas aromáticas também oferecem a vantagem de possibilitar o uso em misturas de resina e endurecedor em sistemas parcialmente curados, possibilitando o uso de calor para fundir a mistura, se necessário, sem a necessidade de atingir um estágio completo de cura. Na Figura 23 é apresentada a estrutura molecular do MDA, uma amina aromática.

Figura 23 – Estrutura molecular de um endurecedor a base de aminas aromáticas: metileno diamino (MDA).

- Anidridos: Resinas epóxi curadas com anidridos são úteis em temperaturas mais altas que resinas curadas com outros endurecedores ou agentes de reticulação. Assim como no caso das aminas aromáticas, é indicado o uso na forma de soluções. A quantidade de anidrido também deve ser bem controlada, podendo prejudicar a performance do material em altas temperaturas, se forem colocados excessos de reagente. Dentre as vantagens do uso de anidridos é a baixa liberação de calor durante a reação de cura. A grande desvantagem fica por conta da necessidade de longos ciclos de cura em altas temperaturas. Como exemplo deste tipo de endurecedor tem-se anidrido ftálico (PA), anidrido metil nadico (MNA) e dianidrido piromelítico dentre outros. Na Figura 24 é apresentada a estrutura molecular de um endurecedor ou agente de reticulação a base de anidridos.

Figura 24 – Estrutura molecular do endurecedor a base de anidridos: Anidrido Ftálico.

- Endurecedores catalíticos: Esta classe de reagentes é um grupo de compostos que promovem a reação sem serem consumidos no processo. Sistemas catalíticos estáveis podem ser desenvolvidos com diversos tipos de catalisadores como complexos de trifluoro-boro. A quantidade de catalisador usado varia de 2 a 10 partes para 100 partes de resina. Alguns dos catalisadores mais utilizados são os seguintes: benzildimetilamida (BDMA), trifluoro-boro mono-etilamina (BF₃.MEA) e 2-metilimidazol (2-MI) [27]. Na Figura 25 é apresentada a estrutura química de um endurecedor catalítico para resinas epóxi.

Figura 25 – Estrutura molecular do 2-metilimidazol (2-MI), usado como endurecedor catalítico para resinas epóxi.

2.2.6. Aditivos

Aditivos são produtos químicos responsáveis pelo melhoramento de propriedades na resina produzida ou conferir alguma propriedade que a resina não possui [27]. Dentre os tipos de aditivos aplicáveis às resinas epóxi, existem diluentes reativos, flexibilizantes reativos, extensores, estabilizantes, retardadores de chama, cargas, corantes e pigmentos, e plastificantes. Abaixo, maiores detalhes de cada um destes aditivos:

- Diluentes reativos: A ação dos diluentes reativos é diretamente vinculada a redução de viscosidade do sistema epóxi. Como exemplo de diluentes pode-se citar o butil glicidil éter. Ele atua reduzindo a viscosidade de valores da ordem de 12000mPa.s para uma resina epóxi a base de DGEBA, para valores da ordem de 2500mPa.s quando adicionado em 5 partes para 100 partes de resina. Normalmente o valor limite para a utilização de diluentes é da ordem de 5% na concentração total do sistema. Valores superiores a 5% provocam perdas nas propriedades da resina, reduzindo consideravelmente propriedades elétricas, mecânicas e químicas;
- Flexibilizantes reativos: Os flexibilizantes atuam aumentando flexibilidade, adesão, resistência química e modificando propriedades elétricas. Como exemplos tem-se os polisulfetos, uretanas, polibutadienos, poliésteres que copolimerizam facilmente com resinas epóxi;
- Extensores: Asfaltos, ceras e graxas são extensores não-reativos usados para modificar propriedades de resinas epóxi e reduzir o custo dos compostos. Geralmente este tipo de aditivo é usado em aplicações onde são necessários grandes volumes de material como em pavimentos e construções. Novas resinas estão sendo desenvolvidas baseadas em redes interpenetrantes e fazem uso amplamente deste tipo de aditivo. Como

exemplo destes casos, existem as redes produzidas da associação de epóxis com poli(butil acrilato), buscando uma maior resistência a fraturas;

- Estabilizantes: Utilizados para casos onde a resina epóxi sofra grande efeito das condições ambientais do seu local de aplicação. Evitam, principalmente, a deterioração em termos de integridade mecânica pela exposição à radiação, tal como a ultravioleta, e pela oxidação dos polímeros pela reação com moléculas de oxigênio;
- Retardadores de Chama: Este tipo de aditivo aumenta a resistência a flamabilidade. Atua diretamente pela interferência no processo de combustão na fase gasosa ou pela iniciação de uma reação química que causa o resfriamento e o fim da chama. Alguns exemplos dos retardadores usados em sistemas epóxi são pentabromodifenilóxido, decabromodifenil óxido entre outros compostos halogenados como parafinas e compostos alicíclicos clorados [28];
- Cargas: A maioria das resinas comerciais possui cargas na forma de pós ou fibras. As cargas têm grande influência nas propriedades de uma resina epóxi. Elas melhoram a resistência à tração e compressão, à abrasão, aumentam a dureza e a estabilidade térmica, modificam a viscosidade da resina não curada, aumentam o tempo de uso da resina, reduzem a exotermia, reduzem a contração volumétrica durante a cura, aumentam a condutividade térmica, reduzem a expansão térmica, e aumentam a resistência química e a solventes. Normalmente as cargas possuem baixo custo e suas características físicas garantem reprodutibilidade na composição, tamanho de partícula e forma. A incorporação das cargas é feita facilmente na resina epóxi, permanecendo em suspensão na mistura. Substituem em algum volume a maioria das resinas de custo mais elevado, diminuindo o preço do produto final. Dentre as principais cargas tem-se alumina, carbonato de cálcio, dióxido de silício, etc [17];
- Corantes e pigmentos: Estes aditivos são responsáveis pela coloração da resina. Os corantes dissolvem-se até fazer parte da estrutura molecular do polímero. Os pigmentos não se dissolvem, permanecendo como fase separada; consistem de partículas de pequeno tamanho. A tolerância de pigmentos e corantes, orgânicos e inorgânicos pelas diferentes resinas termofixas é grande. O mesmo ocorre para a maioria das resinas epóxi.

2.3. PROCESSOS DE CURA

A seleção de processos de cura apropriados depende dos requisitos necessários ao uso e à aplicação da resina (técnicas de processamento, condições de cura, e propriedades físicas após a cura, etc).

Os principais processos de cura de uma resina epóxi são basicamente de quatro tipos: cura térmica com agentes de cura co-reativos ou catalíticos, cura por irradiação com ultravioleta (UV), cura por irradiação com feixe de elétrons (EB), e cura por irradiação com micro-ondas. Cada um desses processos possui características próprias, sobretudo pela cinética de reação envolvida, e pela forma ao qual a energia absorvida atua sobre os reagentes.

2.3.1. Cura Térmica com Agentes de Cura Co-reativos e/ou Catalíticos

Além de afetar a viscosidade e a reatividade da resina, os agentes de cura determinam os tipos de ligações formadas e o grau de cura que irá ocorrer. Assim, propriedades químicas, elétricas, mecânicas, e resistência térmica terminam por depender diretamente do tipo de agente de cura utilizado [25].

Os agentes de cura para resinas epóxi podem ser co-reativos ou catalíticos. A sua condição irá depender da forma em que a reação irá ocorrer. Um agente de cura poderá ser catalítico quando atuar como iniciador em um processo de homo-polimerização para resinas epóxi, ou como acelerador com outros endurecedores, ou agentes de reticulação, que serão co-monômeros no sistema epóxi durante o processo de cura.

A maioria dos processos de cura térmica ocorre através de mecanismos nucleofílicos. Os grupos reativos mais importantes como iniciadores catalíticos são ácidos de Lewis (trihaletos de boro, por exemplo), ou bases de Lewis (aminas terciárias, por exemplo). Para o caso dos agentes co-reativos temos como mais importantes os grupos com um átomo de hidrogênio ativo como aminas primárias e secundárias, fenóis, tióis, e ácidos carboxílicos (com seus anidridos derivados)[25].

Na Figura 26 são apresentadas as reações envolvidas para a realização da cura com o uso de agentes de cura co-reativos e/ou catalíticos.

Figura 26 – Reações de cura para resinas epóxi: iniciadores catalíticos e iniciadores co-reativos [25].

Os grupos funcionais próximos ao radical epóxido também afetam o processo de cura. Grupos eletrofílicos adjacentes ao grupo epóxido aumentam a reatividade da resina epóxi a reagentes nucleofílicos, enquanto retardam a mesma para reagentes eletrofílicos [25]. Em face da grande quantidade de agentes de cura co-reativos ou catalíticos existentes, detalhes específicos dos mesmos não serão apresentados aqui.

2.3.2. Cura via Irradiação com Ultravioleta

O processo de cura via irradiação de ultravioleta rapidamente tornou-se um método bastante utilizado no processamento de resinas epóxi livres de solventes, ou com um alto teor de sólidos presentes na formulação. Esta forma de processamento oferece um tempo de uso “infinito”, mas com taxas quase “instantâneas” de cura. Resinas epóxi cicloalifáticas são curadas em sua maior parte pelo processo empregando irradiação com ultravioleta [25].

Os iniciadores utilizados incluem sais de arildiazônio (ArN_2^+X^-), diariliodônio ($\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$), e sais do Grupo 16, especialmente os sais de enxofre carregados com cargas positivas ($\text{Ar}_3\text{S}^+\text{X}^-$). Os ânions devem ser pouco nucleofílicos, como tetrafluoroboratos e hexafluorofosfatos, para promover tanto crescimento quanto terminação de cadeia no polímero. Sob irradiação de

ultravioleta, os iniciadores geram um ácido de Bronsted, o qual polimeriza a resina através de mecanismos eletrofílicos. A quebra pela irradiação dos sais de diariliodônio e de triarilsulfônio proporciona a geração de um cátion radical, o que retira um átomo de hidrogênio de um reagente doador apropriado. Na Figura 27 são mostradas as reações de formação de radical em processo via irradiação com ultravioleta.

Figura 27 – Reação de formação de radical para polimerização via irradiação com ultravioleta [25].

Dessa maneira, a perda de um próton forma o ácido de Bronsted HPF_6 , e a cura catalítica da resina epóxi ocorre através de um intermediário (Figura 28):

Figura 28 – Mecanismo de reação de polimerização via irradiação com ultravioleta através do ácido HPF_6 . [25]

Em presença dos sais de triarilsulfônio e de diariliodônio, a polimerização prossegue até que a irradiação de UV é concluída. Este fenômeno é chamado de “dark cure” ou cura às escuras, e é devido a este tipo de condição que é gerado um “superácido” a partir de um cátion específico. O processo de cura é iniciado através da irradiação de UV, e indiretamente, curado termicamente.

Por outro lado, reações com sais de dialquilfenacil sulfônico proporcionam dissociação reversível sob irradiação com UV, com a formação de um ácido de Bronsted e um composto orgânico conhecido como ilido. A parada da irradiação com UV resulta na terminação da homopolimerização da resina epóxi, na medida que o ácido é consumido na reação inversa com o ilido [25] (vide Figura 29).

Figura 29 – Reação reversível de formação de iniciador via irradiação com UV.

Este tipo de comportamento proporciona um melhor controle no grau de cura. Os sais de dialquilfenacil sulfônio são estáveis em resinas epóxi da temperatura ambiente até temperaturas na ordem de 150°C, por duas horas. Este tipo de processo tem despertado interesse comercial, especialmente em resinas epóxi cicloalifáticas, e sua utilização vem crescendo nos últimos anos.

2.3.3. Cura via Feixe de Elétrons

O processo de cura via feixe de elétrons ocorre de forma bastante similar ao processo via ultravioleta. O feixe de elétrons, ao interagir com o material a ser irradiado, produz íons e radicais livres em estado energético excitado, capazes de iniciar e propagar uma polimerização. Assim, diferentes tipos de resina podem ser polimerizadas utilizando-se de radicais livres e íons, como as resinas epoxídicas acrílicas, cuja cura ocorre por meio de radicais livres, ou as resinas epoxídicas com iniciador catiônico (diariliodônio e triariliodônio), cuja cura ocorre por meio de cátions [48].

Na polimerização por meio de radicais livres, a formação de radicais ocorre nos acrilatos ou metacrilatos contidos nos oligômeros epoxídicos. Resinas epoxídicas acrílicas geralmente estão na forma de oligômeros contendo ligação dupla, e não precisam de iniciadores quando irradiados por feixe de elétrons. Este tipo de resina é amplamente utilizada na composição de revestimentos e adesivos, possuindo algumas restrições para uso em compósitos em face de proporcionar alta contração quando curada, e baixos valores de Tg.

Na Figura 30 segue exemplo de oligômero polimerizável via radicais livres, produzidos por feixe de elétrons.

Figura 30 – Estrutura do diacrilato de bisfenol A: oligômero polimerizável via radicais livres [48].

Resinas comerciais DGEBA, DGEBF, cicloalifáticas e novolacas podem ser curadas quando irradiadas por feixe de elétrons, através da polimerização catiônica. Estes tipos de resinas, diferentemente das polimerizadas via radicais livres, proporcionam materiais com Tg superiores e propriedades mecânicas similares ou um pouco inferiores às das mesmas resinas curadas pelos processos térmicos convencionais.

O processo via polimerização catiônica, aplicando irradiação via feixe de elétrons, necessita da adição de 1% a 3% de um iniciador catiônico em relação à massa de resina, energia alta fornecida pelo irradiador, com taxas de doses controladas para iniciar a polimerização e a formação de ligações cruzadas. A cura por feixe de elétrons é realizada à temperatura ambiente, entretanto, a entalpia de reação de cura pode elevar a temperatura da matriz até atingir aproximadamente 90°C. Dentre os iniciadores catiônicos existentes no mercado, os sais de diariliodônio e de triarilsulfônio estão entre os mais utilizados [46].

2.3.4. Cura via Irradiação com Micro-ondas

As reações de cura através da irradiação com micro-ondas, em linhas gerais, seguem os mesmos passos observados no processo de cura térmica. A partir que um determinado nível energético inicial, os reagentes colidem entre si em uma determinada orientação que favorece a formação de um complexo ativado, de maior energia. A diferença entre o nível inicial e o nível atingido pelo complexo ativado é a chamada energia de ativação, que é a energia que o sistema deve absorver do meio reacional para que ocorra a reação química. Após o momento que o estado de nível energético superior é atingido, os reagentes rapidamente se convertem em produtos, reduzindo o nível de energia para um novo estado. Na Figura 31 é apresentado um

diagrama apresentando as etapas de uma reação química simples A+B resultando em A-B.

Figura 31 – Diagrama de energia de ativação entre reagentes e produtos [47].

O diferencial existente com relação à cura via irradiação com micro-ondas é que as micro-ondas não alteram a energia de ativação, mas aumentam a eficiência na transferência de energia. Assim, com uma transferência de energia mais intensa e localizada, é criado com mais facilidade o momento para que os reagentes alcancem a barreira de energia necessária para a reação, aumentando a velocidade da reação em relação ao aquecimento convencional [47].

A irradiação por micro-ondas transfere energia em 10^{-9} s para cada ciclo de energia eletromagnética empregada. A cinética de relaxação para as moléculas envolvidas, para esse nível de energia, é de aproximadamente 10^{-5} s. Isso significa que a energia se transfere mais rapidamente (quase instantaneamente) do que as moléculas conseguem relaxar, resultando em uma condição fora do equilíbrio e temperaturas muito altas, afetando assim a velocidade do sistema como um todo. O tempo de vida dos complexos ativados é de aproximadamente 10^{-13} s, sendo mais curto do que a taxa de transferência de energia por micro-ondas.

Apesar disso, alguns complexos ativados são estabilizados por ressonância e seus tempos de vida ficam maiores, em torno de 10^{-9} s, que é o tempo de transferência de energia a cada ciclo. Nessas reações os complexos ativados mais estáveis, são formados e decompostos ao mesmo tempo, reforçando ainda mais o “efeito micro-ondas”. Muitos dos complexos ativados têm um caráter mais polar e outros, iônicos, tornando-os bons candidatos para transferência de energia

por micro-ondas [47].

Considerando-se a Equação de Arrhenius, a velocidade de uma reação depende de dois fatores: o número de colisões efetivas entre as moléculas, e da fração de moléculas que atingem a energia mínima para alcançar a barreira de energia de ativação. Se a incidência de micro-ondas aumenta a probabilidade de choques efetivos, sua influência será claramente notada. Alguns autores acreditam que as micro-ondas afetam a orientação das moléculas para a colisão efetiva e a energia de ativação do processo, mas ainda não existem evidências concretas. No entanto, sabe-se que as micro-ondas afetam a temperatura da reação [47].

2.4. FIBRA DE VIDRO

2.4.1. Histórico

Os primeiros usos que se tem registro de fibras de vidro datam da Antiguidade. Artesãos egípcios, após a fusão de diferentes tipos de misturas de óxidos, produziam manualmente fibras curtas, de diversas cores para fins decorativos. Este conhecimento foi mantido com o passar dos anos, permanecendo quase o mesmo até o final do século XIX.

Com o advento da Revolução Industrial, novos processos para produção de materiais foram desenvolvidos, incluindo-se neste contexto também a fabricação de fibras de vidro. Nos primeiros anos do século XX foram estabelecidas na Alemanha e Inglaterra as primeiras plantas comerciais para a produção de fibras curtas. Um pouco mais tarde, em 1938, foi estabelecido pela empresa Owens-Corning o primeiro processo para a fabricação de fibras longas, para uso em isolamento térmico de motores.

Os primeiros usos de fibra de vidro como reforço datam dos anos de 1940, quando durante o esforço de guerra empreendido pelos EUA uma certa quantidade de resina poliéster catalisada caiu sobre algumas camadas de fibra de vidro, acidentalmente. O novo material mostrou-se bastante resistente e leve em comparação com os demais materiais, sendo imediatamente utilizado na fabricação de tanques de combustível, domos para radar, entre outras aplicações. Este foi o início do uso de fibra de vidro como reforço em materiais compósitos [29].

2.4.2. Fabricação

A fabricação de fibras de vidro inicia-se com a mistura das matérias-primas em um misturador mecânico, a seco, até completa dispersão. Logo após mistura, a massa resultante é conduzida para um forno refratário, onde é aquecida a cerca de 1450⁰C para fusão. A transformação da massa fundida em fios é feita pelo processo de fiação por fusão.

O vidro fundido é conduzido para uma placa de platina com milhares de furos com dimensão controlada (microfuros, de 12 a 16 µm), também conhecida

como fieira, resultando por fim na obtenção de filamentos contínuos. O diâmetro das fibras de vidro também pode ser afetado por outros fatores além do diâmetro da fieira. Variações na temperatura da fieira e na velocidade da bobinadeira, ao final do processo de fiação, também podem provocar alterações no produto final obtido. Estes parâmetros alteram a densidade linear de material, resultando em fios mais finos ou espessos conforme a necessidade.

Após a saída da fieira, as fibras recebem um tratamento superficial conhecido como encimagem. A encimagem constitui-se de uma emulsão aquosa que contem agentes de ligação, formadores de filme, agentes anti-estáticos, lubrificantes, entre outros componentes. Este tratamento tem diversas funções dentre elas prover flexibilidade ao material, promover adesão aos polímeros que serão usados como matriz, e proteção superficial para manuseio e contato com equipamentos.

Para a produção de tecidos, mantas, e outros produtos a partir de fibras longas ainda também são adicionados a encimagem agentes lubrificantes para proteção das fibras ao contato com elementos mecânicos e cerâmicos dos teares [30]. As fibras de vidro podem ser adequadas, a partir de sua composição, a diferentes tipos de aplicações. Abaixo, na Tabela 5, seguem resumidamente algumas propriedades sobre as principais fibras disponíveis comercialmente.

Tabela 5 – Propriedades e principais constituintes de fibras de vidro comerciais.

Propriedades	Tipo A	Tipo AR	Tipo C	Tipo E	Tipo E-CR	Tipo S
Densidade (g/cm ³)	2,54	-	2,49	2,54	-	2,48
Módulo de Elasticidade (GPa)	-	-	69,0	72,4	-	85,5
Alongamento (25%)	-	-	4,8	4,8	-	5,7
Principais Constituintes	Elevado teor de álcalis	Óxido de Zircônio (16%)	Sódio-Borosilicato	Alumino-Borossilicatos e reduzido teor de álcalis	Ausência de Boro	-
Usos	Aplicações cuja resist. química é requerida	Aplicação cuja resist. ambientes alcalinos é requerida (reforço p/ concreto, p. ex.)	Barreira química interior de tanques, etc.	Aplicações cuja resist.mec. e quím. são requeridas	Aplicação cuja resist. a amb. ácidos é requerida	Aplicações cuja resist. mecânica e térmica são requeridas

A Figura 32 apresenta um fluxograma de produção de fibras de vidro, desde a mistura das matérias-primas, até os tipos de produtos obtidos [31].

Figura 32 – Esquema de Produção de Fibra de Vidro, da Fusão da Matéria-Prima até a Obtenção da Fibra em suas Diferentes Formas de Uso [31].

2.5. FIBRA DE CARBONO

2.5.1. Introdução

O termo fibra de carbono refere-se a fibras que possuem pelo menos 92% de teor de carbono em sua composição. As fibras de carbono podem ter diferentes constituições, com fibras curtas ou longas, e sua estrutura molecular pode ser cristalina, amorfa ou parcialmente cristalina, dependendo do processo de produção escolhido. Normalmente, a estrutura da fibra de carbono é apresentada como uma estrutura quase “grafítica”, com uma série de planos sobrepostos entre si (vide Figura 33) [32].

Figura 33 – Estrutura molecular da fibra de carbono [32].

Face ao comportamento de sua estrutura molecular, a fibra de carbono tende a ser um material altamente anisotrópico, apresentando suas principais propriedades associadas ao alinhamento das moléculas de carbono dentro da estrutura. Propriedades mecânicas e físicas como módulo de elasticidade, tensão de ruptura, condutividade térmica, coeficiente de expansão, por exemplo, são altamente dependentes deste tipo de estrutura.

2.5.2. Principais Tipos

As fibras de carbono comerciais são divididas em três tipos, a saber: uso geral (GP, *general purpose*), alta performance (HP, *high-performance*), e fibras de

carbono ativadas (ACF, *activated carbon fiber*).

As fibras de uso geral são caracterizadas por uma estrutura amorfa e isotrópica, com baixa resistência a tração, baixo módulo de elasticidade, e baixo custo. As fibras de alta performance são caracterizadas por valores de resistência à tração e módulo de elasticidade médios a altos. A maior parte das fibras de alta performance possui altos módulos principalmente a altos teores de carbono, e por serem mais anisotrópicas. As fibras de carbono ativado, diferentemente das demais, são caracterizadas pela presença de um grande número de microporos abertos, que atuam como pontos de adsorção.

Os principais processos utilizados para a fabricação de fibras de carbono comerciais são dois: a partir de fibras de poliacrilonitrila (PAN), um polímero acrílico sintético similar ao utilizado na indústria têxtil; e a partir de piche, um subproduto de processos petroquímicos. Os processos seguem resumidos na Figura 34 logo a seguir.

Figura 34 – Principais processos comerciais para produção de fibra de carbono [32].

As fibras de carbono também podem ser classificadas conforme suas propriedades mecânicas. Considerando-se este tipo de classificação pode-se ter os seguintes tipos de fibras:

- Ultra High Modulus (UHM) – Ultra-Alto Módulo: fibras de carbono com módulo superior a 500GPa;

- High Modulus (HM) – Alto Módulo: fibras de carbono com módulo superior a 300GPa, e relação resistência à tração/módulo inferior a 1% ;
- Intermediate Modulus (IM) – Módulo Intermediário: fibras de carbono com módulo até a 300GPa, e relação resistência à tração/módulo acima 10^{-2} ;
- Low Modulus – Baixo Módulo: fibras de carbono com módulo em torno de 100GPa e baixa resistência à tração. Este tipo de fibra de carbono possui estrutura quase isotrópica; e
- High Tensile Strength (HT) – Alta Resistência à Tração: fibras de carbono com resistência a tração até 3GPa, e relação resistência à tração/módulo entre $1,5$ e 2×10^{-2} .

A Figura 35 mostra dois gráficos indicando onde os tipos de fibras de carbono se encontram em um diagrama de resistência a tração versus módulo de elasticidade, bem como a sua relação com as suas principais aplicações [14].

Figura 35 – Gráficos comparativos de resistência a tração versus módulo de elasticidade: tipos de fibras e suas aplicações.

As fibras produzidas a partir de PAN são a maioria no mercado atualmente, dominando a maior parte das aplicações de engenharia. A versatilidade associada ao processo de fabricação a partir de PAN permite uma maior gama de produtos, sobretudo com maiores resistências a tração, e módulos de elasticidade intermediários. Por outro lado, as fibras produzidas a partir de piche destacam-se em aplicações em que as fibras a partir de PAN são deficientes, como aplicações de engenharia que necessitam de altos módulos de elasticidade (reforço interno em colunas e pilares de prédios e viadutos, por exemplo) [33].

2.6. MICRO-ONDAS

2.6.1. Introdução

As micro-ondas formam uma parte do espectro eletromagnético contínuo que se estende de baixas frequências até radiações de maior energia, como raios cósmicos, conforme Tabela 6 [34].

Tabela 6 – Espectro eletromagnético.

Região	Frequência (Hz)	Comprimento de onda
Frequências de áudio	$30 - 30 \cdot 10^3$	Maior que 10km
Frequências de rádio	$30 \cdot 10^3 - 30 \cdot 10^{11}$	10km – 1mm
Infravermelho	$3 \cdot 10^{11} - 4,1 \cdot 10^{14}$	1mm – 730nm
Visível	$4,1 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$	730nm – 400nm
Ultravioleta	$7,5 \cdot 10^{14} - 10^{17}$	400nm – 0,3nm
Raios-X	Maior que 10^{17}	Menor que 3nm
Raios gama	Maior que 10^{20}	Menor que 3nm
Raios cósmicos	Maior que 10^{20}	Menor que 3nm

Nesta faixa de frequências, as frequências de rádio se dividem em bandas, como é apresentado na Tabela 7. As bandas 9, 10, e 11 constituem a faixa de frequências de micro-ondas, que são limitadas nas baixas frequências pela banda de VHF (very high frequencies), e nas altas frequências pela banda de infravermelho próximo. Assim, por suas características, as micro-ondas propagam-se pelo vácuo a velocidade da luz, como qualquer outro tipo de radiação do espectro eletromagnético, na faixa de frequências de 300MHz até 300GHz [34].

Tabela 7 – Bandas de frequência.

Banda	Denominação	Limites de Frequência
4	Frequências muito baixas – Very low frequencies (VLF)	3 – 30kHz
5	Frequências baixas – Low frequencies (LF)	30 – 300kHz
6	Frequências médias – Medium frequencies (MF)	300 – 3MHz
7	Frequências altas – High frequencies (HF)	3 – 30MHz
8	Frequências muito altas – Very high frequencies (VHF)	30 – 300MHz
9	Frequências ultra altas – Ultra high frequencies (UHF)	300 – 3GHz
10	Frequências super altas – Super high frequencies (SHF)	3 – 30GHz
11	Frequências extremamente altas – Extremely high frequencies (EHF)	30 – 300GHz

As micro-ondas, assim como as demais frequências do espectro que são usadas em telecomunicações (para celulares, televisões, radares, etc) foram regulamentadas por organismos internacionais, sendo designado o seu uso para fins industriais, científicos e médicos (ISM – Industrial, Scientific, and Medical – applications). As frequências regulamentadas encontram-se na Tabela 8 [34].

Tabela 8 – Bandas ISM.

Banda	Frequência Central
433,05 – 434,97 MHz	433,92MHz
902 – 928 MHz	915MHz
2400 – 2500 MHz	2450MHz
5725 – 5875 MHz	5800MHz
24 – 24,25 GHz	24125GHz
61 – 61,5 GHz	61,25GHz
122 – 123 GHz	122,5GHz
244 – 246 GHz	245GHz

Quanto às aplicações, as frequências de microondas são classificadas em: 915 $\pm$ 25 MHz para as aplicações industriais, 2450 $\pm$ 13 MHz para as científicas e 5800 $\pm$ 75 e 24125 $\pm$ 125 MHz para a área médica [35].

2.6.2. Histórico

O uso de micro-ondas como uma fonte de aquecimento decorreu de uma outra invenção surgida durante a Segunda Guerra Mundial: o RADAR (“Radio Detection And Ranging”). Cientistas britânicos desenvolveram um dispositivo que gerava micro-ondas, conhecido como magnétron, que era o coração do RADAR. Em face de dificuldades técnicas e de produção na Inglaterra, eles foram buscar apoio nos EUA, de forma que pudessem usar o parque industrial americano para produzir o magnétron, imprescindível para equipar o sistema de defesa de seu país contra os ataques aéreos alemães.

Após um breve contato com o MIT (Massachusetts Institute of Technology), ocorreu um encontro dos cientistas britânicos com o engenheiro Percy L. Spencer, de uma pequena companhia chamada Raytheon. Após uma análise do projeto britânico, foram propostas mudanças no projeto original, tornando-o mais fácil de produzir e mais eficiente. Os britânicos aceitaram as alterações, de forma que ao final da guerra a Raytheon foi responsável pela fabricação de 80% dos magnétrons produzidos, tornando-se em seguida uma gigante do setor de eletrônica e telecomunicações. O uso de micro-ondas como fonte de aquecimento foi o passo seguinte.

Os cientistas britânicos tinham conhecimento de que a operação dos magnétrons gerava micro-ondas e calor também, mas foi Spencer que percebeu que poderia usar-se a radiação eletromagnética para o aquecimento de alimentos. Em 1945, Spencer notou que uma barra de doce em seu bolso derreteu quando ele ficou

a frente de um magnétron ligado. Intrigado com o ocorrido, em seguida ele realizou uma série de experimentos com outros alimentos, resultando no ano seguinte, 1946, no depósito da primeira patente de um forno para aquecer alimentos a partir do uso de micro-ondas. Em 1947 a Raytheon comercializava o primeiro forno de micro-ondas comercial [36].

Estudos para o processamento de polímeros via micro-ondas no começo dos anos de 1960 conduziram a diversas aplicações de sucesso em borrachas, em materiais têxteis, e na indústria de alimentos. O primeiro emprego de irradiação de micro-ondas associada a polímeros foi descrita em 1968, com a cura de resinas epóxi fazendo-se uso de um forno de micro-ondas doméstico. São relatadas na literatura algumas polimerizações ou copolimerizações, principalmente em cadeia, envolvendo diferentes tipos de monômeros [40].

Nos anos de 1980 este interesse renovou-se devido às propriedades intrínsecas existentes na aplicação de micro-ondas [41]. A Figura 36 ilustra a evolução das publicações realizadas sobre cura de compósitos via irradiação de micro-ondas, de 1971 a 2014.

Figura 36 – Publicações realizadas sobre cura de compósitos via irradiação de micro-ondas (fonte: Compendex) [42].

2.6.3. Interação Micro-ondas *versus* Materiais

De maneira geral, existem três tipos de categoriais as quais os materiais, quando submetidos à irradiação com micro-ondas, podem ser classificados quanto a

sua interação (propriedade dielétrica):

- Materiais transparentes (materiais com baixa perda dielétrica): a radiação atravessa o material com pouca ou nenhuma interferência do material sobre o campo de micro-ondas;
- Materiais opacos (condutores elétricos) a radiação é refletida e não penetra no material; e
- Materiais absorvedores (materiais com alta perda dielétrica): absorvem energia através da irradiação com micro-ondas até determinado nível, de acordo com o valor do coeficiente de perda dielétrica.

Na Figura 37 são apresentados os comportamentos dos três grupos de materiais: transparentes, opacos, e absorvedores de micro-ondas.

Figura 37 – Comparação entre os diferentes tipos de materiais: transparente, opaco, absorvedores (naturais e com materiais absorvedores adicionados).

Um quarto tipo de interação também pode ser observado quando é feita a adição de um material absorvedor em um material transparente a micro-ondas. É o tipo de interação observada em materiais compósitos ou materiais multifásicos, onde um dos materiais constituintes possui altos valores de perda dielétrica. A mistura de absorvedores é realizada de forma a aproveitar o aquecimento seletivo que a

irradiação com micro-ondas proporciona [43].

Para o calor ser gerado com o material, as micro-ondas devem ter capacidade de entrar no material, serem absorvidas e transmitir energia, como foi acima apresentado. A constante dielétrica (ϵ') e o fator de perda dielétrica (ϵ'') são as propriedades físicas que quantificam a capacidade da conversão de energia no interior de um material absorvedor de micro-ondas. Especificamente a constante dielétrica é uma medida que indica a polaridade de uma material ou substância, e o fator de perda dielétrica indica a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor [45].

Estes valores freqüentemente são expressos em termos da constante dielétrica complexa (ϵ^*), conforme apresentado na Equação 1 logo abaixo:

Equação 1:
$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$$

Outra forma utilizada para expressar a resposta dielétrica do material é o fator de dissipação, que significa a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor. O fator de dissipação é a razão entre o fator de perda dielétrica e a constante dielétrica, e é conhecido também como $\tan \delta$. Esta denominação deve-se a representação no diagrama de fasores para a representação da constante dielétrica complexa (ϵ^*), onde a variável δ é o ângulo entre as partes real (ϵ') e imaginária (ϵ''), e $\tan \delta$ é a inclinação do vetor representado.

Quanto maior o valor do fator de dissipação, mais um material é aquecido por microondas [45]. Na Equação 2 segue a apresentação da fórmula:

Equação 2:
$$\tan \delta = (\epsilon'' / \epsilon')$$

Os processos de transferência de energia entre as moléculas, em materiais absorvedores de micro-ondas, podem ser de dois tipos: rotação de dipolo, e condução iônica.

Para freqüências de radiação altas (como ultravioleta, por exemplo), os dipolos não conseguem acompanhar as mudanças do campo elétrico, e para freqüências muito baixas (como infravermelho, por exemplo) a reorientação molecular é muito mais rápida do que a alternância dos campos. Para ambos os

casos, não irá ocorrer o aquecimento do material. Para frequências compreendidas entre estes dois casos limites, os dipolos elétricos acompanham as mudanças do campo elétrico e parte da energia eletromagnética é armazenada, se transformando em calor, devido ao atrito dos dipolos com as moléculas vizinhas [46].

O aquecimento a partir da rotação de dipolos relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor [36].

Uma representação esquemática é mostrada na Figura 38 onde se usou moléculas de água como exemplo:

Figura 38 – Esquema com representação de comportamento de moléculas de água sem e com campo eletromagnético [45].

No aquecimento de alimentos em um forno de micro-ondas doméstico o princípio é esse, utilizando como fonte de absorção de micro-ondas, moléculas de água, pois os alimentos geralmente contêm certo teor de água. A água é formada por moléculas polares. A radiação de micro-ondas, na frequência de 2,45 GHz, padrão em fornos de micro-ondas domésticos, e reatores para síntese, oscila $2,45 \times 10^9$ vezes por segundo, carregando energia que pode ser absorvida pelas moléculas de água, ocorrendo um pronto aquecimento [36].

Por outro lado, também se deve considerar a fração de calor gerado via condução iônica, principalmente em materiais que se encontram em sua forma líquida. O calor é gerado através da fricção que acontece através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação do campo eletromagnético. Esta geração depende do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes últimos com o solvente. Ao contrário do mecanismo de rotação do dipolo, o aumento de temperatura durante o aquecimento do material também resulta no incremento da

movilidade dos íons e, conseqüentemente, na maior eficiência do aquecimento pelo mecanismo de condução iônica [46].

Adicionalmente, o mecanismo de aquecimento via micro-ondas é independente da condutividade térmica do material irradiado. Dessa forma, o uso de micro-ondas oferece uma boa solução para operação com materiais que não possuem uma boa condutividade térmica, como é o caso dos polímeros, e esta forma relativamente nova de transferência de energia proporciona diversas vantagens distintas do aquecimento realizado em estufas e fornos convencionais:

- Altamente seletivo;
- Rápido (quase instantâneo); e
- Controlável.

A energia transmitida via micro-ondas possui um comprimento de onda grande se comparado a outras radiações, e oferece um maior poder de penetração que outras radiações, como ultravioleta ou feixe de elétrons. Apesar desta vantagem, a frequência de micro-ondas não oferece energia o suficiente para proporcionar a quebra de ligações químicas, ocorrendo somente aquecimento dissipativo acelerado, e a conseqüente distribuição de energia rapidamente através do volume do material [41].

Como a energia é transferida pelo campo eletromagnético, quaisquer não-uniformidades neste campo eletromagnético irão resultar em aquecimento irregular. Além disso, na medida em que os diferentes tipos de materiais são processados, ocorrem alterações físicas e estruturais que afetam as suas propriedades dielétricas. Na Figura 39 é apresentado o comportamento para alguns tipos de materiais.

Figura 39 – Fator de perda dielétrica versus energia absorvida por volume para alguns tipos de materiais [38].

Assim, a capacidade de micro-ondas para gerar calor também varia durante o processo. Transformações acentuadas na capacidade de absorção de microondas pelo material podem causar dificuldades com modelagem de processos e controle. Compreender a interação dos materiais com as micro-ondas é uma etapa importante dentro do processamento.

Na Figura 39, a diferença existente entre a capacidade de absorção de micro-ondas em resinas líquidas, por exemplo, é considerável se for realizada uma comparação com estas mesmas resinas após serem submetidas a processo de cura via micro-ondas (vide termofixos na figura acima). Definida esta etapa, faz-se necessária à definição do equipamento a ser utilizado no processamento [43].

2.6.4. O Efeito Micro-ondas

Desde o começo das primeiras pesquisas com o emprego de irradiação de micro-ondas para síntese química, foram notadas substanciais diferenças nos tipos de produtos obtidos, quantidade de produtos e taxa de reação dos reagentes. Estas diferenças levaram a especulações sobre a ocorrência de efeitos “específicos” e “não-térmicos” do aquecimento por micro-ondas.

Como exemplo desses efeitos, além de reações mais rápidas e com maiores rendimentos, existem ainda reações que normalmente não ocorrem com aquecimento convencional, mas que com a irradiação com micro-ondas passam a ocorrer. Também são verificadas mudanças na seletividade em reações quando as micro-ondas são empregadas [36].

Por exemplo, reações de Wittig (Wittig-Emmons-Horner), em síntese orgânica, já foram conduzidas em forno de micro-ondas doméstico em vaso aberto, na ausência de solventes. Um fato marcante observado neste caso, é que a reação de um derivado de esteróide não ocorreu usando o procedimento tradicional (reação em solução sob refluxo e aquecimento convencional). Outra reação, onde não são obtidos produtos por aquecimento convencional, é a saponificação do 2,4,6-trimetilbenzoato de octila. Porém com emprego de micro-ondas, a reação se desenvolveu com a formação do respectivo ácido com bons rendimentos [36].

Atualmente tem-se conhecimento de que na maior parte das vezes as reações assistidas por micro-ondas são influenciadas essencialmente por efeitos térmicos e cinéticos. Em outras palavras, as reações obtidas via irradiação de micro-

ondas são consequência de altas temperaturas atingidas muito rapidamente. Ainda existem controvérsias sobre a existência de “efeito específico”, que está relacionado a reações com resultados diferentes dos obtidos pelas vias convencionais, e os efeitos “não-térmicos”, ocasionados pela interação direta do campo elétrico e sua influência sobre as transformações químicas. O grande problema do estudo destes três efeitos (térmico, específico e não-térmico) é que dois ou três deles podem ocorrer ao mesmo tempo, sendo responsáveis pelo fenômeno observado, tornando uma avaliação clara e objetiva extremamente complexa [37].

2.6.5. Principais Fontes de Micro-ondas

Os equipamentos utilizados para processamento via micro-ondas, face ao uso para aquecimento, também são conhecidos como fornos. Diferentemente dos fornos comuns, um forno de micro-ondas é composto por três componentes: fonte de geração, transmissor, e aplicador (ou cavidade). Na Figura 40 segue apresentação das partes internas de um forno micro-ondas.

Figura 40 – Esquema com as principais partes de um micro-ondas (multimodo) [45].

A fonte de geração (válvula ou magnetron) produz a radiação eletromagnética, e o transmissor ou guia de onda fornece a energia eletromagnética a partir da fonte para o aplicador ou cavidade. No aplicador, a energia é absorvida e/ou refletida pelo material. O projeto da fonte, do transmissor, e do aplicador, bem

como a capacidade de combinar estes elementos em um sistema eficiente requerem conhecimento e compreensão da teoria de eletromagnetismo, e são um ponto-chave para a viabilidade do processamento de materiais [38].

2.7.5.1. Fontes de Geração de Micro-ondas

A geração de radiação eletromagnética de micro-ondas resulta da aceleração de cargas elétricas. Para alcançar a alta potência e frequências necessárias para o aquecimento de microondas, a maioria das fontes de micro-ondas são tubos de vácuo. Alguns tubos de vácuo que têm sido utilizados para o aquecimento via irradiação de microondas incluem magnetrons, tubos de ondas viajantes (TWT – traveling waves tubes) ou klystrons.

Atualmente os magnetrons são os geradores de micro-ondas de menor custo disponível, e também são os mais eficientes e seguros. Eles utilizam estruturas ressonantes para gerar o campo eletromagnético, e por isso, podem operar apenas com uma frequência fixa do campo eletromagnético. Diferentemente dos magnetrons, TWTs são usados para produzir sistemas mais complexos, com variação de frequência para irradiação com micro-ondas. O design de TWTs permite a utilização de uma larga banda de frequências de microondas no mesmo tubo. Dadas as suas diferenças, os princípios de funcionamento de magnetrons e TWTs são apresentados logo a seguir [38]:

- Magnetrons: Em um tubo de vácuo, o ânodo é mantido a um potencial elevado em relação ao cátodo. A diferença de potencial produz um forte campo elétrico, e o cátodo é aquecido para remover os elétrons de valência fracamente ligados. Uma vez que os elétrons são removidos a partir do cátodo, são acelerados para o ânodo através do campo elétrico. Um ímã externo é usado para criar um campo magnético perpendicular ao campo elétrico, e o campo magnético aplicado cria uma força circunferencial sobre o elétron. A força faz com que o elétron realize uma trajetória em espiral, criando uma nuvem de elétrons girante. Para que os elétrons sejam captados, uma antena é posicionada próxima a região onde se encontra a nuvem de elétrons, e os mesmos são direcionados para o transmissor, e por fim ao aplicador.

- TWT (Traveling Waves Tubes): Ao contrário dos magnetrons, onde o tubo é utilizado, tanto para criar a frequência das oscilações, quanto para amplificar o sinal, o TWT serve apenas como um amplificador. Um oscilador controlado por tensão gera o sinal de microondas. A tensão de entrada controla a frequência do oscilador e o sinal é então enviado para o TWT para amplificação. Uma vez que o oscilador determina a frequência de microondas, estes tipos de fontes são capazes de rapidamente alterar a frequência de saída. O TWT é constituído por dois componentes principais: o canhão de elétrons e a linha de transmissão helicoidal. Como não existem estruturas ressonantes, é possível para o TWT para amplificar uma grande faixa de frequências, dentro do mesmo tubo. O cátodo aquecido emite um fluxo de elétrons, que é acelerado para o ânodo, e o fluxo de elétrons é focado por um campo magnético externo [38].

Na Figura 41 são apresentados o magnetron e o TWT, de forma a mostrar as diferenças existentes no princípio de funcionamento de ambos geradores de micro-ondas.

Figura 41 – Geradores de micro-ondas: magnetron [39] e TWT [38].

2.7.5.2. Transmissores ou Guias de Onda

Os transmissores ou guias de onda captam a energia da fonte de micro-ondas e a direcionam para o aplicador ou cavidade. Em sistemas de baixa potência, as linhas de transmissão são geralmente cabos coaxiais, similares aos utilizados em aparelhos de televisão. Para altas frequências e altas potências de saída, as perdas

existentes nas linhas de transmissão tornam-se significantes, e guias de ondas são o transmissor escolhido. Os guias de ondas são tubos ocos nos quais as ondas eletromagnéticas se propagam. Dentre outros dispositivos utilizados juntamente com transmissores ou guias de onda tem-se:

- Circuladores: Quando os materiais são aquecidos, e não são bons absorvedores de energia eletromagnética, uma quantidade significativa de energia é freqüentemente refletida de volta para a fonte de micro-ondas. Esta potência refletida em excesso pode prejudicar os magnetrons. O circulador protege o equipamento de microondas, agindo como o equivalente de micro-ondas a um diodo de um circuito elétrico, de forma que as micro-ondas só passam através do circulador numa direção. Em circuladores de três vias, uma porta está conectada à fonte de microondas, outra está ligada ao aplicador ou cavidade, e a terceira porta está ligada a uma carga fictícia. A energia que é refletida de volta para o magnetron é desviada, e a carga fictícia, muitas vezes a água, absorve a energia refletida [38];
- Acopladores direcionais: No aquecimento via micro-ondas, a capacidade dos materiais absorverem energia depende diretamente de suas propriedades dielétricas. Esta informação é bastante importante quando no processamento de novos materiais, e de forma a quantificar a energia absorvida versus refletida são usados os acopladores direcionais. Os acopladores direcionais atuam na medição das quantidades de energia absorvida e refletida de forma a detectar pequenas quantidades de energia refletida. A partir da diferença entre a energia incidente e a refletida é possível obter-se os valores de energia absorvida pelo material; e
- Sintonizadores: Os sintonizadores são usados para otimizar a quantidade de energia absorvida por irradiação executada, através de medidas de impedância das micro-ondas. Assim a potência irradiada pode ser ajustada à quantidade de energia que o material pode absorver, minimizando a quantidade de radiação refletida [38].

2.7.5.3. Aplicadores ou Cavidades de Micro-ondas

O design do aplicador ou cavidade é uma etapa crítica para aquecimento via microondas porque a energia de microondas é transferida para o material através do aplicador. As distribuições de temperatura dentro do material submetido ao aquecimento por microondas são inerentes à distribuição dos campos elétricos no interior do aplicador. Para processamento de materiais, aplicadores ressonantes, como monomodo, multimodo, e sistemas de aplicação multimodo com variação de frequência, são mais comuns devido às elevadas intensidades de irradiação com micro-ondas que podem ser atingidas.

O tipo de aplicador utilizado em um sistema de processamento de micro-ondas, muitas vezes depende da natureza dos materiais a serem processados. Disponíveis comercialmente os sistemas de processamento do tipo monomodo, multimodo, e multimodo com variação de frequência são utilizados amplamente para a pesquisa de processamento via microondas.

No aplicador, ou cavidade monomodo, análises teóricas podem ser realizadas para descrever as respostas do sistema. Dada a geometria do aplicador, é muitas vezes possível resolver as equações de Maxwell analiticamente ou numericamente com as condições de contorno adequadas. O desenho de aplicadores do tipo monomodo é baseado na solução das equações de Maxwell para suportar um modo de ressonância. Conseqüentemente, o tamanho de aplicadores tipo monomodo é da ordem de cerca de um comprimento de onda, e para manter o modo de ressonância, estas cavidades necessitam de uma fonte de micro-ondas que tenha pequena variação na frequência de saída. Na Figura 42 segue esquema de aplicador ou cavidade monomodo.

Figura 42 – Modelo de aplicador ou cavidade monomodo [37].

Como o campo eletromagnético pode ser determinado por meios

analíticos ou de técnicas numéricas, as áreas de campo eletromagnético de alta e baixa intensidade são conhecidas. Assim os aplicadores do tipo monomodo podem ser não-uniformes, mas possuem as distribuições de campos eletromagnéticos previsíveis. Em geral, as cavidades do tipo monomodo tem um ponto quente ou “hot spot” em que a força do campo de microondas é alta. Esta capacidade de projetar um aplicador onde os locais das intensidades dos campos de alta e baixa são conhecidos pode oferecer algumas vantagens distintas. Através de projeto adequado, aplicadores do tipo monomodo podem ser usados para concentrar o campo de microondas a uma dada posição [38].

Por exemplo, as cavidades monomodo são muitas vezes utilizadas para estudar o efeito de microondas na cinética de cura de resinas termofixas. Para os estudos de cinética de cura, o aplicador monomodo oferece um ambiente muito controlado onde as pequenas amostras podem ser colocadas para o acoplamento ótimo. Por outro lado, em cavidades ou aplicadores de micro-ondas maiores, pequenas amostras utilizadas para os estudos cinéticos não conseguem uma carga de acoplamento significativo, pois o processo é mais difícil de controlar para cargas menores. Uma vantagem adicional das cavidades monomodo é a capacidade de controlar as propriedades dielétricas, durante o processamento. Embora o padrão de aquecimento das cavidades tipo monomodo sejam não-uniformes, em alguns aplicadores é possível mudar de modo de ressonância. Por vezes, os diferentes modos de ressonância que são possíveis dentro do aplicador podem oferecer padrões de complementares de aquecimento [38].

A comutação de modo em aplicadores monomodo é realizada através da alteração da geometria do aplicador ou ajustando a frequência da fonte de microondas. Em um aplicador monomodo, cilíndrico, a altura do aplicador pode ser ajustada. Ao ajustar a altura, o aplicador pode ser sintonizado para um modo diferente de ressonância. A partir de um conhecimento dos padrões de aquecimento em cavidades do tipo monomodo, o modo ressonante pode ser alterado durante o seu uso para obter-se um plano de distribuição de temperaturas mais uniforme no interior do material.

Em face do tempo necessário para alterar as dimensões da cavidade, fontes de microondas TWT, de frequência variável, têm sido investigadas para a comutação do modo. Com TWTs, a frequência pode ser alterada de forma à cavidade poder acomodar um modo diferente de ressonância, e a utilização de tais

fontes supera o tempo de retardo associado com as mudanças nas dimensões da cavidade. Embora estes tipos de aplicadores podem ser capazes de aceitar múltiplos modos ressonantes, apenas um modo pode ser escolhido em um

determinado momento [38]. Na

Figura 43 é mostrada a distribuição de energia de forma comparativa, apresentando os resultados obtidos quando é variada a frequência de operação.

Figura 43 – Distribuição de energia em: (a) com frequência de micro-ondas variável (banda de 2GHz), e (b) com micro-ondas operando a 2,45GHz [38].

Apesar de aplicadores monomodo terem potencial para algumas aplicações, bem como pesquisas em escala laboratorial de interações micro-ondas/materiais, cavidades monomodo são difíceis para dimensionar-se a muitas aplicações industriais, devido às limitações geométricas e não-uniformidade dos campos. Portanto, cavidades monomodo são geralmente projetados para finalidades específicas. Maiores aplicadores de microondas com campos eletromagnéticos mais uniformes são necessários para processamento de peças maiores e com formas mais complexas.

Os aplicadores, ou cavidades multimodo, são aplicadores de micro-ondas capazes de apresentar um número alto de modos de onda dentro de uma determinada cavidade. Este tipo de aplicador é o utilizado nos micro-ondas domésticos. Diferentemente dos aplicadores do tipo monomodo, que utilizam soluções de equações de campo eletromagnético para definir a geometria do

aplicador, o design de aplicadores multimodo é freqüentemente baseado em tentativa e erro, experiência e intuição. Na medida que o tamanho da cavidade para irradiação com micro-ondas aumenta, o número de modos ressonantes possíveis também aumenta. Conseqüentemente, aplicadores multimodo são muito maiores que um comprimento de onda [38].

A presença de diferentes modos ressonantes resulta em múltiplos pontos quentes (ou “hot spots”) no interior da cavidade de micro-ondas. Assim como ocorre em cavidades do tipo monomodo, flutuações locais no campo eletromagnético resultam em superaquecimento localizado. Para reduzir o efeito de pontos quentes, várias técnicas são usadas para promover maior uniformidade do campo eletromagnético. Na Figura 44 são apresentadas duas imagens realizadas no interior de um aparelho de micro-ondas onde pode ser notada a formação de pontos quentes (ou *hots spots*).

Figura 44 – Irregularidades na distribuição de temperatura em um aparelho de micro-ondas: (a) 3,5cm; e (b) 8,0cm, de comprimento. Imagens captadas a partir de sensor de infravermelho após a irradiação de um filme de água (potência 800W, por 15 segundos) [37].

A uniformidade do campo eletromagnético, e conseqüentemente das micro-ondas, pode ser melhorada com o aumento do tamanho da cavidade. Como o número de modos ressonantes em um aplicador multimodo aumenta rapidamente com o aumento da cavidade, os padrões de aquecimento associados com os diferentes modos ressonantes começam a se sobrepor. A regra geral utilizada para melhorar a uniformidade no interior do aplicador é possuir a maior dimensão da cavidade cem vezes maior que o comprimento de onda da freqüência operada. Infelizmente, para a freqüência de 2,45GHz, usada na maior parte das aplicações, a maior dimensão deveria exceder 12 metros. É possível obter uma grande uniformidade de campo através da operação em altas freqüências. Em altas

freqüências, o comprimento de onda é menor, e o aplicador requerido para aumentar a uniformidade pode ser reduzido a um tamanho mais prático [38].

Embora o processamento com maiores freqüências possa parecer a solução para a criação de uma maior uniformidade, a freqüência de 2,45 GHz é capaz de penetrar mais profundamente para criar aquecimento volumétrico. Conseqüentemente, muitas tentativas foram feitas para alcançar um aquecimento mais uniforme dentro de pequenos fornos multimodo operando a 2,45GHz. Um exemplo conhecido pode ser encontrado em fornos de micro-ondas domésticos. Esses fornos são freqüentemente equipados com superfícies giratórias que atuam durante a operação. O propósito da placa giratória é reduzir o efeito de múltiplos pontos quentes através da passagem do alimento através de áreas de alta potência e baixa e, por conseguinte, alcançar uniformidade ao longo do volume.

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Sistemas Epóxi e Aditivos

As resinas epóxi utilizadas como referência para este estudo foram as resinas MY750 (DGEBA), GY281 (DGEBF), e LY1564 (DGEBA), marca Huntsman. O endurecedor HY 2918 (MTHPA), e acelerador DY 062 (BDMA), utilizados para compor o sistema reacional, também são marca Huntsman. Todos os itens foram fornecidos pela Maxepoxi Industrial e Comercial Ltda, e Araltec Comercial Ltda., representantes da Huntsman no Brasil, e usados como foram recebidos. As proporções utilizadas neste estudo para cada um dos três sistemas epóxi avaliados seguem apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Quantidades de resina, endurecedor e acelerador utilizados.

Sistema Epóxi / Tipo	Resina Epóxi	Endurecedor HY2918	Acelerador DY062
MY750 / DGEBA	100	85	0,5
GY281 / DGEBF	100	96	0,5
LY1564 / DGEBA modificado	100	100	0,5

OBS: partes em peso de cada um dos componentes

Neste trabalho também foram avaliados pigmentos, cargas, e aditivos utilizados na produção de material compósito. As cargas avaliadas foram óxido de cálcio (CaO), carbonato de cálcio (CaCO₃), dióxido de silício (SiO₂), e trióxido de alumínio (Al₂O₃). Os pigmentos avaliados foram dióxido de titânio (TiO₂), negro de fumo, e trióxido de ferro (Fe₂O₃). O aditivo avaliado foi o carvão ativado.

A escolha dos produtos acima indicados (pigmentos, cargas e aditivo) foi baseada no uso dos materiais em processos de fabricação de compósitos. De forma a verificar o efeito da mistura destes materiais junto com resina epóxi foram preparadas misturas de 1, 2, e 5% (em peso). Todos os pigmentos, cargas e aditivos usados são de grau comercial e foram usados como recebidos.

3.1.2. Fibras e Reforços

Para produção de compósitos, e realização dos testes e ensaios, foram utilizados separadamente tecidos de fibra de vidro, e tecidos de fibra de carbono.

O tecido de fibra de vidro usado foi produzido com fibras de vidro tipo E, com densidade de 110g/m^2 , fabricado pela Owens Corning, e distribuído e fornecido pela empresa Redelease Ltda.

O tecido de fibra de carbono usado foi produzido com fibras de carbono de 3000 filamentos (3K), com densidade de $0,2\text{kg/m}^2$, fabricado pela Toray, também distribuído e fornecido pela empresa Redelease Ltda.

Ambos tecidos foram utilizados como recebidos do fornecedor, não recebendo quaisquer tipos de tratamento físico ou químico para a sua utilização para produção de corpos de prova.

3.1.3. Moldes e Produtos Auxiliares

Na avaliação de moldes para produção de corpos de prova, os seguintes materiais foram utilizados:

- PTFE (ou *teflon*): na forma de uma placa de $165 \times 165 \times 5\text{mm}$, e dois moldes, um grande ($165 \times 165 \times 5\text{mm}$) com $150 \times 150 \times 3\text{mm}$ de medidas internas, e um pequeno ($90 \times 90 \times 5\text{mm}$), com $78 \times 78 \times 3\text{mm}$ de medidas internas, produzidos com PTFE sem cargas, pela empresa Plastireal Ltda.;
- Polissiloxano (silicone, ou borracha de silicone): na forma de resina líquida transparente, bicomponente, fornecida pela empresa Redelease Ltda., posteriormente curada na forma de moldes, conforme norma ASTM D 3039/D 3039M – 95a;
- PP (polipropileno): na forma de copos de 50, 100, e 300ml; e
- Alumina Calcinada: na forma de pó branco moído, fabricada pela Alcoa Alumínio S.A., em grau comercial, para uso em refratários, concretos, cerâmicas técnicas e isoladores elétricos.

Para auxiliar na retirada dos corpos de prova nos moldes avaliados, foram utilizados os seguintes desmoldantes:

- Desmoldante Chemlease CHL-44, marca Redelease: desmoldante a base de cera de carnaúba, cor branca, de alta viscosidade, produzido e distribuído

pela empresa Redelease Ltda.; e

- Cera Desmoldante Tecglaze N, marca Polinox: cera desmoldante em pasta, a base de cera de carnaúba, cor amarelada, semi-sólida, produzida pela Polinox do Brasil S.A., e distribuído pela empresa Redelease Ltda.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Técnicas e Equipamentos

A norma ASTM D3878-07 “Standard Terminology for Composite Materials” orientará sobre a terminologia utilizada para os ensaios a serem realizados. As técnicas e equipamentos para verificação das propriedades físicas e químicas no estudo das fibras, resinas, e compósitos, serão os seguintes:

- Espectroscopia de Infravermelho (FTIR): Os espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) serão obtidos num espectrômetro marca Nicolet modelo iS5 FT-IR, equipado com acessório iD3 ATR. Para a aquisição e edição dos espectros obtidos será utilizado o programa OMINC, fornecido pela Thermo Scientific Nicolet;
- Análise Termogravimétrica (TGA): O equipamento a ser usado será o TGA/SDTA modelo 851, marca Mettler-Toledo. As resinas serão analisadas com velocidade de aquecimento de 10°C/min até 1000°C para avaliar-se a estabilidade térmica das resinas envolvidas e as principais perdas de massa. Estes testes definirão também as temperaturas máximas de varredura para os testes no aparelho de DSC, fornecendo limites de segurança para a operação do equipamento;
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): O equipamento a ser usado é um Differential Scanning Calorimeter (DSC) modelo DSC 822, marca Mettler-Toledo. Para o estudo do processo de cura da resina utilizada no compósito serão feitas varreduras em diferentes condições de tempo e temperatura, para avaliação das Tg's obtidas, assim como o grau de cura atingido pelas amostras, conforme norma ASTM D3418-12: “Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry”;

- Análise Dinamo-mecânica (DMA): O equipamento a ser usado é um Analisador Dinamo-mecânico (Dynamic Mechanical Analysis - DMA) modelo DMA Q800, marca TA Instruments. Para o estudo do processo de cura do compósito via micro-ondas serão feitas varreduras de forma a apurar os módulos de armazenamento e perda, e propriedades térmicas como Tg, conforme normas ASTM D790-10: “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials”; e ASTM D2344/D2344M-00: “Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates”. Amostras com cerca de 50mm de comprimento, 13mm de largura, e 1,5 mm de espessura serão submetidas a varredura sob aquecimento (10⁰C/min), e frequência de 1Hz. Estas medidas possibilitaram uma comparação direta entre o desempenho de materiais obtidos através de cura por estufa, e cura por irradiação de micro-ondas;
- Fração Fibra/Resina: será determinada via conforme indicado pela norma ASTM D3171-11, “Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials”, Procedimento G. Amostras com cerca de 5g serão submetidas à pesagem, e logo depois colocadas em um forno-mufla, para queima a 550⁰C, por 6 horas. A determinação da fração de fibra/resina será realizada a partir da medição do peso da massa residual após queima, constituída apenas de material inorgânico (fibra de vidro e cinzas), e da massa original, sem ser submetida a queima;
- Densidade: será determinada através da norma ASTM D792-08, “Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement”. O equipamento a ser utilizado para as medições será uma balança analítica marca Ohaus, modelo TS400D, com kit para medição de densidade. Serão medidos os pesos seco e imerso das amostras, com o cálculo realizado conforme indicado pela norma.
- Irradiação por Micro-ondas: Os testes envolvendo a cura de resina e de material compósito através da irradiação por micro-ondas serão realizados em dois fornos de micro-ondas domésticos adaptados com sensor de temperatura para medição durante a execução dos ensaios: um forno modelo MOCT022SD2A1BR, marca Continental, de 1300W de potência, e um forno

modelo MS108DD, marca LG, de 1270W de potência;

- Calibração dos Fornos de Micro-ondas: O procedimento de calibração utilizado foi o descrito por Pecoraro [35]. A potência de saída do emissor pode ser determinada indiretamente pela medida do aumento de temperatura, em graus Celsius, para um litro de água aquecido por dois minutos. A precisão das medidas depende do posicionamento do volume de água (sempre mesma posição dentro da cavidade), e da utilização do mesmo frasco para conter o volume de água. A potência pode ser medida através da Equação 3:

Equação 3:

$$P = C_p K \Delta T m / t$$

Onde P é a potência absorvida pela água (Watts), K é o fator de conversão de calorias para Watts, C_p é a capacidade calorífica (cal °C), m é massa da amostra (g), e t é o tempo (s).

- Teor de Vazios: A medida da qualidade do compósito produzido via irradiação por micro-ondas será realizada através da norma ASTM D2734–09: “Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics”. Amostras com cerca de 5g serão submetidas à pesagem, para determinação de densidade por imersão, e logo após colocadas em um forno-mufla, para a determinação da fração de fibra/resina. A partir dos valores obtidos foi possível obter os valores reais das frações de resina e fibra, permitindo a obtenção dos valores de teor de vazios no compósitos produzidos;
- Microscopia Ótica: A observação de detalhes com relação à disposição das camadas de compósitos, possibilitando verificar a qualidade da laminação realizada na produção dos compósitos, foi feita através de um microscópio ótico modelo Axiolmager M2m, marca Carl Zeiss. As imagens obtidas foram tratadas através do programa Adobe Photoshop, para a colocação de escalas de referência, em μm . As amostras serão observadas sem preparação, de forma a serem estudadas as características superficiais obtidas pelo processamento via irradiação de micro-ondas;
- Temperatura via Termovisor para Imagens em Infravermelho: A avaliação de temperatura ao longo da superfície das amostras, para a verificação dos

fenômenos térmicos envolvidos, foi realizada através de um termovisor para imagens em infravermelho modelo i5, marca Flir, e as imagens em infravermelho obtidas foram tratadas através do programa Flir Quick Report 1.2, marca Flir;

- Temperatura a Distância: A medição de temperatura a distância foi realizada através de um termômetro digital por infravermelho, portátil modelo IR-772, marca CEM;
- Temperatura por Contato: A medição de temperatura por contato foi realizada indiretamente através de dispositivo para a medição de resistividade de termoresistência do tipo Pt-100, composto por um multímetro (modelo 8PJ, marca Brasfort, ou modelo DT8303, marca Eda), e um sensor de Pt-100 com cabo de 1 metro de comprimento, previamente calibrado, marca IOPE.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PREPARAÇÃO DOS FORNOS DE MICRO-ONDAS

4.1.1. Escolha

A escolha de equipamentos para a realização dos ensaios foi orientada no sentido de buscar fornos comerciais (domésticos) com características semelhantes às apresentadas na literatura: médio a grande volume interno da cavidade, e alta potência de entrada, do forno [35 - 38].

O volume interno da cavidade do forno de micro-ondas influencia diretamente na forma que as micro-ondas irradiadas são refletidas. O resultado da reflexão das micro-ondas gera o padrão de pontos quentes e frios existentes no interior da cavidade do forno, possibilitando diferentes maneiras de aquecimento para cada tipo de cavidade. Para o presente trabalho foram escolhidos dois fornos com volume médio a grande: um forno com 22 litros (marca Continental), e outro forno com 28 litros (marca LG), cujos padrões internos de aquecimento serão apresentados no item 4.1.2 Calibração. Na Figura 45 são apresentados os fornos de micro-ondas escolhidos.

Figura 45 – Fornos de micro-ondas escolhidos: Continental (à esquerda), e LG (à direita)

A potência de entrada do forno é outro ponto relevante na escolha, e influencia na quantidade de energia que será efetivamente transferida para o material irradiado. Existe considerável diferença entre a potência de entrada do equipamento, a potência de saída do emissor, e a potência disponível para ser

absorvida pela amostra.

Os fornos utilizados neste estudo foram escolhidos em virtude de manter uma considerável potência de saída do emissor, possibilitando uma maior quantidade de energia a ser irradiada para amostra. O forno de 22 litros escolhido, marca Continental, possui 1300W de potência de entrada do forno, que resultam 800W de potência máxima de saída do emissor, com uma potência disponível para emissão medida após calibração, de 516W aproximadamente. Por outro lado, o forno de 28litros, marca LG, possui 1270W de potência, que resultam em 800W de potência máxima de saída do emissor, com uma potência máxima disponível após a calibração, de 588W aproximadamente.

Além dos fatores acima expostos, a escolha dos fornos para o presente trabalho foi baseada nas potências verificadas na literatura para a realização da cura de corpos de prova compostos de 100% resina, ou de compósitos com diferentes proporções de resina e fibra. Como a quantidade de calor gerado depende diretamente da quantidade de energia absorvida para o início da reação de cura da resina epóxi, buscou-se equipamentos que pudessem oferecer quantidades adequadas de energia em curtos períodos de tempo. A maior parte dos artigos pesquisados indica potências superiores a 500W para cura de resinas epóxi, e para tanto, apenas equipamentos com potências de entrada superiores a 1200W foram verificados com capacidade para prover a quantidade de energia necessária para a cura [41,43].

Para efeitos de nomenclatura e notação ao longo deste trabalho, o forno de 22litros, marca Continental, será denominado 22L, e o forno de 28litros, marca LG, 28L.

4.1.2. Níveis de Potência e Funcionamento

Na literatura, a dosagem dos níveis de potência em um aparelho de micro-ondas pode ser feitas de duas formas basicamente: com a regularem da voltagem de entrada do emissor, através de um variac, ou de forma mais simples, com a regularem do tempo de funcionamento do emissor. Para equipamentos mais simples, como os escolhidos para este trabalho, o nível de potência é determinado pelo tempo de funcionamento do emissor. Existem trabalhos indicando a adaptação de um variac a forno doméstico comum, com alterações na parte eletrônica do

equipamento. Apesar disso, optou-se por manter os equipamentos como recebidos, de maneira a evitar divergir do foco deste estudo [44].

Os fornos de micro-ondas escolhidos, quando ativados, emitem toda a energia disponível em seus emissores, de forma que o forno 22L emite 516W, e forno 28L emite 588W. De forma a determinar a forma de funcionamento dos níveis de potência de ambos os fornos, foi realizada verificação do tempo de ativação dos emissores de micro-ondas. O monitoramento foi realizado para cada nível de potência, e os resultados obtidos apresentados na Tabela 10 logo a seguir.

Tabela 10 – Tempo de ativação dos emissores para os fornos 22L e 28L

Forno 22L		Forno 28L	
Nível de Potência	Tempo (s)	Nível de Potência	Tempo (s)
10	3		
20	5	20	6
30	8		
40	11	40	10
50	14		
60	17	60	14
70	20		
80	23	80	18
90	26		
100	todo o tempo	100	todo o tempo

OBS: para o forno 28L, os níveis de potência 10, 30, 50 e 70 são inexistentes.

Em complemento aos tempos de ativação, os fornos também possuem ciclos de funcionamento definidos. Para o caso do forno 22L, são necessários 29 segundos para a ativação do emissor, seguidos de ciclos de 29 segundos, onde de fato cada emissão ocorre. Para o forno 28L, os ciclos são de 30 segundos, com ativação imediata do emissor no tempo indicado dentro de cada ciclo, sem tempo para a ativação do emissor. No próximo item serão apresentadas as quantidades de energia emitida para cada um dos níveis de potência para cada um dos fornos, considerados os tempos de emissão apresentados.

4.1.3. Calibração

O procedimento de calibração foi realizado conforme o indicado pela literatura [35]. A potência de saída do emissor pode ser determinada indiretamente pela medida do aumento de temperatura, em graus Celsius, para um litro de água aquecido por dois minutos. A precisão das medidas depende do posicionamento do volume de água (sempre mesma posição dentro da cavidade), e da utilização do

mesmo frasco para conter o volume de água.

Após calibração dos fornos, foram obtidos os resultados abaixo, como exposto na Figura 46. O forno 28L apresentou maior capacidade de fornecer energia para a amostra irradiada. Em comparação entre fornos, o forno 28L apresentou 588W de potência, enquanto o forno 22L apresentou 516W. Também é possível notar que a distribuição da potência irradiada varia quase linearmente para ambos os fornos, mantendo proporção nos diferentes níveis de potência.

Para o caso do forno 28L cabe notar que não foram realizadas medidas nos níveis de potência 10, 30, 50, 70 e 90 devido ao fato de serem níveis de potência inexistentes no forno.

Figura 46 – Calibração de potência irradiada pelos fornos de micro-ondas.

4.1.4. Distribuição de Energia ao Longo da Base da Cavidade

A calibração dos fornos proporcionou a obtenção de informações precisas quanto à quantidade de energia disponível para o desenvolvimento dos trabalhos. De maneira a complementar as informações oferecidas pelo ensaio de calibração, foram realizados novos testes para a determinação da distribuição de energia ao longo da base da cavidade dos fornos de micro-ondas.

A importância deste teste reside no fato de que as amostras a serem testadas em sua maior parte são planares (placas, por exemplo), e a presença de

eventuais pontos quentes e pontos frios vem a trazer irregularidades de aquecimento na peça irradiada.

O volume de água (1000ml), antes colocado apenas em um único recipiente de vidro, no centro da cavidade do forno de micro-ondas, foi dividido entre 16 frascos em PP, todos com mesmo volume de água cada um (62,5ml). O prato utilizado nos forno de micro-ondas foi retirado para o acondicionamento dos frascos. Logo depois de carregados com a quantidade de água indicada, os mesmos foram dispostos de maneira equidistante no interior da cavidade do forno de micro-ondas.

Os frascos de PP foram escolhidos como recipientes para o teste em virtude de sua boa transparência às micro-ondas, absorvendo pouca energia, e não interferindo no ensaio [49]. Recipientes de vidro, diferentemente dos feitos em polipropileno, possuem massa consideravelmente maior, e absorvem mais energia, podendo vir a gerar inconsistências no teste.

Após o posicionamento de cada um dos copos foram feitas irradiações pelo tempo de 60 segundos, nos níveis de potência 20, 40, 60, 80 e 100 para cada um dos fornos avaliados. A cada irradiação, a variação de temperatura em cada um dos frascos foi medida com termômetro digital por infravermelho, e registrada em diagramas, para a observação dos pontos quentes e frios existentes.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 47 e Figura 48. A diferença de distribuição de energia entre os fornos de micro-ondas fica evidente ao compararmos os gradientes de temperatura observados em cada um dos fornos.

O forno 22L, apresentado na Figura 47, possui variações abruptas de temperatura, com variações bruscas desde os níveis de potências mais baixos. Para o nível de potência 20 é possível observar gradientes de até 4^oC ao lado de pontos onde nenhum aquecimento ocorreu. No nível de potência 40 são notados gradientes de 7^oC ao lado de posições que tiveram o aumento de apenas 1^oC. No nível de potência 60 tem-se um aumento brusco na média de gradientes de temperatura, condição também verificada para os níveis de potência 80 e 100. Por fim, para o nível de potência 100, também são observados gradientes de até 16^oC, sendo esta a maior variação observada. Estas variações bruscas permitem ver o número de pontos quentes e pontos frios neste forno, que variam conforme o nível de potência aplicado.

Para o forno 22L é possível verificar um considerável aumento da média de temperaturas apuradas na medida em que o nível de potência é aumentado até o

nível 80, juntamente com um aumento do desvio padrão verificado até o nível 100. Comparativamente com o forno 28L, também é possível verificar o aumento da média de temperaturas com o aumento do nível de potência, mas sem o mesmo aumento considerável ocorrido no desvio padrão como ocorreu para o forno 22L.

Distrib. de Pontos	Nível de Potência	Variação de Temp.(C°)	Escala
2,0 3,0 3,0 4,0 1,0 1,0 0,0 4,0 3,0 2,0 2,0 3,0 2,0 1,0 3,0 1,0	20	média: 2,3 desvio padrão: 1,3	- + 0 1 2 3 4
3,0 4,0 4,0 6,0 2,0 1,0 3,0 7,0 5,0 3,0 5,0 7,0 4,0 2,0 1,0 1,0	40	média: 3,7 desvio padrão: 2,2	- + 1 2 3 4 5 6 7
5,0 8,0 7,0 9,0 4,0 3,0 5,0 7,0 9,0 6,0 8,0 11,0 8,0 5,0 5,0 3,0	60	média: 6,4 desvio padrão: 2,4	- + 3 4 5 6 7 8 9 10 11
5,0 9,0 8,0 10,0 5,0 5,0 7,0 12,0 10,0 7,0 10,0 14,0 10,0 6,0 6,0 4,0	80	média: 8,2 desvio padrão: 2,9	- + 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
5,0 9,0 6,0 12,0 5,0 5,0 7,0 16,0 10,0 7,0 11,0 7,0 12,0 7,0 7,0 5,0	100	média: 8,3 desvio padrão: 3,3	- + 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 pontos frios

Figura 47 – Distribuição de energia ao longo da base da cavidade do forno 22L, marca Continental.

O forno 28L, apresentado na Figura 48, possui variações suaves de temperatura, com variações pequenas desde os níveis de potências mais baixos. Para o nível de potência 20 é possível observar gradientes de até 2^oC ao lado de pontos onde nenhum aquecimento ocorreu. No nível de potência 40 são notados gradientes de 4^oC ao lado de posições que tiveram o aumento de 3^oC. No nível de potência 40 tem-se um aumento brusco na média de gradientes de temperatura, condição também verificada para os níveis de potência 60, 80 e 100. Por fim, para o nível de potência 100, também são observados gradientes de até 10^oC, sendo esta a maior variação observada. Apesar de apresentar variações entre os diferentes pontos avaliados no forno 28L, estas variações são menos bruscas que as observadas no forno 22L, e permitem ver o número de pontos quentes e pontos

frios, que variam conforme o nível de potência aplicado.

O desvio padrão apurado nas temperaturas do forno 28L é menor que o observado no forno 22L, sendo este efeito em grande parte devido ao fato do forno LG possuir maior volume. O maior volume permite um maior número de interferências entre as micro-ondas emitidas, favorecendo uma melhor dispersão de energia irradiada no interior do forno, reduzindo a ocorrência de gradientes bruscos de temperatura como os observados no forno 22L [34].

Distrib. de Pontos				Nível de Potência	Variação de Temp.(C°)	Escala		
1,0	1,0	1,0	0,0	20	média: 1,6 desvio padrão: 0,6	-		+
2,0	2,0	2,0	2,0			0	1	2
2,0	2,0	2,0	1,0					
2,0	2,0	2,0	2,0					
3,0	3,0	3,0	3,0	40	média: 3,6 desvio padrão: 0,6	-		+
4,0	5,0	4,0	4,0			3	4	5
4,0	4,0	4,0	4,0					
3,0	3,0	4,0	3,0					
3,0	3,0	4,0	3,0	60	média: 4,7 desvio padrão: 1,3	-		+
6,0	7,0	6,0	4,0			3	4	5
5,0	4,0	5,0	5,0			6	7	
4,0	6,0	6,0	4,0					
5,0	4,0	6,0	5,0	80	média: 6,2 desvio padrão: 1,4	-		+
8,0	8,0	7,0	4,0			4	5	6
6,0	6,0	8,0	6,0			7	8	
7,0	8,0	5,0	6,0					
6,0	6,0	8,0	6,0	100	média: 8,1 desvio padrão: 1,5	-		+
10,0	10,0	8,0	5,0			5	6	7
9,0	8,0	9,0	9,0			8	9	10
9,0	9,0	9,0	8,0					

Figura 48 – Distribuição de energia ao longo da base da cavidade do forno 28L, marca LG.

4.1.5. Avaliação de Pontos Quentes na Cavidade do Forno com Resina Epóxi

Após a realização do estudo da distribuição de potência na base da cavidade do forno de micro-ondas, verificou-se que com o efeito da aplicação de diferentes níveis de potência, para ambos os fornos, ocorre a formação de diversos pontos quentes e frios, influenciando consideravelmente na quantidade de energia a que a amostra pode ser submetida.

Estes resultados suscitaram uma melhor avaliação da distribuição de

calor no centro dos fornos, sendo necessária a execução de testes e avaliação com pelo menos um dos sistemas epóxi a serem utilizados. Dessa forma foi possível ter uma percepção mais clara com relação aos principais pontos quentes, e a sua influência em uma das resinas epóxi a ser usadas no presente trabalho. Diversos autores mencionam a existência dessas regiões, conforme pode ser observado em Tanrattanakul [41,59].

A avaliação dos pontos quentes foi realizada com o uso de um molde em PTFE, de 165x165x5mm, com 150X150mm de comprimento/largura e 3mm de profundidade, com resina epóxi, girando ao centro do forno de micro-ondas. O molde foi submetido a uma irradiação no nível de potência 100, de 516W, por quatro minutos. A definição da potência/tempo foi realizada por tentativa e erro, buscando-se como objetivo a obtenção do mínimo de tempo necessário para que a cura ocorresse na maior parte do molde, sem o aparecimento de áreas degradadas ou queimadas na amostra irradiada.

Apesar da procura por uma condição adequada para uma cura mais completa de toda a placa, foi possível obter visualmente cura da resina em algumas regiões, com formação de bolhas, e ausência de cura nas extremidades do molde

Na amostra apresentada na Figura 49 é possível notar a formação de uma série de regiões diferentes onde ocorreu a formação de bolhas, principalmente na área central do molde, assim como em algumas regiões periféricas.

Figura 49 – Molde maior de PTFE, com amostra de sistema epóxi curado, apresentando a formação de pontos quentes.

Estas regiões, em virtude da grande quantidade de energia absorvida,

aqueceram-se mais que as demais regiões, chegando a ponto de proporcionar a evaporação de um dos componentes do sistema epóxi utilizado.

Por outro lado, nos cantos do molde, em virtude da diferença de aquecimento proporcionada, a cura não praticamente não ocorreu. Em três das quatro extremidades do molde, restou apenas um filme fino com cura incompleta. O molde deformou-se deixando uma das extremidades sem resina.

As regiões com bolhas foram identificadas como os principais pontos quentes existentes na base da cavidade do forno de micro-ondas. Os resultados obtidos no corpo de prova indicam a existência de duas regiões principais de maior intensidade de energia: uma localizada ao centro do forno, com 70 mm de diâmetro, e outra existente entre 100 e 130mm do centro, na região periférica do molde.

4.2. TESTES PRELIMINARES COM RESINA EPÓXI

4.2.1. Estudo de Materiais para Uso na Cavidade do Forno de Micro-ondas

Após a verificação da distribuição da temperatura ao longo da base das cavidades dos fornos de micro-ondas, foi realizada a avaliação do comportamento, mediante irradiação.

No interior do forno de micro-ondas geralmente é instalado um prato a base de vidro refratário, com suportes em material termoplástico (PPS). Este prato é giratório, e atua alterando a posição do que se quer irradiar com relação aos pontos de maior intensidade de energia, para uma melhor homogeneidade de aquecimento, [38]. Os suportes encontram-se isolados de contato com a amostra para teste, restando apenas avaliação do prato de vidro. Em exposição curta, por 1 minuto, foi verificado que o prato sofre aquecimento, conforme pode ser observado na Figura 50. A imagem coincide com o observado para o teste realizado com resina epóxi, cujo resultado é apresentado na Figura 49, isto é, ocorre a formação de pontos quentes a níveis de potência medianos, o que influencia diretamente no resultado final que se quer obter.

O aquecimento do prato de vidro refratário indica que o prato concorre com a amostra na absorção de energia irradiada pelo forno de micro-ondas, e indica também que também pode ocorrer aquecimento por condução térmica simples, dependendo da intensidade e tempo de irradiação da amostra.

Figura 50 – Imagem térmica de prato de vidro refratário aquecido por 1 minuto, no nível de potência 100, do forno 22L, marca Continental.

Visando contornar os dois fatores acima expostos, foram estudados meios de minimizar ou anular os efeitos proporcionados pelo aquecimento do prato de vidro refratário. Em face do comportamento apresentado na Figura 50, foram estudadas as seguintes possibilidades:

- Utilizar material transparente a micro-ondas, com bom isolamento térmico (minimizar a condução térmica do prato), suportado diretamente sobre o prato de vidro refratário; ou
- Trocar o prato refratário por outro material com boa estabilidade dimensional, sem deformar-se ao calor das micro-ondas por irradiação prolongada, ou pelo calor de reação da resina epóxi.

De forma a conjugar estas duas características foram avaliados três tipos de materiais para uso como moldes, conforme será exposto a seguir: PTFE, borracha de silicone, e PP.

4.2.1.1. Avaliação de Moldes de PTFE

A primeira alternativa testada foi à utilização de um molde de PTFE suportado diretamente sobre o prato de vidro refratário. Nesta condição foram testados dois moldes: um maior, de 165x165x5mm; e um menor, de 90x90x5mm.

O forno de micro-ondas escolhido para a realização da cura foi novamente o forno 22L, marca Continental, pelo fato de possuir mais níveis de potência para graduar, tornando a operação mais versátil.

Quando submetidos à irradiação de micro-ondas, no nível de potência 100 por 5 minutos, ambos os moldes não sofreram qualquer aquecimento, mantendo-se íntegros, sem deformação. Esta condição de irradiação foi escolhida em virtude de reproduzir condições observadas em outros trabalhos já realizados [41,59]. Foi notado apenas aquecimento por condução, em virtude do aquecimento do prato.

Em seguida, repetiu-se o mesmo teste, com a irradiação de uma amostra de um dos sistemas epóxi escolhidos (DGEBA) no interior do molde.

Para estudo preliminar foi escolhida a resina epóxi a base de bisfenol A MY750, da Huntsman, juntamente com o endurecedor HY2918 e o acelerador DY062, também da Huntsman. As quantidades utilizadas de cada um dos reagentes

para a produção dos corpos de prova foram as indicadas pelo fabricante. Após desairar, a mistura foi vertida nos moldes em avaliação.

Os moldes sofreram deformação em virtude do calor da reação de cura, apresentando forte amolecimento no fundo do molde. Após irradiação foram medidas temperaturas superiores a 140°C em ambos os moldes, indicando que os efeitos de aquecimento por condução térmica, proveniente do prato de vidro, e por calor de reação, proveniente da amostra, inviabilizam o uso do molde em PTFE, nas condições testadas.

De forma a avaliar a influência do calor transmitido por condução pelo uso do prato de vidro, foi realizada a substituição do mesmo por uma placa de PTFE, com as mesmas dimensões externas do molde maior (165x165x5mm). Inicialmente a placa de PTFE foi testada na mesma posição do prato, sendo colocada apoiada para que ficasse giratória, como o prato refratário original. Para níveis de potência inferiores a 50, no forno 22L, não foram reportados problemas.

A partir de níveis de potência superiores a 50, com a adição do sistema epóxi para teste, utilizando-se o molde maior sobre a placa, o calor liberado pela reação propiciou o amolecimento parcial da placa, e do molde de PTFE. A placa e o molde de PTFE fletiram levemente a partir do centro, fazendo com que ambos perdessem a sua forma original, e deformando as amostras produzidas. Por outro lado, para níveis de potência inferiores a 60, a placa e o molde não sofreram deformação substancial, mas as amostras submetidas à irradiação com micro-ondas apresentaram cura incompleta.

Buscando-se uma alternativa ao problema de deformação do molde, o mesmo foi posta em posição fixa, diretamente sobre o fundo da cavidade do forno de micro-ondas. Em testes com sistemas epóxi o calor liberado aqueceu o molde novamente, ocorrendo deformação, mas de forma menos intensa que o verificado anteriormente. Este segundo teste confirmou a inviabilidade do uso da placa de PTFE. Não foram determinadas condições de cura adequada, sem a deformação de moldes produzidos em PTFE.

O uso de moldes em PTFE de menor dimensão foi estudado logo em seguida. Considerando-se as informações obtidas nos ensaios, a partir da termografia na Figura 50, notou-se que para a realização de ensaios de cura preliminares, o uso de áreas maiores dificulta o controle de reação de cura. O ponto de maior concentração de calor encontra-se até 50mm de raio, a partir do centro da

base da cavidade do forno, podendo-se utilizar um molde de menores dimensões. Assim sendo, o molde maior, de 165x165mm, foi substituído pelo molde menor, de 90x90mm, colocado em posição giratória sobre a placa de PTFE, como no teste anterior com o molde maior.

Novos testes foram executados, e o mesmo efeito notado para o molde maior foi verificado para o molde menor, com a diferença de que o tempo para a realização da cura, ainda que parcial, diminuiu consideravelmente.

Para o molde maior, o tempo necessário para cura parcial do sistema epóxi, apenas na parte lateral do molde, foi de 4 minutos para o nível de potência 100, no forno 22L.

Para o molde menor, o tempo de cura apenas na parte central do molde, foi de 2 minutos para o nível de potência 50, no mesmo forno. A placa de PTFE usada como suporte manteve-se íntegra, mas o molde menor apresentou alterações. Novamente, o problema de cura parcial *versus* deformação do molde ocorreu, inviabilizando o uso de moldes de PTFE (vide Figura 51).

Figura 51 – Foto do molde de 90x90mm: região amarelo-âmbar indicando cura de amostra com formação de bolhas (superaquecimento), à direita, e região transparente indicando cura incompleta, à esquerda.

Adicionalmente aos problemas de deformação do molde, e cura incompleta do sistema epóxi testado (DGEBA), foram verificados problemas com

relação à liberação dos corpos de prova dos moldes em PTFE. As amostras apresentaram forte aderência ao molde apesar do mesmo ser constituído de material anti-aderente.

De forma a resolver o problema foi utilizado desmoldante próprio para resina epóxi para facilitar a liberação dos corpos de prova dos moldes. O uso do desmoldante demonstrou-se também ineficaz, tendo pouco efeito sobre os corpos de prova produzidos.

Foram encontradas informações na literatura fornecendo informações quanto à utilização de moldes em PTFE para ensaios com sistemas epóxi, mas sem serem mencionados detalhes quanto a problemas de falta de homogeneidade no processo de cura, e dificuldades para obtenção de corpos de prova com características adequadas para ensaios térmicos e mecânicos [41,48 e 51], bem como as soluções adotadas viabilizando-se o uso. Em face dos resultados obtidos, o PTFE foi descartado como alternativa para uso como molde para ensaios.

4.2.1.2. Avaliação de Moldes em Borracha de Silicone

Em face as dificuldades encontradas com moldes em PTFE, outras alternativas tiveram de ser exploradas. Dentre estas novas alternativas temos a utilização de moldes à base de silicone. Em verificação à tabela de constantes dielétricas [49], as borrachas de silicone apresentaram valores ligeiramente superiores ao valor observado para o PTFE. Estes valores são um indicativo de que estes materiais, quando irradiados com micro-ondas, aquecem-se pouco, de forma similar ao PTFE, não interferindo na reação de cura por absorção de energia destinada à amostra, e não fornecendo calor por condução térmica após absorver e converter energia de micro-ondas em calor.

Foram produzidos moldes de silicone para a produção de corpos de prova conforme norma ASTM D 3039/D 3039M, para a realização de ensaios de tração. A intenção anteriormente, com testes com moldes em PTFE, era de produzir placas para posterior preparação de corpos de prova para ensaios mecânicos. Considerando-se os resultados obtidos com relação à cura parcial obtida em amostras tipo placa, optou-se pela preparação de corpos de prova diretamente no formato a ser ensaiado (barras retangulares).

Após a realização de irradiação com micro-ondas em diferentes

condições de nível de potência e tempo de irradiação, o uso de borracha de silicone para a produção de moldes demonstrou-se como uma alternativa viável. Conforme esperado, os moldes aqueceram-se pouco, podendo serem utilizados para avaliação com sistema epóxi. Diferentemente dos moldes e placas em PTFE, os moldes produzidos em borracha de silicone foram suportados sobre a placa de vidro refratário original. Para uma avaliação mais completa, foram realizados testes com o mesmo sistema epóxi já utilizado.

Cada corpo de prova submetido a diferentes condições de tempo e nível de potência. O critério adotado para aceitação do corpo de prova foi a inexistência de bolhas de ar, ou de pontos com coloração diferenciada pela presença de pontos quentes.

Apesar de diversas condições terem sido testadas, não foi possível obter um corpo de prova com características mínimas para ensaios mecânicos. A maior parte dos corpos de prova apresentou cura incompleta em suas extremidades, sem definição apropriada dos contornos do corpo de prova (cantos arredondados), ou com manchas, indicando que a presença de pontos quentes próximos ao centro dos corpos de provas. Na Figura 52 são apresentadas as duas condições extremas observadas, uma parte com cura incompleta, e outra com manchas e bolhas, indicando a cura irregular pela presença de pontos quentes.

Figura 52 – Corpo de prova com cura incompleta nas extremidades (esquerda), e corpo de prova com cura irregular, com bolhas e manchas (direita).

Conforme observado no item 4.1.3. , o forno 22L apresenta maior irregularidade na distribuição de temperaturas, e esta possibilidade foi verificada realizando-se alguns testes no forno 28L. Apesar da cura de corpos de prova no forno 28L apresentar melhores resultados, a presença de problemas relativos ao acabamento do corpo de prova, com a aparição de cura incompleta em partes do

corpo de prova, permaneceu como observado anteriormente para o forno 22L.

De forma a proporcionar uma cura mais completa, foram aumentados o tempo e o nível de potência para irradiação. Apesar de absorverem pouca energia e aquecerem-se pouco quando submetidos à irradiação de micro-ondas, os moldes começaram a sofrer efeitos pelo calor. Após ensaios prolongados, os moldes começaram a deformar-se, alterando as dimensões necessárias para o ensaio de tração. Na Figura 53 é apresentado um dos moldes utilizados e sua condição pós-ensaio no forno de micro-ondas 22L.

Figura 53 – Detalhe de molde de silicone utilizado na cura de resinas epóxi para produção de corpos de prova para ensaio de tração: deformação após uso.

Conjugando-se os resultados obtidos novamente quanto a cura incompleta de amostras, com a deformação das mesmas pela degradação dos moldes, o uso de borrachas de silicone também deixou de ser uma alternativa viável.

Não foi possível determinar claramente se foi apenas o calor absorvido pela amostra por condução, a partir do prato refratário, o calor absorvido pelo próprio molde pela irradiação via micro-ondas, ou o próprio calor liberado pela amostra de epóxi (algumas vezes superior a 150°C), que proporcionou a degradação dos moldes de silicone. Novamente, outras possibilidades tiveram de ser investigadas.

4.2.1.3. Avaliação de Moldes de PP

Após estudo das possibilidades existentes, o polipropileno foi outra alternativa estudada. O PP absorve pouca energia quando irradiado por micro-ondas, tanto quanto o PTFE ou borrachas de silicone [49], e possui como vantagem a possibilidade de ser encontrado em uma maior variedade de formas e tipos, a baixo custo.

Diferentemente do PTFE e do silicone, o PP funde a temperaturas mais baixas, degradando-se mais facilmente também. Tanto o PTFE quanto borrachas de

silicone são os materiais largamente utilizados para a confecção de moldes, mas em face de seu comportamento à exposição prolongada à irradiação, e a consequente degradação, não puderam ser utilizados. Adicionalmente, também foram observados defeitos nos corpos de provas produzidos com estes materiais, quando realizadas tentativas de obter amostras em dimensões próprias para testes mecânicos.

De forma a contornar estes fatos, uma nova abordagem foi adotada. Optou-se por produzir amostras curadas por irradiação de micro-ondas de um dos sistemas epóxi escolhidos, para avaliação inicialmente de suas propriedades térmicas, de forma a serem realizadas comparações com informações fornecidas pelo fabricante, bem como de outras fontes na literatura. Posteriormente, a partir dos resultados obtidos para propriedades térmicas, serão definidas as próximas etapas para avaliação de outras propriedades.

Para a obtenção dos corpos de prova para posteriores ensaios de análise térmica foram realizados testes com copos em polipropileno, de 100ml de volume. O copo em polipropileno foi escolhido pelos seguintes motivos:

- Possibilitar a concentração de toda a amostra do sistema epóxi em estudo em uma área reduzida (30mm de diâmetro), no centro da cavidade do forno de micro-ondas, aumentando a exposição à irradiação de micro-ondas (próximo ao ponto de máximo de energia), e minimizando quaisquer problemas de cura incompleta;
- Possuir uma massa consideravelmente menor que os demais moldes (para um mesmo volume de amostra) que aliada à capacidade de absorver pouca energia quando irradiado por micro-ondas, minimiza os efeitos térmicos relativos ao molde; e
- Possuir uma parede de pequena espessura (inferior a 0,5mm), permitindo a monitoração de temperatura pelo lado externo do molde sem afetar significativamente a qualidade da medida.

Para um melhor controle dos ensaios, também se optou pela monitoração de temperatura durante a irradiação. Esta alternativa não foi explorada anteriormente em virtude da dificuldade em realizar uma medida de temperatura representativa para toda a amostra. Os ensaios para produção de corpos de prova, tipo placa (com PTFE) ou conforme normas ASTM (com borrachas de silicone), necessitariam um maior número de pontos para medida, condição que tornaria inviável a medição.

Para a instalação de um sistema para controle de temperatura, e monitorar o comportamento da amostra, foram realizadas adaptações aos fornos de micro-ondas, sem alterar suas características originais. O sistema composto de um sensor de temperatura do tipo Pt100, acoplado a um multímetro para medida de resistividade, e posterior conversão em valores de temperatura, foi instalado a partir das aberturas existentes. A fiação para conexão do sensor ao multímetro foi instalada através do furo no centro do forno, para apoio do prato giratório, e pela abertura utilizada para ventilação do equipamento, pela parte inferior do forno.

O copo de PP, adaptado como molde, assim como o PTFE, sofreu pouco aquecimento quando vazio, sem amostra. Quando foi colocado o sistema epóxi em reação, no interior da cavidade do forno de micro-ondas irradiando, o copo sofreu amolecimento em face do aquecimento proporcionado pela reação de cura. O controlador de temperatura indicou a temperatura limite que o molde pode suportar (aproximadamente 90 C), e o máximo que a reação pode atingir.

Adicionalmente, o próprio fabricante do sistema epóxi utilizado recomenda que temperaturas excessivas são desnecessárias para o início da reação de cura. O mesmo sistema epóxi usado nos testes é curado com temperaturas a partir de 65 C em estufas, com procedimento de pós-cura em temperaturas mais elevadas (120 C, por exemplo), quando temperaturas de transição vítrea mais altas forem necessárias à aplicação final [56].

Na Figura 54 é mostrada adaptação para realizar a medição de temperatura durante o processo de irradiação da amostra.

Figura 54 – Forno de micro-ondas 22L, marca Continental com o sensor de temperatura Pt100 e o multímetro instalados.

Diferentemente dos outros tipos de materiais, o PP como molde, pelo formato quase cilíndrico e pelo posicionamento no centro do forno de micro-ondas, concentrou a maior parte da liberação de calor em um único ponto, a partir do centro do molde, permitindo a obtenção de uma temperatura máxima de referência atingida por toda a amostra. Foram feitas medições com um termômetro digital via infravermelho no centro da amostra, e a variação obtida ficou na ordem de 5 C entre o centro e a borda da amostra.

De forma a verificar a precisão dos resultados obtidos foram realizadas medidas comparativas entre o sistema instalado e o termômetro digital. Não foram notadas diferenças substanciais entre as medidas realizadas entre o sensor de Pt100 instalado junto à amostra, e o termômetro digital via infravermelho.

Após avaliações preliminares, o uso de PP mostrou-se uma alternativa viável e de baixo custo para preparação de corpos de prova para testes preliminares. Associando-se o perfil de aquecimento obtido pela reação de cura das amostras, com ensaios de análise térmica, será possível obter informações iniciais sobre o comportamento de um sistema epóxi frente à irradiação no interior dos fornos escolhidos para este trabalho, e produzir as primeiras amostras de material compósito curado via irradiação com micro-ondas.

4.2.2. Obtenção de Amostras Curadas por Irradiação de Micro-ondas

A produção de amostras avaliando condições de cura no forno 22L foi iniciada, com a utilização de moldes em PP. Novamente o forno 22L foi escolhido em virtude de permitir maior versatilidade na dosagem de tempo/potência irradiada sobre as amostras. O sistema epóxi utilizado para os testes e ensaios foi o mesmo usado anteriormente para verificar o material mais adequado à operação nos fornos de micro-ondas.

Nas tentativas de produção de corpos de prova em moldes de PTFE, foi utilizada a quantidade de 22g para o molde menor. A cura parcial foi obtida em quatro minutos de irradiação no nível de potência 100, no forno 22L, com boa liberação de calor de reação por parte da amostra irradiada. Esta mesma condição de massa, tempo, e nível de potência foi inicialmente avaliada em um molde de PP.

Foram adicionados de 22g do sistema epóxi a base de DGEBA, preparado conforme descrito anteriormente, em um molde de PP com cerca de

30mm de diâmetro, e 15mm de altura. A amostra, por questões de segurança, foi irradiada apenas por um minuto, no nível de potência 100.

A amostra superaqueceu, atingindo mais 90 C em menos de 30 segundos de irradiação. Um novo teste foi realizado no nível de potência 90, e o mesmo efeito foi percebido. Em menos de um minuto a amostra atingiu mais de 90 C. Outros níveis de potência foram testados a partir de então, sendo que apenas abaixo do nível de potência 50 foi possível monitorar temperatura adequadamente, sem provocar superaquecimento do molde de PP, bem como da amostra.

Tabela 11 – Níveis de Potência Irradiada em Amostras em Molde de PP

Nível de Potência Irradiada	Tempo para atingir 85 C
100	Menos de 0,5 minuto
90	Menos de 0,75 minuto
80	Menos de 1 minuto
70	Menos de 1 minuto
60	Menos de 1,5 minuto
50	Menos de 1,5 minuto
40	1,5 minuto
30	2 minutos
20	4 minutos
10	não atingiu

Com os ensaios em moldes em PP ficou clara a influência do formato da amostra a ser irradiada. A amostra, colocada em um molde com uma área superficial maior, apresenta um processo de cura de maneira mais lenta, e incompleta, que um molde com área menor, de mesma quantidade de amostra.

Outro fator foi existência de “cantos vivos” na amostra a ser irradiada. Diferentemente das amostras produzidas em moldes testados em PTFE e borracha de silicone, que possuíam cantos vivos, e que tiveram parte dos corpos de prova não curada, os produzidos em moldes de PP demonstraram uma cura mais completa visualmente, sem a presença de resina líquida após a irradiação.

A única exceção ficou por conta da amostra irradiada no nível de potência 10, no forno 22L, que após 30 minutos de ensaio permaneceu em temperaturas inferiores a 65 C, sem iniciar efetivamente processo de cura.

Na Figura 55 é apresentado gráfico de tempo *versus* temperatura para esta condição. Comparativamente, o ensaio em moldes de PP atua como a avaliação de tempo de gel, com a diferença de que a fonte de aquecimento é o calor gerado pela irradiação de micro-ondas, ao invés de um banho termostaticado. São definidos níveis de potência no lugar da temperatura do banho [57,58]. Nas condições indicadas, o tempo de gel da amostra foi de 33 minutos, com uma

temperatura máxima de 62,5°C.

Figura 55 – Irradiação por micro-ondas de amostra no molde de PP, no nível de potência 10, por aproximadamente 55 minutos.

Na Figura 56 seguem os resultados obtidos para os níveis de potência 20, 30, e 40.

Figura 56 – Irradiação por micro-ondas de amostras de resina epóxi em moldes de PP, nos níveis de potência 20, 30, e 40.

A reação de cura rápida permite a obtenção de peças, mas também pode oferecer contratempos. Os sistemas epóxi proporcionam contração às peças produzidas com eles, e isso pode ser um problema. Outros fatores, como a presença de bolhas ou trincas também podem ocorrer como consequência do calor de reação excessivo. Neste sentido, foram realizados experimentos buscando-se prolongar o tempo de ensaio, considerando-se as recomendações do fabricante quanto à temperatura de cura do sistema epóxi em teste (a base de DGEBA) [48,54].

Para processos de cura térmica, em fornos e estufas, o fabricante recomenda que a cura seja procedida em temperaturas na ordem de 65 C, valor

acima do qual a reação começa [56]. A partir deste valor de temperatura, torna-se apenas necessária a manutenção da reação em temperaturas próximas, sendo verificado qual o grau de cura necessário para a aplicação desejada.

Neste sentido, realizaram-se avaliações de temperatura para os níveis de potência 20, 30 e 40, reduzindo-se o nível de potência aplicado a partir da faixa dos 35-40 C. Foram também realizados testes de forma a verificar qual o comportamento das amostras, caso fosse suspensa a irradiação nesta faixa de temperatura. Esta faixa foi escolhida por ser um ponto intermediário entre o início do processo de irradiação (25 C), e o início da reação de cura (65 C). As combinações testadas, o tempo de ensaio, e se ocorreu cura visualmente após ensaio, seguem mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Combinações de Níveis de Potência Testados a partir de 40 C

Níveis de Potência	Cura Visual
40 (sem aquecimento após atingir 40 C)	Sim
40 + 10	Sim
40 + 20	Sim*
40 + 30	Sim*
30 (sem aquecimento após atingir 40 C)	Sim
30 + 10	Sim
30 + 20	Sim*
20 (sem aquecimento após 40 C)	Não
20 + 10	Sim

* Reação de cura disparou, degradando o molde.

Dentro das condições avaliadas, os níveis de potência combinados com nível de potência menor proporcionaram alternativas ao processo de cura, aumentando o tempo de reação, com exceção de alguns casos. No nível de potência 40 a combinação com níveis de potência 20 e 30 disparou a reação de cura para temperaturas superiores a 85 C, provocando a degradação do molde e impedindo a verificação da condição da amostra. O mesmo fenômeno foi observado para a combinação no nível de potência 30, com irradiação no nível de potência 20.

Na Figura 57 e Figura 58 são mostrados os resultados obtidos para os níveis de potência 20 e 30, com as respectivas combinações. As amostras sofreram aquecimento com um nível de potência menor a partir da faixa dos 35-40 C, e foram monitoradas após atingirem seu ponto máximo de aquecimento, até que a temperatura retornasse a 35 C. As temperaturas máximas atingidas para a combinação dos níveis de potência 20+10 e 30+10 foram de 69,61 C e 77,66 C, respectivamente.

Figura 57 - Irradiação de amostras de resina epóxi em moldes de PP, no nível de potência 20, combinado com nível de potência menor após atingir 40 C.

Figura 58 - Irradiação de amostras de resina epóxi em moldes de PP, nos níveis de potência 30, combinado com nível de potência menor após atingir 40 C.

Após os ensaios com combinação de níveis de potência com níveis de potências menores foi possível prolongar o processo de cura, com redução das temperaturas máximas obtidas nos processos sem combinação (em vermelho na figura acima). As amostras curadas através deste tipo de procedimento não demonstraram irregularidades, como bolhas ou trincas, indicando que o calor foi liberado de maneira mais controlada, sem prejudicar as características da amostra.

Outro fator importante a ser notado é a variação da capacidade do sistema epóxi testado, em absorver energia de micro-ondas. Nos testes feitos mantendo-se o nível de potência, ou combinando com um nível de potência menor, foi notado que a capacidade de absorver reduziu-se no decorrer do processo de cura.

A reação de cura proporcionou um aumento de ligações cruzadas entre

as cadeias poliméricas reduzindo os dipolos existentes e a capacidade de migração das moléculas dentro da amostra. Em decorrência deste comportamento é que temos a redução gradual de temperatura das amostras já submetidas à cura, mesmo com a manutenção da irradiação de micro-ondas sobre a amostra [60-63].

Por fim, o aquecimento obtido através de irradiação foi avaliado quanto à capacidade de proporcionar cura de amostras sem uso de aceleradores no sistema epóxi. Diversos tipos de sistemas epóxi podem ser curados termicamente sem a presença de um acelerador em sua formulação, e o mesmo sistema epóxi a base de DGEBA avaliado anteriormente foi testado, sem a adição do acelerador previsto na formulação. As amostras foram irradiadas nos níveis de potência 10, 20, 30 e 40, absorvendo energia da mesma forma que as demais amostras que tiveram a adição de acelerador em sua formulação.

Apesar de demonstrarem o mesmo forte aquecimento notado anteriormente, a ausência do acelerador a base de amina na formulação resultou em uma ausência de cura da amostra, permanecendo a mesma em estado líquido, com pequena perda de massa em virtude da evaporação do endurecedor a base de anidrido. De maneira a verificar propriedades térmicas das amostras curadas através de irradiação de micro-ondas, foram realizados ensaios de análise térmica, que seguem apresentados no próximo item.

4.2.3. Propriedades Térmicas de Amostras Curadas por Micro-ondas

O sistema epóxi processado por micro-ondas, conforme apresentado no item anterior, foi estudado através em um TGA/SDTA de forma a determinar a temperatura de degradação. Esta informação é uma importante referência para uma futura operação segura do equipamento de DSC, e um indicador do nível de ligação cruzadas obtidas, fator este calculado através da Tg obtida. Para alguns tipos de resinas epóxi, altos valores de temperatura de degradação sugerem um alto grau de ligações cruzadas, e indiretamente, altos valores de Tg [54]. Os resultados obtidos seguem na Figura 59.

A maioria das amostras analisadas apresentou resultados similares, com poucas diferenças na temperatura de degradação e na quantidade de resíduo final. As amostras iniciam a perder peso próximo a temperatura de 200°C, mas somente em 350°C a perda principal ocorre. A perda parcial de peso entre 200 e 350°C é de

5,74%. A perda principal de peso (85%) ocorre entre 330-480°C, com 6 a 8% de resíduo final.

Figura 59 – Análise termogravimétrica (TGA) de uma amostra do sistema epóxi testada através de irradiação com micro-ondas, no nível de potência 30, com forno 22L, marca Continental.

Comparando-se com processo de cura térmica, realizado em estufas e fornos, para um sistema epóxi a base de DGEBA, a cura através da irradiação com micro-ondas oferece uma melhor resistência térmica. Em processos de cura térmica, a perda principal de peso ocorre em torno de 200°C aproximadamente, perdendo 85% ou mais, em uma única etapa [55]. Após a execução de ensaios de TGA, foram realizados testes de DSC visando à obtenção de informações sobre o grau de cura da resina, bem como temperatura de transição vítrea. Na Figura 60 são mostrados os resultados obtidos para amostras irradiadas com níveis de potência 10, 20, 30, e 40, no forno 22L.

Figura 60 – Gráfico de DSC apresentando temperaturas de transição vítrea, e temperaturas de cura para amostras curadas em níveis de potência 10, 20, 30, e 40.

Além do problema do molde de PP possuir limitação de temperatura

para operar, os testes com nível de potência acima de 40 deixaram de ser executados porque o sistema epóxi estudado também começa a evaporar, com temperaturas atingindo a 180 °C para as potências mais altas.

Os resultados de DSC para as amostras do sistema epóxi irradiadas nos níveis de potência de 10 a 40 indicaram que a cura não estava completa. Foram observadas altas temperaturas durante o processo de cura (acima de 100 °C), mas as mesmas foram insuficientes para prover uma cura completa.

A fim de proporcionar um melhor grau de cura, as amostras foram submetidas um processo de pós-cura, num forno, por 60 minutos a 200 °C. Os resultados obtidos após o processo de pós-cura são apresentadas na Figura 61 [54].

Figura 61 – Análise de DSC de amostras irradiadas nos níveis de potência de 10 a 40, após processo de pós-cura.

Após o processo de pós-cura, nenhum calor foi liberado em testes de DSC para as amostras, indicando que o processo de cura ocorreu completamente. Na Figura 61 pode ser visto que após o processo de pós-cura, duas Tg ocorrem nas amostras, uma primeira Tg entre 60-80°C, e uma segunda entre 170-190°C. Comparando os resultados com os obtidos a partir da Tg do processo de cura tradicional, para resinas epóxi do tipo DGEBA, é possível ganhar pelo menos 50 °C na Tg através do processamento com irradiação de microondas [18].

4.2.4. Avaliação de Cargas, Aditivos e Pigmentos para Resina Epóxi

O estudo foi realizado de forma similar ao apresentado por Pickles [52]. A energia absorvida foi estimada indiretamente através de medidas de temperaturas antes e depois da irradiação com micro-ondas. Pequenas quantidades de cada

material a ser avaliado (1,5g, aproximadamente) foi colocada em moldes de polipropileno, um fraco absorvedor de micro-ondas. Cada amostra foi espalhada no molde de forma a ter no máximo 1mm de espessura. Todas as amostras foram posicionadas no centro da cavidade do forno micro-ondas 22L, escolhido para a execução dos ensaios. O tempo de cada irradiação foi de 30 segundos, 1 minuto, e 5 minutos, e a temperatura foi registrada por um termômetro digital por infravermelho.

O sistema epóxi escolhido para comparação com os materiais selecionados é o composto pela resina MY750, endurecedor HY2918, e acelerador DY062. O estudo de cargas, aditivos e pigmentos é apresentado na Figura 62, Figura 63, Figura 64, e Figura 65. O aditivo carvão ativado e os pigmentos negro de fumo e Fe_2O_3 apresentaram os melhores resultados em comparação com o sistema epóxi puro, sem adições.

Para o nível de potência 50, negro de fumo, carvão ativado, e Fe_2O_3 atingiram respectivamente 115, 27, e 9°C de variação de temperatura em comparação com o sistema epóxi escolhido (resina epóxi DGEBA, endurecedor a base de anidridos e acelerador a base de aminas), que atingiu 46°C em 30 segundos de irradiação com micro-ondas. Em outras palavras, se a temperatura inicial do negro de fumo, carvão ativado, Fe_2O_3 , e do sistema epóxi for de 25°C, as temperaturas obtidas serão de 140, 52, 34 e 71°C, respectivamente. Para o nível de potência 10, carvão ativado e Fe_2O_3 atingiram 79 e 17°C, respectivamente, enquanto o sistema epóxi atingiu 102°C.

Figura 62 – Aditivos e pigmentos irradiados por 30 segundos, com diferentes níveis de potência.

No nível de potência 100, as medidas para o negro de fumo deixaram de ser realizadas por razões de segurança. O negro de fumo aqueceu muito,

promovendo riscos ao experimento. Por fim, o TiO_2 também foi avaliado, e apresentou comportamento inferior ao Fe_2O_3 em todas as condições testadas.

As cargas testadas e os resultados obtidos seguem na Figura 63. Para as cargas CaO , Al_2O_3 , e CaCO_3 uma pequena capacidade de absorção de micro-ondas foi observada, de forma similar ao observado por outros autores [52, 53]. Para o SiO_2 uma capacidade mediana de absorver micro-ondas foi observada, com uma variação de temperatura igual a 13°C para o nível de potência 50, e 32°C para o nível de potência 100. Estes resultados apresentados para o SiO_2 foram melhores que o observado para o Fe_2O_3 .

Figura 63 – Cargas irradiadas por 30 segundos, com diferentes níveis de potência.

De forma a verificar os resultados obtidos, todos os materiais (aditivo, pigmentos e cargas) foram testados também com 1 e 5 minutos de irradiação com micro-ondas, no nível de potência 100. A Figura 64 apresenta os valores obtidos para cada um dos materiais testados.

Figura 64 – Materiais avaliados em irradiações por 30 segundos, 1 e 5 min., no nível de potência 100.

Carvão ativado e negro de fumo não aparecem na Figura 64 devido ao fato de suas medidas não terem sido feitas por razões de segurança. Ambos os materiais absorveram grandes quantidades de energia, promovendo riscos a execução dos testes. Os demais resultados apresentados acima confirmam os testes realizados previamente para diferentes níveis de potência com 30 segundos de irradiação.

Depois dos testes com o aditivo, e pigmentos e cargas sozinhos, foram realizados testes misturando cada um dos melhores materiais, individualmente, com o sistema epóxi escolhido, na proporção de 5% em peso: negro de fumo, carvão ativado, Fe_2O_3 , e SiO_2 . Testes preliminares com 1 e 2% em peso apresentaram resultados similares ao observado para 5%, e 5% em peso foi adotado de forma a facilitar a preparação das amostras.

As amostras foram irradiadas no nível de potência 100, e os resultados são apresentados na Figura 65. Um teste com excesso de acelerador foi realizado de forma a comparar com a adição de outros materiais no sistema epóxi. Todos os testes foram realizados até que a temperatura de 90°C fosse atingida.

Figura 65 – Materiais testados misturados, individualmente, com o sistema epóxi, avaliados em processo de cura com irradiação de micro-ondas.

Esta temperatura é um limite sugerido pelo fabricante para o início da cura de resinas epóxi DGEBA, e é também um limite para operação com segurança de moldes a base de polipropileno. Até esta temperatura é possível garantir que toda a amostra tenha sido aquecida por micro-ondas, e tenha iniciado o processo de cura, ao mesmo tempo em que o molde de polipropileno começa a fundir.

No nível de potência 100, a resina não atinge 65°C, resultando em cura incompleta da resina. Para outras condições, as misturas estudadas atingiram 85°C,

iniciando o processo de cura. Os materiais testados proveram uma melhora no aquecimento, tornando-se uma opção à adição de maiores quantidades de acelerador. A amostra do sistema epóxi, com excesso de acelerador, atingiu 92,21°C em 36 minutos, enquanto o pigmento Fe_2O_3 , um material absorvedor dos menos efetivos, a temperatura obtida foi de 84,42°C, em 21 minutos.

4.2.5. Efeito nas Propriedades Térmicas da Resina Epóxi com a Adição de Cargas, Pigmentos e Aditivos

A determinação da temperatura de transição vítrea iniciou-se com o estudo do sistema epóxi sem quaisquer adições de cargas, pigmentos ou aditivos. Para ambos os casos, com ou sem adição de materiais, o processo de cura não ocorre completamente, e os resultados podem ser observados na Figura 66. As amostras sem cargas, pigmentos, ou aditivos, que foram irradiadas no nível de potência 10, apresentaram altos valores de calor de reação de cura, em comparação com outras amostras cuja adição foi feita.

Figura 66 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para amostras curadas através de irradiação com micro-ondas.

Este efeito pode ser resultado de um aquecimento mais efetivo e rápido no forno de micro-ondas durante a irradiação utilizando-se cargas, pigmentos, ou aditivos. As amostras com adição de cargas, pigmentos ou aditivos demonstraram um grau de cura mais avançado, e consequentemente, liberaram menos calor durante os testes no DSC. Na Figura 66 pode-se observar que o negro de fumo e carvão ativado apresentam resultados similares para calor de reação de cura, seguido pelo Fe_2O_3 , com um calor de cura mais elevado, confirmando o observado

na Figura 62 e na Figura 65. De forma a prover um melhor grau de cura, as amostras foram sujeitas a um processo de pós-cura, em forno convencional, por 60 minutos na temperatura de 200°C [54]. Os resultados obtidos depois do procedimento de pós-cura são mostrados na Figura 67.

Figura 67 – Calorimetria Exploratória Diferencial(DSC) de amostras para avaliação do processo de cura, depois do procedimento de pós-cura.

Depois do processo de pós-cura não foi observada liberação de calor através de testes via DSC, indicando que o processo de cura ocorreu completamente. Na Figura 67 podem ser observado que após o procedimento de pós-cura, duas Tg características são observadas, a primeira Tg entre 60-80°C, e outra Tg entre 170-190°C. Comparando-se os resultados com a Tg obtida através de cura térmica, para um sistema epóxi DGEBA, é possível observar um aumento de pelo menos 50°C nos valores de Tg utilizando-se irradiação com micro-ondas.

Outro fator importante é o tempo de cura. Apesar da maior parte dos processos utilizando-se micro-ondas, com ou sem adições, necessitar de um procedimento de pós-cura, o tempo total envolvido é menor que o necessário para cura térmica em fornos ou estufas. De acordo com o fabricante do sistema epóxi, um processo de cura de 20 horas é necessário para uso de métodos convencionais, enquanto processos com micro-ondas necessitam de somente 3 horas, com o tempo de pós-cura incluído [56].

4.2.6. Caracterização por FTIR de amostras curadas via irradiação de micro-ondas

As amostras produzidas via irradiação de micro-ondas, em diferentes

níveis de potência (10 a 40), resultaram em polímeros similares entre si. Os principais picos característicos são observados nas amostras avaliadas. Na Figura 68 é possível observar os espectros de FTIR produzidos para amostras irradiadas com 10 e 40 de nível de potência.

Figura 68 – Espectros de FTIR de amostras de resina epóxi curada via irradiação de micro-ondas com níveis de potência de 10 e 40.

Na Figura 69 é possível observar comparativamente o espectro obtido de uma amostra obtida via irradiação com micro-ondas e uma amostra obtida por cura térmica (banco de dados do programa de FTIR).

Figura 69 - Espectro de FTIR de amostra de resina epóxi curada via irradiação de micro-ondas com nível de potência de 40 versus espectro de amostra epóxi do banco de dados do programa de FTIR (81,5% de semelhança).

Algumas das bandas características de absorção presentes no espectro da Figura 68 e da Figura 69 são as seguintes: entre 3600 e 3400cm^{-1} absorção referente à OH, de 950 a 860cm^{-1} absorções referentes ao grupo epóxido, e na faixa de 1100cm^{-1} referente à presença de éter aromático. O processamento via micro-ondas não produziu alterações perceptíveis via FTIR, resultando em espectros semelhantes para a maior parte dos casos [64].

4.2.7. Avaliação de Outros Sistemas Epóxi: DGEBF e DGEBA modificado

A produção de amostras com os sistemas epóxi a base de DGEBF (GY281) e DGEBA modificado (LY1564) seguiu os mesmos procedimentos adotados inicialmente para o sistema epóxi MY750. O forno utilizado foi para avaliação das condições de cura foi o 22L. Foram utilizados de 22g de sistema epóxi para cada um dos corpos de prova avaliados. O mesmo tipo de molde de PP, com cerca de 30mm de diâmetro, e 15mm de altura, foi utilizado novamente.

As amostras, por questões de segurança, foram irradiadas apenas por um minuto, no nível de potência 100, de forma a confirmar o comportamento esperado. Assim como ocorreu para a amostra a base do sistema MY750, as amostras superaqueceram, atingindo mais 90 C em menos de 30 segundos de irradiação. Em face do observado, foram adotados os mesmos procedimentos definidos inicialmente. Apenas abaixo do nível de potência 50 foi possível monitorar temperatura de maneira adequada, sem provocar superaquecimento do molde de PP, bem como da amostra. Na Tabela 13 seguem os resultados obtidos para os sistemas epóxi GY281 e LY1564.

Tabela 13 – Níveis de Potência Irradiada *versus* Tempo para atingir 85⁰C: GY 281 e LY1564

Nível de Potência Irradiada	GY281	LY1564
50	Menos de 1,5 minuto	Menos de 1 minuto
40	1,5 minuto	1 minuto
30	2 minutos	1,5 minuto
20	5 minutos	3 minutos
10	não atingiu	não atingiu

Considerando-se os dados obtidos anteriormente para o sistema epóxi MY750, os sistemas GY281 e LY1564 absorvem melhor a energia irradiada, proporcionando um aquecimento mais rápido das amostras. Este fato pode ser atribuído às quantidades de endurecedor a base de anidrido, bom absorvedor de energia, que são maiores para ambos os casos [49].

Os resultados obtidos indicam que outros sistemas epóxi podem ser utilizados, com a condição de que um de seus componentes seja um bom absorvedor de irradiação de micro-ondas.

4.3. PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE FIBRA DE VIDRO

A avaliação preliminar de amostras de sistemas epóxi curadas com irradiação de micro-ondas permitiu obter os primeiros parâmetros relativos a tempo de cura e ao nível de potência necessários para que esta venha a ocorrer. O estudo das propriedades térmicas indicou que a operação com micro-ondas permite a obtenção de materiais com uma resistência térmica superior a amostras curadas por outros métodos.

O uso de irradiação de micro-ondas até o presente momento necessita de etapas de pós-cura para melhoria dos valores de Tg obtidos. Constatou-se que a cura com irradiação de micro-ondas, com baixas temperaturas de reação, proporcionou a formação de sistemas epóxi de alto peso molecular, mas com baixo grau de cura, o que torna o processamento por micro-ondas adequado para a preparação de compósitos do tipo “pre-peg” [24, 26, e 54].

A produção de compósitos com fibra de vidro e sistemas epóxi foi iniciada com a preparação de corpos de prova do tipo placa, com dimensões 75x75mm, com espessura máxima de 1mm em uma primeira etapa (cinco camadas de fibra de vidro), e 3mm em uma segunda etapa (oito camadas de fibra de vidro). A fração fibra/matriz escolhida foi 50/50% para facilitar o controle de peso das amostras. As espessuras diferentes foram escolhidas em virtude da diferença de calor de reação liberado para cada caso e a consequente mudança no grau de cura entre os tipos de amostras.

Em face aos problemas ocorridos com a definição de moldes, a produção das placas foi realizada com o uso do prato refratário original, giratório, para uma melhor dispersão de energia pela amostra. Para minimizar os efeitos de condução térmica do prato de vidro para o corpo de prova em produção foi utilizada uma base de alumina. Nos estudos preliminares verificou-se que o óxido de alumínio é transparente a micro-ondas, sendo um suporte de baixo custo e ao mesmo tempo versátil para a produção de corpos de prova tipo placa. Cabe ressaltar que, após cada operação, a base em alumina foi substituída, de forma a colocar-se sempre material à temperatura ambiente. Cuidados similares foram tomados com o prato refratário, que ao final de cada operação foi resfriado para posterior processamento de novas peças.

Para evitar o escorrimento do sistema epóxi das placas, foi utilizado tecido teflonado entre a base de alumina e o corpo de prova tipo placa. Dessa forma foi possível obter corpos de prova com bom acabamento em ambas as faces da placa de fibra de vidro e sistema epóxi, facilitando a preparação das amostras para as etapas de caracterização realizadas. A Tabela 16 com todas condições testadas nesta etapa da pesquisa segue apresentada no Anexo 1.

Para a avaliação dos corpos de provas foram adotadas as técnicas de Termoimagem em Infravermelho, Microscopia Ótica; Fração Fibra/Resina, Teor de Vazios, Densidade e DMA.

Os resultados obtidos serão expostos nos tópicos a seguir.

4.3.1. Estudo via Termoimagem em Infravermelho

O uso de termoimagens em infravermelho possibilitou o estudo das seguintes variáveis:

- Fornos diferentes (22L, marca Continental, e 28L, marca LG);
- Níveis de potência testados: no forno 22L, de 10 a 100, no forno 28L, reprodução das condições do forno 22L, para níveis de potência 60 a 100;
- Placas com massas diferentes: 4 a 5g, e 10 a 12g;
- Corpos de prova com formatos diferentes: placas planas e tubos.

Para o estudo das condições acima descritas, os sensores de Pt100 para medição pontual no centro da amostra foram retirados, para ser utilizado ostensivamente o recurso de termoimagem por infravermelho, visando o registro do perfil de temperatura de toda a área do corpo de prova. Diferentemente das amostras testadas em moldes de PP, a área das placas é maior, possuindo regiões próprias mais quentes ou frias, dependendo do tempo e nível de irradiação empregados.

Para a preparação dos corpos de provas na forma de tubos, foram utilizados suportes em papel pardo. Antes da preparação dos corpos de prova, os suportes em papel foram avaliados quanto à capacidade de absorção de micro-ondas, sendo os mesmos não absorventes. O tecido de fibra de vidro com o sistema epóxi foi enrolado nos suportes, até o ponto de atingir a massa de 4 a 5g, da mesma forma realizada com as placas, e irradiado de maneira similar ao procedido com os corpos de prova tipo placa.

4.3.1.1. Influência do Forno de Micro-ondas para Cura de Corpos de Prova

Os testes iniciais realizados com a produção de placas foram feitos buscando avaliar a influência do tipo de forno de micro-ondas utilizado. Nos testes preliminares com água em moldes de PP foi possível constatar diferenças entre as cavidades dos fornos escolhidos para estudo. Nas Figura 70 e Figura 71 são apresentados resultados de irradiação de placas em fibra de vidro e o sistema epóxi escolhido (à base de DGEBA).

Figura 70 – Testes com Forno 28L, à esquerda, e Forno 22L, à direita: 01 minuto de exposição, no nível de potência 100 (sem cura completa no forno 28L e com cura completa no forno 22L).

Para testes de curta duração, conforme exposto na Figura 70, o tempo de irradiação foi insuficiente para que ocorresse o aquecimento e dispersão de calor para cura no forno 28L. É possível notar o intenso aquecimento proporcionado no forno 28L, com temperaturas na ordem de 197 C nas bordas da placa. Por outro lado, apesar de atingir altas temperaturas nas bordas, no centro da placa irradiada, a temperatura fica na ordem de 60 a 70 C, relativamente baixa para que a cura ocorra em um tempo de 1 minuto de irradiação. No teste no forno 22L, tem-se um comportamento diferente, com a temperatura máxima atingindo 167 C, com uma maior dispersão de calor pela placa. Na Figura 71 é repetido o mesmo teste apresentado acima, prolongando-se o tempo de irradiação, de 1 minuto para 5 minutos.

Figura 71 – Testes com Forno 28L e Forno 22L: 05 minutos de exposição, no nível de potência 100 (cura completa em ambos fornos).

Diferentemente do observado no teste realizado com 1 minuto de duração, no teste de 5 minutos foi possível verificar aquecimento e dispersão de calor ao longo das placas. Em ambos os testes atingiram-se altas temperaturas (176 C no forno 20L, e 161 C no forno 22L), e o calor dispersou-se ao longo dos corpos de provas, permitindo a obtenção de placas visualmente curadas.

4.3.1.2. Influência do Nível de Potência Utilizado na Irradiação por Micro-ondas

Para a avaliação do nível de potência em função da temperatura foram realizados testes utilizando o mesmo sistema epóxi escolhido inicialmente, reforçado com fibra de vidro. Na Figura 72 são apresentados os resultados obtidos para placas irradiadas por 10 minutos, com níveis de potência 30, 40 e 50.

Figura 72 - Teste no Forno 22L, com 10 minutos de irradiação: níveis de potência 30, 40 e 50, respectivamente.

Observa-se que a temperatura sobe para um mesmo tempo avaliado, em níveis de potências menores (até 50). Este comportamento ocorre em virtude de aquecimento mais lento da placa quando submetida a uma irradiação com menor

potência, e indiretamente, menor quantidade de energia absorvida pelos corpos de prova. As temperaturas obtidas para cada condição foram as seguintes: nível de potência 30, 91 C; nível de potência 40, 122 C; e nível de potência 50, 123 C.

Por outro lado, dando-se prosseguimento aos testes, são observados resultados diferentes para níveis de potência mais altos. A temperatura máxima medida nas placas, para um mesmo tempo de irradiação, cai em níveis de potências mais altos. Este comportamento ocorre em virtude de um aquecimento mais rápido, dispersando calor mais rápido pelas placas, e proporcionando um grau de avanço maior da reação em menos tempo. Na Figura 73 são apresentados os resultados obtidos para os níveis de potência 60, 70 e 80.

Figura 73 – Teste no Forno 22L, com 10 minutos de irradiação: níveis de potência 60, 70 e 80, respectivamente.

Como se pode ver acima, as placas atingem a temperatura máxima possível mais rápido, sendo que depois que a máxima temperatura foi atingida, é liberado menos calor, e consequentemente a temperatura cai. As temperaturas obtidas para os níveis de potência 60, 70 e 80 foram, respectivamente, 128, 117 e 110 C, confirmando esta observação.

4.3.1.3. Influência do Tempo de Irradiação na Reação de Cura por Micro-ondas

O estudo do tempo de irradiação de amostras com a fibra de vidro e o sistema epóxi escolhido foi realizado através de testes em ambos os fornos. Para tempos curtos de irradiação, como já apresentado anteriormente, a diferença entre as cavidades dos fornos de micro-ondas influencia na obtenção de cura no corpo de prova. Por outro lado, o mesmo comportamento deixa de ser observado por períodos maiores de irradiação, e a presente avaliação vem a verificar o que ocorre

para esta condição.

Na Figura 74 são mostrados os resultados obtidos para o forno 22L, durante a avaliação de temperatura no nível de potência 10, por 12 minutos, com medições realizadas a cada minuto.

Figura 74 – Teste com Forno 22L: nível de potência 10, tempo de irradiação 12 minutos, com medidas a cada minuto (cura incompleta).

Em virtude da baixa taxa de aquecimento obtida, a reação de cura se processa de maneira bastante lenta, não proporcionando cura completa ao final do tempo de ensaio. As temperaturas variam de 28,8 a 32,1 C, e são insuficientes para conclusão da reação de cura. É possível notar também, além do baixo aquecimento, a baixa dispersão de temperatura, fazendo com que apenas uma pequena fração da placa tenha aquecimento.

Na Figura 75 é realizada avaliação para o forno 28L, com nível de potência 100, por 5 minutos, com medições feitas a cada minuto.

Figura 75 – Teste com Forno 28L: nível de potência 100, tempo de irradiação 5 minutos, (medida inicial, com medidas a cada minuto - cura completa).

As temperaturas observadas foram de 29,2 C para a condição inicial, e de 56,9, 130,1, 143,7, 138, 8, e 129,0 C para cada medida subsequente, minuto a minuto. Diferentemente do caso apresentado na Figura 74, o nível de potência 100 foi suficiente para elevar a temperatura acima dos 140 C, restando apenas uma área central que atingiu uma temperatura de aproximadamente 70 C.

Os resultados obtidos demonstraram que a cura realizada por períodos maiores auxilia na dispersão de calor pelo corpo de prova em ensaio, proporcionando uma maior homogeneidade na distribuição de calor. Em níveis de potência mais baixos, a temperatura deve ser verificada no sentido de que a mesma atinja valores que promovam a reação de cura. Para níveis de potência mais altos,

cabe realizar controle de temperatura no sentido de prevenir a degradação do sistema epóxi.

4.3.1.4. Influência da Massa do Corpo de Prova na Reação de Cura

Em face ao aquecimento via irradiação por micro-ondas ser independente da condutividade térmica do material irradiado, a quantidade de massa presente em um corpo de prova influencia diretamente a quantidade de calor gerado no instante da irradiação. Buscando quantificar esta influência, foram produzidos corpos de prova com duas massas diferentes: aproximadamente 4,5g, e 11g. Os resultados obtidos são apresentados a partir da Figura 76.

Figura 76 – Teste no forno 28L: nível de potência 100, tempo de irradiação 5 minutos, com placa de aproximadamente 4,5g à esquerda, e placa de aproximadamente 11g à direita.

Os corpos de prova produzidos com massa maior apresentam uma maior liberação de calor e atingem temperaturas máximas de reação mais altas. Na Figura 76 pode-se observar a distribuição de calor nas placas, onde a placa de menor massa apresenta distribuição de temperatura mais heterogênea, diferente da placa de massa maior, onde apenas um ponto ao centro indica uma região de temperaturas inferiores. A temperatura máxima atingida na placa de menor massa foi de 176,1 C, enquanto na placa de massa maior foi de 239,3 C, em boa parte de toda a placa. O aspecto das placas de menor e maior massa, após processo de cura via irradiação de micro-ondas pode ser observado na Figura 77.

Figura 77 – Fotos de placas curadas em teste no forno 28L: nível de potência 100, tempo de irradiação 5 minutos, com placa de 4,5g à esquerda, e placa de 11g à direita.

As placas produzidas com fibra de vidro e sistema epóxi com massa entre 4 e 5g aqueceram a temperaturas na ordem de 140 a 150 C em sua maioria, apresentando uma cura visualmente mais completa para períodos prolongados de irradiação. A coloração das placas de menor massa ficou de transparente a branco, conforme apresentado acima.

Com temperaturas de reação superiores a 200 C, a maior parte dos corpos de prova com massa maior (10 a 12g) apresentou uma coloração amarelo-âmbar, indicando que o sistema epóxi envolvido na produção do compósito com fibra de vidro iniciou processo de degradação térmica.

4.3.1.5. Influência da Forma do Corpo de Prova na Reação de Cura

Para verificar a influência da irradiação de micro-ondas em peças de formas diferentes do formato planar, foram testados tubos de cerca de 4 cm de diâmetro, 7,5 cm de altura, e 1,2mm de espessura de parede. A massa dos corpos de prova irradiados foi de aproximadamente 4,5g. Inicialmente, avaliou-se a influência do tempo de irradiação para um mesmo nível de potência.

Os resultados estão apresentados na Figura 78.

Figura 78 – Termoimagens de corpos de prova irradiados com micro-ondas, nos tempos de 1, 2, 5 e 10 minutos, respectivamente, no forno 28L.

Nos tubos irradiados por 1, 2, 5, e 10 minutos, as temperaturas máximas atingidas foram de 140,9, 134,2, 108,2 e 100,0⁰C. Para as quatro condições avaliadas, os pontos de maior aquecimento concentraram-se no topo dos tubos. Um maior tempo de irradiação permitiu uma melhor dispersão do calor absorvido pelas peças, podendo notar-se claramente o efeito do tempo em cada caso.

De forma a verificar o efeito da posição do corpo de prova durante a irradiação, foi realizado teste comparativo colocando-se amostras na vertical (como já apresentado), e na horizontal. Os corpos de prova foram irradiados por 10 minutos, no nível de potência 100, no forno 28L, e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 79.

Figura 79 – Termoimagens de corpos de prova irradiados com micro-ondas no nível de potência 100, por 10 minutos, nas posições vertical e horizontal, respectivamente (no forno 28L).

A diferença na posição em que é colocado o corpo de prova influencia consideravelmente o resultado final. Para as condições de irradiação escolhidas, a absorção de energia pelo corpo de prova na posição vertical resulta em temperaturas mais altas, com a temperatura máxima concentrada no topo do corpo

de prova.

O corpo de prova na posição horizontal absorve energia de forma diferente, com uma boa dispersão de calor ao longo da amostra, mas com os pontos de temperatura máxima concentrados na área de contato entre o corpo de prova e a base onde o mesmo se encontra.

4.3.2. Avaliação via Microscopia Ótica

As placas produzidas com massa maior (10 a 12g), em virtude de sua aparência, foram analisadas através de Microscopia Ótica, e comparadas com placas produzidas em estufa, com a mesma massa. Na Figura 80, é possível notar boa quantidade de poros e vazios existentes na placa processada via irradiação de micro-ondas. A placa, durante o seu processamento, atingiu temperaturas superiores a 150°C.

Considerando que na formulação utilizada existe cerca de 50% em peso em anidrido, com temperatura de ebulição na faixa de 140°C, é provável que durante o rápido aquecimento proporcionado, parte do anidrido tenha evaporado antes de reagir, gerando os poros e vazios observados.

Figura 80 – Micrografias da placa processada via irradiação de micro-ondas com aumentos de 50,100, 200 e 500X: presença de poros e vazios na superfície da placa

Na Figura 81 é apresentada uma placa produzida em estufa, onde uma melhor comparação pôde ser realizada.

Figura 81 – Micrografias da placa processada via cura térmica em estufa, com aumentos de 50,100, 200 e 500X: defeitos superficiais da fibra, e pequena quantidade de poros e vazios.

As placas curadas via cura térmica, em estufa, foram submetidas a 36 horas de cura, na temperatura de 60⁰C, e 2 horas de pós-cura, na temperatura de 110⁰C. É possível notar a presença de poucos poros, possivelmente devidos à presença de bolhas de ar oclusas entre as camadas de tecido de fibra de vidro, bem como de bolhas de subprodutos liberados durante a reação (umidade, principalmente).

Face aos resultados apresentados, novos testes de cura de placas de massa entre 10 e 12g, via irradiação de micro-ondas, tiveram de ser realizados. Condições de cura utilizando níveis de potência menores (de 10 até 60), e tempos de processamento mais prolongados (até 30 minutos) foram estudados. A utilização de pós-cura a 110⁰C, da mesma forma como foi aplicado no processo de cura térmica via estufa, também foi estudada.

Na Tabela 14 são apresentadas as novas condições estudadas.

Tabela 14 – Condições de cura estudadas via irradiação de micro-ondas, com e sem pós-cura.

Código	Nível de Potência	Tempo (min.)	Pós-cura (sim/não)
2014-1	10	15	não
2014-1P	10	15	sim
2014-2	20	15	não
2014-2P	20	15	sim
2014-3	30	15	não
2014-3P	30	15	sim
2014-4	40	15	não
2014-4P	40	15	sim
2014-5	50	15	não
2014-5P	50	15	sim
2014-6	60	15	não
2014-6P	60	15	sim
2014-7	10	30	não
2014-7P	10	30	sim
2014-8	20	22,5	não
2014-8P	20	22,5	sim
2014-9	30	7,5	não
2014-9P	30	7,5	sim
2014-10	40	7,5	não
2014-10P	40	7,5	sim
2014-11	50	7,5	não
2014-11P	50	7,5	sim

As novas condições estudadas partiram de níveis de potência mais baixos (até 60), visando à redução de poros e vazios no interior do compósito. Foram explorados tempos maiores para potências menores e vice-versa.

O recurso da pós-cura foi aplicado no sentido de que, para tempos de pós-cura curtos, a qualidade do produto obtido pode ser melhorada, ainda com ganho no tempo final de processamento em comparação com processos de cura realizados completamente em estufa.

Após o processamento de novos corpos de prova nas condições acima indicadas, foi realizada análise via microscopia ótica buscando verificar a presença de poros e vazios, e comparar com os corpos de provas produzidos exclusivamente via cura térmica em estufa.

Na Figura 82 são apresentadas as micrografias de novo corpo de prova produzido via irradiação de micro-ondas (amostra 2014-5).

Figura 82 – Micrografias da placa processada via irradiação de micro-ondas, com aumentos de 50, 100, 200 e 500X: pequena quantidade de poros e vazios.

Comparando-se os resultados obtidos visualmente, as novas placas produzidas via irradiação de micro-ondas apresentaram uma menor quantidade de poros e vazios quando comparadas com as primeiras placas produzidas. Com relação às placas produzidas via cura térmica em estufa, as novas placas produzidas possuem uma quantidade de poros ligeiramente maior, sendo necessários mais testes para a quantificação entre os dois tipos de processo.

As placas produzidas via irradiação de micro-ondas foram submetidas a pós-cura em estufa para avaliar-se a formação de poros e vazios. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 83.

Figura 83 – Micrografias da placa processada via irradiação de micro-ondas e pós-cura, com aumentos de 50, 100, 200 e 500X: pequena quantidade de poros e vazios.

Não foram notadas diferenças significativas, visualmente, na quantidade de poros com a aplicação de processo de pós-cura.

4.3.3. Medição de Espessura das Placas

A verificação visual, através da microscopia ótica, atua como um bom indicador qualitativo das condições do compósito obtido, mas proporciona a oportunidade de observar apenas a superfície do compósito. De forma complementar, foram realizadas medições de espessura das placas de compósitos obtidos. Todas as placas produzidas em fibra de vidro foram produzidas com a mesma quantidade de camadas (oito camadas), com uma fração calculada de fibra/resina de 50% em peso, o que propicia esta comparação.

A medição de espessura oferece a possibilidade de medir o quanto foi gerado de poros e vazios no interior do compósito, de forma indireta e qualitativa, tomando-se por base as espessuras de placas não processadas, e comparando-se as condições aplicadas para realização da cura dos corpos de prova: cura térmica (com pós-cura), e cura via irradiação de micro-ondas (com e sem pós-cura).

Outro aspecto no qual a medida de espessura do compósito torna-se

interessante, neste trabalho, é para o caso de placas com alto teor de poros e vazios. Em uma avaliação inicial, para o cálculo da porcentagem de poros e vazios conforme norma ASTM D2734–09, a grande quantidade de defeitos impossibilitou as medidas, servindo a espessura das placas como um referencial da qualidade dos compósitos obtidos inicialmente. No Anexo 2 encontra-se a Tabela 17 com todas as medições de espessura realizadas, bem como média e desvio-padrão obtidos.

O compósito em montagem, composto das oito camadas de fibra de vidro (sem resina), possui cerca de 0,69mm de espessura, com um desvio padrão de 0,048mm. As placas produzidas através de cura térmica em estufas possuem uma média de espessuras maior e um desvio padrão médio menor, com 1,12mm de espessura e 0,012mm de desvio padrão.

Com relação às placas produzidas via irradiação de micro-ondas, as placas dos primeiros experimentos (maiores níveis de potência, e menor tempo) apresentaram uma média de espessuras de 2,31mm e um desvio padrão médio de 0,081mm, e as placas das novas condições (menores níveis de potência, maior tempo) apresentaram uma média de espessura de 1,12mm e um desvio padrão médio de 0,013mm.

As placas produzidas nas novas condições de irradiação apresentam uma espessura compatível com a observada nas placas produzidas em estufas, com um volume de poros e vazios aparentemente bastante similar. Por outro lado, as placas produzidas nos primeiros experimentos mostraram ter pelo menos o dobro da espessura, indicando um grande volume de poros e vazios, como inicialmente observado através da técnica de microscopia ótica. Algumas dessas placas produzidas inicialmente mostraram, inclusive, empenamento, impossibilitando a medida de espessura com precisão.

De maneira a avaliar o efeito de pós-cura em estufa nas novas condições testadas em micro-ondas, as placas foram submetidas ao procedimento, sendo as espessuras medidas novamente. A média de espessuras obtida nas placas após o procedimento de pós-cura foi ligeiramente maior, 1,17mm, e o desvio padrão médio de 0,016, o que indica que a reação de cura teve prosseguimento, com a formação de uma pequena quantidade de poros e vazios.

Concluindo, os valores obtidos para as novas condições de cura realizada via irradiação de micro-ondas são compatíveis com os obtidos no processo de cura térmica em estufa, sendo ligeiramente superiores a estes quando aplicados

procedimentos de pós-cura. As placas produzidas via irradiação de micro-ondas, nas condições iniciais aplicadas, apesar de oferecerem procedimentos de cura bastante rápidos, terminaram por apresentar uma grande formação de vazios e poros, possivelmente associada aos altos valores de temperatura obtidos em curtos períodos de tempo, impedindo uma dispersão mais controlada de vapores de gases desprendidos durante a reação.

4.3.4. Medição de Fração Fibra/Resina

A fração inicialmente adotada para a produção dos compósitos foi de 50% em peso de resina. Para a montagem do compósito foram pesadas oito camadas de fibra de vidro com largura e comprimento de 75mm aproximadamente, e o peso equivalente em resina foi adicionado para a elaboração das peças.

A medição da fração fibra/resina real foi determinada conforme indicado pela norma ASTM D3171-11. Amostras com cerca de 5g foram submetidas à pesagem, e logo depois colocadas em um forno-mufla, para queima a 550⁰C, por 6 horas. A massa obtida após queima foi subtraída da massa originalmente adicionada, sendo o resultado desta diferença a fração real de resina utilizada para a produção das placas. Após a realização dos ensaios de medida, o valor médio da fração real de resina no compósito foi de 46,5% e da fração de fibra foi de 53,5%, com um desvio padrão de 0,007%, para ambos os valores.

A partir das medidas de fração real fibra/resina, foram realizadas também medições de densidade, que associadas forneceram o valor de teor de vazios dos compósitos obtidos.

4.3.5. Medição de Densidade

A densidade dos compósitos foi determinada através da norma ASTM D792-08. Foram medidos os pesos seco e imerso das amostras, com o cálculo realizado conforme indicado pela norma. No Anexo 3 está apresentada a Tabela 18 com as medidas realizadas para cada um dos tipos de amostras estudadas. Os valores de referência de densidade para o sistema epóxi e para a fibra de vidro foram obtidos junto a dados técnicos dos fabricantes. O valor de densidade da água foi o fornecido pela norma ASTM D792-08.

A média das densidades medidas para placas produzidas via cura térmica em estufas foi de $1,409 \text{ g/cm}^3$, com desvio-padrão médio de 0,0498. Para as placas produzidas via irradiação de micro-ondas, os resultados obtidos foram os seguintes:

- placas produzidas nas condições iniciais: média das densidades, $1,384 \text{ g/cm}^3$, com desvio-padrão médio de 0,0876; e
- placas produzidas nas novas condições: média das densidades, $1,240 \text{ g/cm}^3$, com desvio-padrão médio de 0,0430.

Considerando que os valores de fração fibra/resina possuem pouca variação entre os diferentes compósitos, é possível inferir que a diferença existente entre as densidades medidas tenham sofrido influência da quantidade de poros e vazios, e da condição de processamento empregada. Não foram localizados dados em literatura que pudessem auxiliar a indicar mais fatores.

Os compósitos produzidos via irradiação de micro-ondas, nas condições iniciais, apresentaram uma grande diferença quando comparados com os compósitos produzidos nas novas condições. Parte desta diferença pode ser devida a defeitos nos compósitos produzidos via micro-ondas nas condições iniciais, que possuem um elevado número de irregularidades e vazios. A presença destas irregularidades pode afetar a medida, resultando em valores equivocados, mostrando uma medida de densidade maior ou menor, dependendo da extensão do defeito. O desvio-padrão médio observado para este tipo de compósito também foi elevado (o dobro, se comparado com os demais), indicando que problemas podem ter ocorrido com as amostras, resultando em uma dispersão de valores maior.

Por outro lado, os compósitos produzidos via irradiação de micro-ondas, nas novas condições, apresentaram valores de densidade média menores que os compósitos produzidos via cura térmica em estufa. Este fato também foi observado nas medições de espessura dos compósitos. Os compósitos produzidos via irradiação de micro-ondas com e sem pós-cura, nas novas condições, apresentaram espessura ligeiramente maiores que os compósitos produzidos em estufas, indicando indiretamente um maior teor de poros e vazios.

A diferença existente pode ser atribuída a poros e vazios que estão influenciando a medida de densidade e fornecendo valores menores que o esperado. A presença de poros e vazios indica a retenção de ar e vapores, que nas

medidas de peso emerso dos compósitos resulta em pesos medidos menores, levando, por fim, a uma densidade menor que a observada nos demais casos. Os valores de desvio-padrão médio medidos entre os compósitos produzidos via irradiação de micro-ondas, nas condições novas, e os compósitos produzidos via cura térmica em estufa, são compatíveis, indicando que a diferença deve-se ao tipo de processo empregado e suas consequências [65].

No próximo tópico, serão apresentados resultados referentes ao teor de vazios medido nos diferentes tipos de materiais, trazendo maiores esclarecimentos.

4.3.6. Medição de Teor de Vazios

A medida do teor de vazios no compósito, indicando a qualidade do compósito produzido via irradiação por micro-ondas, foi realizada através da norma ASTM D2734–09. Amostras com cerca de 5g foram submetidas à pesagem, para determinação de densidade (ASTM D792–08), e logo após colocadas em um forno-mufla, para a determinação da fração de fibra/resina (ASTM D3171–11), conforme relatado nos tópicos anteriores. A partir dos resultados obtidos, calculou-se o teor de vazios presente nos compósitos produzidos.

Como exposto anteriormente, foi possível obter os valores de fração fibra/resina, sendo estes representativos para todos os compósitos produzidos. Como o processo de laminação manual usado para a preparação foi o mesmo empregado tanto para compósitos produzidos por cura térmica em estufa, quanto para compósitos produzidos via irradiação de micro-ondas, adotou-se uma única fração fibra/resina para ambos os casos, 53,5% de fibra, e 46,5% de resina.

A medição de densidade, diferentemente do ocorrido para a medição de fração fibra/resina, indicou claras diferenças entre os diferentes tipos de processo empregados. Após análise dos resultados obtidos para densidade, foi possível confirmar as deficiências existentes nos primeiros compósitos produzidos via irradiação de micro-ondas. Os resultados obtidos para o processo de cura térmica em estufa, e cura via irradiação de micro-ondas (nas novas condições) corresponderam ao observado na literatura, com os valores para cura térmica maiores que os obtidos para cura via micro-ondas [65].

De forma a possibilitar o cálculo do teor de vazios para cada um dos processos e permitir uma comparação, foram adotados valores médios de

densidade. Os valores obtidos para densidade de compósitos em cada um dos processos, e adotados para o cálculo do teor de vazios, foram os seguintes: $1,409\text{g/cm}^3$ para compósitos produzidos por cura térmica em estufa, e $1,240\text{g/cm}^3$ para compósitos produzidos por irradiação de micro-ondas.

A partir dos valores de densidade, e do valor de fração fibra/resina, calculou-se o teor de vazios para os processos, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados obtidos para teor de vazios para compósitos processados via cura térmica em estufas, e cura via irradiação de micro-ondas.

Processo	Cura Térmica em Estufa	Cura via Irradiação de Micro-ondas
Densidade do compósito (d_c)	1,409	1,240
Densidade da fibra (d_f)	2,530	2,530
Densidade da resina (d_r)	1,200	1,200
Fração de fibra (m_f)	53,50%	53,50%
Fração de resina (m_r)	46,50%	46,50%
Volume de fibra (v_f)	29,79%	26,23%
Volume de resina (v_r)	54,59%	48,06%
Volume de vazios (v_v)	15,62%	25,71%

Ambos os resultados obtidos para teor de vazios encontram-se elevados, quando comparados com resultados obtidos normalmente para compósitos de engenharia. Por outro lado, o resultado obtido para teor de vazios para o processo via cura térmica encontra-se compatível com os valores esperados para laminação manual [66,67].

O resultado obtido para os compósitos curados via irradiação de micro-ondas é elevado se comparado com quaisquer outros tipos de processo de produção de compósitos, sendo recomendada para estes casos a aplicação de métodos de produção com molde fechado, o uso de processos de injeção de resina, e o uso de vácuo para retirada de bolhas de ar que possam ficar pressas entre as camadas de fibra no decorrer da produção do material compósito. É altamente provável que os resultados de teor de vazios influenciem as propriedades mecânicas a serem medidas para cada tipo de processo de produção, sendo o processamento via irradiação de micro-ondas sensivelmente afetado pelo elevado teor de vazios produzido [68, 69].

4.3.7. Avaliação via DMA

A análise dinâmico-mecânica (DMA) de materiais foi escolhida para comparação entre as características térmicas e mecânicas dos materiais produzidos via cura térmica em estufa e via irradiação de micro-ondas, diferentemente do que é empregado (DSC e Ensaio Mecânicos), e neste sentido é necessária uma breve explicação. O tipo de forno escolhido para a execução do processo de cura via irradiação de micro-ondas (forno tipo multimodo), possibilita a formação de vários pontos quentes e frios sobre o material irradiado, com a concentração da maior parte de sua irradiação ao centro da cavidade do forno, o que sugere que os corpos de prova terão variações em suas propriedades, dependendo do nível de potência aplicado e do tamanho do corpo de prova escolhido.

Em altos níveis de potência são atingidas altas temperaturas, fazendo com que praticamente todo corpo de prova seja submetido a temperaturas suficientes para a cura do compósito, com pequenos gradientes de variação. Este comportamento pode ser observado com as termografias em infravermelho, sugerindo características quase homogêneas se consideradas as temperaturas obtidas [51].

Por outro lado, caso forem consideradas as novas condições de cura adotadas para o processo via irradiação de micro-ondas, os comportamentos obtidos são diferentes. A dispersão de calor entre as diferentes partes do corpo de prova é bastante baixa quando o nível de potência empregado também é baixo. Desta forma, a formação de pontos quentes e frios torna-se relevante, implicando em variações de características térmicas que devem ser consideradas adequadamente. Neste sentido, a técnica de DMA possibilita uma abordagem mais completa de todo corpo de prova.

Outro fator importante a ser considerado é o tamanho da área onde ocorre a maior concentração de energia nos fornos de micro-ondas. Em ambos os fornos, a área é de cerca de 10 cm de diâmetro, ao centro da base do forno, restringindo os corpos de prova a medidas que possam ser avaliadas dentro desta área.

No início deste trabalho foram empreendidos esforços no sentido de obterem-se corpos de prova para ensaios mecânicos, com o uso dos fornos de

micro-ondas escolhidos, sendo esta alternativa descartada depois de verificadas diversas dificuldades. Buscando contornar esta restrição, adotou-se a técnica de DMA.

A análise via DMA emprega corpos de prova com 5 cm de diâmetro, e possui elevada sensibilidade para medição de propriedades mecânicas. Diferentemente dos resultados obtidos em ensaios mecânicos, via DMA é determinada a curva visco-elástica dos materiais, sendo possível observar a variação do comportamento mecânico do material com a temperatura.

O porta-amostras utilizado foi o do tipo cantilever com dois apoios, associado com o módulo de teste multifrequência-deformação. Amostras com cerca de 50mm de comprimento, 13mm de largura, e 1,5 mm de espessura foram submetidas à varredura sob aquecimento (10^0C/min), e frequência de 1Hz.

As condições de teste foram definidas conforme orientação dos fabricantes do equipamento de DMA, e as medidas possibilitaram uma comparação direta entre o desempenho de materiais obtidos através de cura por estufa, e cura por irradiação de micro-ondas [70].

4.3.7.1. Propriedades Mecânicas

O módulo de Young é uma das principais características utilizadas para avaliação de propriedades mecânicas de materiais. A aplicação da técnica de DMA permite a determinação do módulo dinâmico de Young, que é a expressão do módulo de Young em suas componentes reais e imaginárias.

A Equação 4 abaixo apresenta a expressão.

Equação 4:

$$E^* = E' + i E''$$

O termo E' refere-se à parte real do módulo de Young, e em DMA é conhecido como módulo de armazenamento. O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica.

O termo E'' refere-se à parte imaginária do mesmo módulo, e é conhecida como módulo de perda. O módulo de perda é a medida de energia

perdida em movimentos internos nas cadeias poliméricas. Na Figura 84 é possível ter uma visualização de onde cada um dos módulos atua [71].

Figura 84 – Representação dos módulos de armazenamento (E') e perda (E'') [72].

Após análise dos dados obtidos, foi possível chegar a conclusões quanto aos efeitos do nível de potência e tempo nas amostras irradiadas com micro-ondas, e realizar comparações com relação ao processo de cura térmica em estufas.

Com relação ao emprego de irradiação de micro-ondas, foi possível notar que o aumento do nível de potência para um mesmo tempo de processamento aumenta o módulo de armazenamento medido (Figura 85). Todas as amostras foram submetidas a procedimento de pós-cura (110°C , por 2 horas) de forma a garantir um mínimo de grau de cura em todas as amostras.

Figura 85 – Módulo de armazenamento versus temperatura para amostras irradiadas com micro-ondas com os níveis de potência 10, 20, 40 e 50 (forno 22L) durante 15 minutos, com pós-cura.

O aumento do nível de potência nas amostras produzidas proporcionou um aumento de colisões entre as moléculas de forma gradual, possibilitando a obtenção de módulos de armazenamento maiores para níveis de potência maiores.

Outro efeito notado é com relação ao tempo de processamento das amostras via irradiação de micro-ondas. O aumento do tempo de processamento para um mesmo nível de potência mantém ou aumenta o módulo de

armazenamento medido. A Figura 86 apresenta os resultados obtidos.

Figura 86 – Módulo de armazenamento versus temperatura para amostras irradiadas com micro-ondas com níveis de potência 10 (à esquerda) e 20 (à direita), no forno 22L, durante 15 e 22,5 min.

O uso da técnica de DMA permitiu também verificar claramente o efeito dos diferentes níveis de potência usados. O uso de nível de potência elevado pode resultar em módulos de armazenamento inferiores aos verificados em níveis de potência medianos. Caso o nível de potência utilizado resulte em temperaturas que propiciem o início da degradação do sistema epóxi utilizado, as propriedades mecânicas podem ser afetadas, como é o caso do corpo de prova 14G.

O corpo de prova foi submetido ao nível de potência 90, durante 5 minutos, resultando em uma amostra de cor amarelada a âmbar, indicando início de degradação. A Figura 87 apresenta os módulos de armazenamento obtidos.

Figura 87 – Módulo de armazenamento de amostras curadas com níveis de potências medianos (5A e 6A), e nível de potência elevado (14G), sem pós-cura.

Considerando apenas o emprego de irradiação de micro-ondas, apenas a condição 6A, (nível de potência 60, por 15 minutos), apresentou resultados semelhantes de módulo de armazenamento que as placas produzidas por cura

térmica em estufa (temperatura de 60⁰C por 36 horas, com pós-cura de 2 horas, por 110⁰C). Os resultados podem ser verificados na Figura 88.

Figura 88 – Módulo de armazenamento de amostras curadas com irradiação via micro-ondas (6A), e cura térmica em estufa (Est 05B).

O uso de pós-cura (2 horas, por 110⁰C) nas condições 5A e 6A (curadas apenas com irradiação de micro-ondas) reduziu os valores de módulo de armazenamento medidos. Este resultado sugere que o efeito térmico da pós-cura produz resultados contrários aos esperados, dependendo do grau de cura desejado no compósito. A Figura 89 apresenta os resultados obtidos para as amostras submetidas a pós-cura.

Figura 89 – Módulo de armazenamento de amostras curadas com irradiação via micro-ondas (5A e 6A), com e sem o emprego de pós-cura em estufa.

Os módulos de perda obtidos para as amostras também foram analisados, apresentando resultados, em alguns casos, similares aos observados para módulo de armazenamento. O uso de pós-cura nas condições 5A e 6A (curadas com micro-ondas) reduziu os valores de módulo de perda medidos. Os

resultados podem ser observados na Figura 90.

Figura 90 – Módulo de perda de amostras curadas com irradiação via micro-ondas (5A e 6A), com e sem o emprego de pós-cura em estufa.

Outro resultado semelhante aos obtidos com módulo de armazenamento foi com relação ao uso de nível de potência elevado. O resultado observado é que níveis de potência elevados resultam em módulos de perda inferiores aos verificados em níveis de potência medianos (5A e 6A X 14G). A Figura 91 apresenta os módulos de perda obtidos.

Figura 91 – Módulo de perda de amostras curadas com níveis de potências medianos (5A e 6A), e nível de potência elevado (14G), sem pós-cura.

Por outro lado, diferentemente do observado anteriormente para o módulo de armazenamento, o aumento do tempo de processamento para um mesmo nível de potência mantém ou diminui os valores de módulo de perda medidos. A Figura 92 apresenta os resultados obtidos.

Figura 92 – Módulo de perda versus temperatura para amostras irradiadas com micro-ondas com os níveis de potência 10 (à esquerda) e 20 (à direita), no forno 22L, durante 15 e 22,5 minutos, com pós-cura.

Outro resultado interessante é com relação ao nível de potência e o tempo de processamento. O aumento do nível de potência para um mesmo tempo de processamento diminuiu o módulo de perda medido, deslocando o mesmo para a direita (vide Figura 93). O deslocamento para a direita implica em mudanças em propriedades térmicas, e as mesmas serão tratadas no item seguinte.

Figura 93 – Módulo de perda versus temperatura para amostras irradiadas com micro-ondas com os níveis de potência 10 a 50 (forno 22L) durante 15 minutos, com pós-cura.

Considerados os dados obtidos sobre módulo dinâmico de Young, ambos os processos, tanto cura térmica em estufa, quanto cura via irradiação de micro-ondas, apresentam resultados similares. A melhor condição para cura via irradiação de micro-ondas (6A) apresenta módulo de armazenamento compatível com o resultado obtido para cura térmica em estufa. O módulo de perda comporta-se da mesma forma, com valores bastante parecidos para ambos os processos. A Figura 94 apresenta os resultados obtidos.

Figura 94 – Módulo de perda de amostras curadas com irradiação via micro-ondas (6A), sem pós-cura, e cura térmica em estufa (Est 05B), com pós-cura.

A forma da curva de módulo de perda para ambos os processos apresentada acima apresenta diferenças importantes que serão detalhadas no próximo item, que trata das propriedades térmicas obtidas.

4.3.7.2. Propriedades Térmicas

Por meio da análise via DMA é possível obter também informações sobre propriedades térmicas, como transições termodinâmicas de primeira ordem (fusão e cristalização), bem como transições termodinâmicas de pseudo-segunda ordem (transição vítrea e relaxações secundárias), associadas às fases cristalina e amorfa em polímeros de modo geral, respectivamente. Entende-se por relaxações as mudanças conformacionais de grupos ou segmentos da cadeia polimérica, resultantes de rotações em torno das ligações químicas.

A relaxação que ocorre na região de transição vítrea, também chamada de relaxação primária ou relaxação α para polímeros amorfos, é resultante dos movimentos moleculares a longas distâncias, que envolvem os segmentos da cadeia polimérica principal. Na região de transição vítrea, o comportamento mecânico de polímeros amorfos varia de um comportamento típico de material rígido ou vítreo para o de um material elastomérico [71].

Na Figura 95 são apresentadas as transições existentes em função dos módulos de armazenamento e perda, e da temperatura.

Figura 95 – Gráfico E' (linha contínua) e E'' (linha tracejada) *versus* temperatura: transições térmicas nas mudanças de estado vítreo-viscoelástico, viscoelástico-elastomérico, e elastomérico-viscoso [70].

Outra forma de representar a relação entre os módulos de perda e armazenamento é a partir do fator de perda (ou *damping*), também conhecido por $\tan(\delta)$. Este nome decorre da Equação 5 demonstrada logo abaixo:

Equação 5:
$$\tan(\delta) = E''/E' = E^* \sin(\delta) / E^* \cos(\delta)$$

Onde E* é o módulo dinâmico de Young, e δ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a resposta fornecida pela deformação. Desta forma, a representação dos dois módulos fica simplificada em um único índice, sendo as transições existentes expressas nos picos dos gráficos de $\tan(\delta)$ *versus* temperatura.

Para o caso dos sistemas epóxi estudados, o foco a ser considerado será a medida de temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g é uma boa indicação do nível de ligações cruzadas presentes no polímero reticulado, sendo um valor indireto, mas representativo, da qualidade do corpo de prova obtido: com maiores T_g's, maior o grau de cura, e melhor a qualidade do compósito.

Em amostras produzidas com um mesmo tempo de irradiação, para níveis de potência crescentes, o efeito de aumento da T_g apresenta-se de maneira pronunciada. Este efeito é esperado no sentido de que o grau de cura avança para

maiores níveis de potência. Os resultados podem ser verificados na Figura 96.

Figura 96 – Tan(δ) versus temperatura: corpos de prova irradiados nos níveis de potência de 10, 20, 40 e 50, para 15 minutos de irradiação, com pós-cura.

Conforme a figura acima, para nível de potência 10, a Tg alcançada ficou em torno de 70°C. O valor passa a aumentar quanto o nível de potência vai a 20, com Tg em torno de 80°C. Por fim, as amostras 4PA e 5PA, irradiadas nos níveis de potência 40 e 50, apresentaram resultados bastante parecidos, com mais de uma transição, sendo a primeira na faixa dos 115°C, e a segunda na faixa de 160°C. Todas as amostras foram submetidas a pós-cura de forma a garantir um grau de reticulação mínimo.

A seguir, na Figura 97, a comparação entre os processos de cura térmica em estufa, e cura via irradiação por micro-ondas.

Figura 97 – Tan(δ) versus temperatura: amostras curadas com irradiação via micro-ondas (6A), sem pós-cura, e cura térmica em estufa (Est 05B), com pós-cura.

A amostra Est. 05 foi produzida em estufa, com pós-cura, e reflete os melhores resultados obtidos para cura térmica, com Tg na faixa de 135°C. A melhor

amostra produzida via irradiação de micro-ondas foi a amostra 6A (sem pós-cura), apresentando duas transições distintas, uma na mesma faixa de 135°C, outra na faixa dos 170°C, indicando possuir propriedades térmicas iguais ou superiores as amostras produzidas por cura térmica. Estes valores indicam que a Tg alcançada por irradiação de micro-ondas pode ser da mesma ordem, ou melhor, que a de corpos-de-prova produzidos por cura térmica em estufas.

Comparando-se os demais corpos de prova produzidos apenas via irradiação de micro-ondas, os resultados obtidos são os apresentados na Figura 98.

Figura 98 – Tan(δ) versus temperatura: amostras curadas com irradiação via micro-ondas em níveis de potência médios (5A e 6A), e nível de potência alto (14G).

A amostra 14G, curada em nível de potência alto, apresenta comportamento bastante similar ao observado para as amostras curadas via cura térmica em estufas, com apenas uma Tg em torno de 135°C. As demais amostras curadas via irradiação de micro-ondas, sem pós-cura, apresentam comportamento semelhante entre si, com a apresentação de duas Tg's.

Para o caso da amostra 5A, a primeira Tg aparece em torno de 130°C, com a segunda Tg em torno de 150°C. Para o caso da amostra 6A, a primeira Tg aparece em torno de 135°C, e a outra na faixa dos 170°C. Cabe ressaltar que as amostras 5A e 6A também correspondem ao observado na Figura 96, apresentando valores crescentes de Tg na medida em que o nível de potência é aumentado.

Os resultados obtidos com relação às Tg's, via DMA, são similares aos observados nas avaliações preliminares realizadas com TGA e DSC, sugerindo que o processamento via irradiação de micro-ondas proporciona a formação de cadeias poliméricas mais longas. Estas cadeias mais longas, de peso molecular mais elevado, proporcionariam uma Tg mais alta, além de propriedades térmicas e mecânicas superiores às obtidas via cura térmica.

4.4. TESTES PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE FIBRA DE CARBONO

Os resultados existentes na literatura sobre a produção de compósitos com fibra de vidro e com fibra de carbono, empregando processos de aquecimento via irradiação de micro-ondas, apresentam várias vezes respostas diversas entre si. Dentre os principais fatores que podem justificar esta diversidade de conclusões pode-se citar:

- Variedade de sistemas epóxi disponíveis comercialmente;
- Variabilidade dos tipos de compósitos produzidos;
- Variabilidade de condições que podem ser testadas; e
- Tipo de forno utilizado.

Os quatro fatores acima também exercem sensível influência no processamento de materiais compósitos em outros tipos de processos, como cura térmica em estufas. Diferentemente destes outros tipos de processos, a aplicação de irradiação de micro-ondas também depende sensivelmente de um quinto fator: a capacidade de absorção de micro-ondas por parte dos materiais envolvidos.

Considerando o tipo de sistema epóxi escolhido para este trabalho, o tipo de processo (manual) de produção compósito, a definição dos parâmetros relevantes para o trabalho, e o tipo de forno escolhido, restou apenas levar-se em conta a influência da fibra/reforço utilizado. A fibra de vidro, desde o início de seu emprego nos testes preliminares, e depois na produção de placas, apresentou o comportamento de um material não-absorvente, transparente e praticamente incapaz de ser aquecido por irradiação de micro-ondas, dentro das condições avaliadas neste trabalho. A fibra de carbono, por outro lado, demonstra comportamento bastante diverso, apresentando-se como um material altamente absorvedor de irradiação de micro-ondas. De maneira a determinar o nível de absorção de micro-ondas, foram realizados ensaios preliminares, assim como realizado no início deste trabalho, avaliando-se cargas orgânicas e inorgânicas diversas, e seu comportamento frente à irradiação.

Em testes preliminares, apenas com fibra de carbono, a fibra absorve energia, convertendo a radiação eletromagnética absorvida e carregando-se eletricamente. Na Figura 99 é possível ver quando a carga de energia carregada na fibra de carbono começa a descarregar, iniciando combustão na amostra de fibra de

carbono avaliada. Simultaneamente, ocorre formação de arcos elétricos a partir das bordas da amostra, resultando na emissão de luminosidade [65]. Ambos os fornos (22L e 28L) foram testados, variando-se apenas o tempo necessário para a ocorrência do fenômeno abaixo apresentado.

Figura 99 – Amostra de tecido de fibra de carbono de aproximadamente 2g, sendo irradiada no forno 22L, no nível de potência 20, por 1 minuto.

A energia dissipada pela amostra, após a formação de arcos elétricos, pode danificar seriamente o forno de micro-ondas caso este esteja desprovido de circuitos e outros dispositivos de proteção do emissor (magnetron). O comportamento observado para a fibra de carbono também ocorre para outros materiais carbonosos, sendo que o efeito vem a ocorrer a partir do tempo e nível de potência necessários, variando caso a caso [73].

Ambos os fornos escolhidos para a realização de ensaios e testes neste trabalho estão desprovidos de proteções aos seus emissores, podendo estes sofrer sérios danos, além de impossibilitar a obtenção de resultados confiáveis. Apesar dos riscos, novos testes foram feitos, agora com placas de materiais compósitos.

Os resultados obtidos para os compósitos produzidos à base de fibra de vidro foram a referência utilizada para a execução de testes para a produção de compósitos à base de fibra de carbono. Os compósitos com fibra de carbono, assim como os anteriormente produzidos, foram preparados por laminação manual. Foram montadas placas de 75x75mm, com 5 camadas, com aproximadamente 1,13g cada camada, totalizando 5,65g em fibra, sendo adicionada a mesma quantidade em sistema epóxi.

Os testes com fibra de carbono foram iniciados com a irradiação de

micro-ondas em níveis de potências baixos, e tempos prolongados, buscando-se reproduzir os resultados obtidos para fibra de vidro e minimizar os efeitos de absorção de micro-ondas pela fibra de carbono, e seus possíveis danos. Apesar dos cuidados, a fibra de carbono resinada com sistema epóxi permaneceu formando arcos elétricos e emitindo luminosidade. Adicionalmente, foram notadas falhas no funcionamento dos fornos de micro-ondas no decorrer dos testes com fibra de carbono. O fato dos fornos estarem desprovidos de proteção quanto à formação de arcos elétricos e suas consequências começaram a afetar o funcionamento dos equipamentos e a segurança da operação.

Face ao exposto, os ensaios tiveram de ser paralisados, não sendo possível dar prosseguimento aos testes com os fornos disponíveis sem que a operação fosse afetada, assim como os resultados obtidos.

5. CONCLUSÃO

Diferentemente do delineado inicialmente, na parte “Abordagem do Objetivo”, o desenvolvimento do trabalho teve de ser alterado em virtude dos resultados obtidos no decorrer da realização da pesquisa.

A escolha dos fornos de micro-ondas influenciou diretamente no desenrolar das atividades. A expectativa inicial com relação à potência disponível para a cura dos sistemas epóxi escolhidos correspondeu ao esperado. A potência irradiada/absorvida útil nos fornos de micro-ondas foi relativamente baixa, se considerada a potência de entrada. O forno 22L possui potência de entrada de 1300W, com potência de saída do emissor de 800W, e uma potência disponível para emissão de 516W. Disso resulta que apenas 39,7% de toda a energia fornecida ao equipamento podem ser convertidos em calor na amostra.

Por outro lado, a distribuição de energia obtida no interior dos fornos de micro-ondas foi diferente da esperada para os fornos escolhidos. Comparando-se os fornos escolhidos entre si, constatou-se que os mesmos têm distribuição de energia deficiente. Isso pode ser verificado nos gradientes de temperatura para o forno 22L (da ordem de 16 C) e para o forno 28L (da ordem de 10 C). Os desvios padrões apurados confirmam a diferença na distribuição de energia, com valores na ordem de 3,3 para o forno 22L, e de 1,5 para o forno 28L para nível de potência 100 em ambos os fornos. Considerando-se os testes realizados irradiando placa de PTFE com sistema epóxi catalisado, e a irradiação do prato refratário com água, o principal ponto quente ocorre ao centro da cavidade dos fornos. Comparando os fornos escolhidos com equipamentos usados na literatura, a diferença em termos de distribuição de energia no interior da cavidade torna-se mais evidente, confirmando que equipamentos maiores favorecem uma melhor distribuição de energia na base da cavidade, e que o projeto do forno de micro-ondas é determinante para a aplicação que se deseja.

A determinação de moldes adequados para a preparação de amostras, e para a obtenção de propriedades mecânicas, contrariou os resultados observados em literatura, alterando o desenvolvimento do trabalho. Com os resultados obtidos para moldes em PTFE e borracha de silicone, a determinação de propriedades mecânicas para amostras de sistemas epóxi teve de ser descartada, sendo redirecionados esforços para a determinação de propriedades térmicas e químicas.

Os moldes em PTFE levaram à deformação dos corpos de prova obtidos, e diferenças nos graus de cura, perceptíveis visualmente. Adicionalmente, apesar do uso de desmoldantes e ceras, os corpos de prova feitos em moldes em PTFE apresentaram considerável dificuldade para retirada. Buscando-se outras alternativas, foram produzidos moldes em borracha de silicone. Inicialmente, apresentaram-se como uma boa alternativa, resolvendo o problema da retirada dos corpos de prova do molde, mas posteriormente apresentaram problemas de deformação dos corpos de prova obtidos. A melhor alternativa para testes preliminares com sistemas epóxi foram moldes em PP, associados a um controle de temperatura com sensor de temperatura, limitando a operação a 90 C. Desta forma foram obtidas as primeiras amostras e realizados os primeiros testes de análise térmica e FTIR.

Testes preliminares de irradiação de sistemas epóxi catalisados: realizados em moldes de PP, com temperatura limitada a 85 C, possibilitaram a obtenção de material parcialmente curado, com Tg entre de 60 e 70 C. A realização de procedimento de pós-cura das amostras obtidas por 60 minutos, na temperatura de 200 C elevou a Tg obtida para o valor de 60 a 80, e permitiu a visualização de uma segunda Tg, na faixa de 170 a 190 C. Apesar de valores baixos de Tg obtidos sem cura completa, as amostras de sistemas epóxi irradiados via micro-ondas começaram a perder peso próximo à temperatura de 200°C, mas somente em 350°C a perda principal de peso ocorre. A perda parcial de peso entre 200 e 350°C é de 5,74%. A perda principal de peso (85%) ocorre entre 330-480°C, com 6-8% de resíduo final.

Na avaliação de cargas, pigmentos e aditivos misturados ao sistema epóxi, o pigmento negro de fumo aquece mais sob irradiação de micro-ondas que o próprio sistema epóxi. Também absorvendo irradiação, mas menos que o sistema epóxi, tem-se carvão ativado, Fe₂O₃, e TiO₂. Dentre todas cargas avaliadas, o SiO₂ absorveu quantidades de energia maiores que o Fe₂O₃. As demais cargas absorveram pouca energia e aqueceram-se pouco.

A técnica de termografia via infravermelho permitiu avaliar a relação do nível de potência para irradiação *versus* tempo. O forno de micro-ondas exerce influência sobre os resultados obtidos devido aos pontos quentes e frios que se formam no interior da cavidade de irradiação, necessitando de mais tempo de irradiação para obtenção de cura, conforme o caso. Foi verificado que a utilização de

níveis de potência mais altos para um mesmo tempo proporciona um aumento da temperatura máxima da amostra até determinado limite de nível de potência, caindo a temperatura logo após este limite. Corpos de prova produzidos com massa maior apresentam uma maior liberação de calor e atingem temperaturas máximas de reação mais altas. Por outro lado, níveis de potência mais altos proporcionam formação de poros e vazios em virtude da evaporação de componentes do sistema epóxi e de liberação de subprodutos de reação de forma acelerada. Melhores resultados podem ser obtidos com níveis de potência 50 e 60, por tempos mais prolongados de irradiação, conforme pôde-se verificar posteriormente através dos demais métodos e técnicas de caracterização.

A observação das placas produzidas inicialmente com níveis de potência mais altos e tempos mais curtos de irradiação, via microscopia ótica, permitiu perceber defeitos que eram difíceis de serem visualizados, confirmando a necessidade de reverem-se os níveis de potência utilizados no trabalho até então. Com o uso da técnica, verificando de maneira comparativa placas de compósitos produzidas via cura térmica em estufa, foi possível notar a grande presença de poros e vazios, indicando a necessidade de alterarem-se as condições até então testadas. As novas condições, com níveis de potência inferiores a 70, com tempos prolongados de irradiação (superiores a 15 minutos), permitiu a visualização de placas de aspecto similar às placas produzidas via cura térmica em estufa.

As placas produzidas com nível de potência inferiores a 70 apresentaram uma espessura compatível com a apresentada pelas placas produzidas em estufas, com um volume de poros e vazios aparentemente bastante similar. Por outro lado, as placas produzidas nos primeiros experimentos (níveis de potência superiores a 60, com tempos curtos de irradiação) mostraram ter pelo menos o dobro da espessura, indicando um grande volume de poros e vazios, e empenamento em alguns casos, como inicialmente observado através da técnica de microscopia ótica. As placas irradiadas com níveis de potência inferiores a 70, submetidas ao procedimento de pós-cura adotado neste trabalho para o estudo com placas de compósito, apresentaram média de espessuras ligeiramente maior que o observado inicialmente, o que indica que a reação de cura teve prosseguimento, com a formação de uma pequena quantidade de poros e vazios. Os valores obtidos para as novas condições de cura realizadas via irradiação de micro-ondas são compatíveis com os obtidos no processo de cura térmica em estufa, sendo ligeiramente

superiores a estes quando aplicados procedimentos de pós-cura.

A fração inicialmente adotada para a produção dos compósitos foi de 50% em peso de resina. Após a realização dos ensaios de medida, o valor médio da fração real de resina no compósito foi de 46,5% e da fração de fibra foi de 53,5%, com um desvio padrão de 0,007%, para ambos os valores, sendo o valor representativo para amostras curadas via irradiação de micro-ondas e cura térmica em estufa.

A média das densidades medidas para placas produzidas via cura térmica em estufas foi de $1,409 \text{ g/cm}^3$, com desvio-padrão médio de 0,0498. Para as placas produzidas via irradiação de micro-ondas nas condições iniciais (nível de potência maior que 60), a média das densidades foi de $1,384 \text{ g/cm}^3$, com desvio-padrão médio de 0,0876. Para placas produzidas nas novas condições (nível de potência inferior a 70), a média das densidades foi de $1,240 \text{ g/cm}^3$, com desvio-padrão médio de 0,0430. Parte desta diferença pode ser devida a defeitos nos compósitos produzidos via micro-ondas nas condições iniciais, que possuem um elevado número de irregularidades e vazios. Por outro lado, os compósitos produzidos via irradiação de micro-ondas, nas novas condições, apresentaram valores de densidade média menores que os compósitos produzidos via cura térmica em estufa. A diferença existente pode ser atribuída a poros e vazios que estão influenciando a medida de densidade e fornecendo valores menores que o esperado. Os valores de desvio-padrão médio calculados entre os compósitos produzidos via irradiação de micro-ondas, nas condições novas, e os compósitos produzidos via cura térmica em estufa, são compatíveis, indicando que a diferença deve-se ao tipo de processo empregado e suas consequências.

Os resultados obtidos para teor de vazios para irradiação via micro-ondas (25,71%) e cura térmica via estufa (15,62%) encontram-se elevados, quando comparados com resultados obtidos normalmente para compósitos de engenharia. Por outro lado, o resultado obtido para teor de vazios para o processo via cura térmica encontra-se compatível com os valores esperados para laminação manual. O resultado obtido para os compósitos curados via irradiação de micro-ondas é elevado se comparado com quaisquer outros tipos de processo de produção de compósitos, sendo recomendada para estes casos a aplicação de métodos de produção com molde fechado, o uso de processos de injeção de resina, e o uso de vácuo para retirada de bolhas de ar que possam ficar pressas entre as camadas de

fibra no decorrer da produção do material compósito. Em virtude destas características de teor de poros e vazios, a medição de dureza via Escala Barcol também teve de ser descartada.

As características de irradiação dos fornos escolhidos para o presente trabalho influenciaram também a condução dos ensaios de análise térmica. Em virtude das imagens térmicas obtidas, e da avaliação da distribuição de energia no interior das cavidades dos fornos, foi possível constatar que existem variações no aquecimento das placas de compósito à base de fibra de vidro e resina epóxi. Neste sentido, o uso de ensaios de DSC poderia vir a trazer deficiências na avaliação da Tg e outras propriedades, fazendo-se necessária a troca de método de DSC para DMA.

Com a técnica de DMA pôde ser avaliada toda a extensão dos compósitos obtidos, sendo os resultados representativos para toda a placa produzida. Além de possibilitar a avaliação de Tg dos compósitos obtidos, a técnica de DMA também permitiu a avaliação comparativa de propriedades mecânicas entre compósitos feitos via cura térmica em estufas, e via irradiação de micro-ondas. As restrições existentes quanto à área útil disponível para a produção de amostras nos fornos de micro-ondas escolhidos impediram a produção de corpos de prova para ensaios mecânicos padronizados com as normas ASTM, tendo de ser empregados corpos de provas menores, mas ainda compatíveis com as normas ASTM aplicáveis a ensaios em DMA.

Apesar dos resultados obtidos para teor de poros e vazios ter sido altos, sua influência foi pouco notada nos resultados de DMA. Os resultados principais seguem expostos logo abaixo:

- a. O aumento do nível de potência para um mesmo tempo de processamento aumenta o módulo de armazenamento medido. O aumento do nível de potência nas amostras produzidas proporcionou um aumento de colisões entre as moléculas de forma gradual, possibilitando a obtenção de módulos de armazenamento maiores para níveis de potência maiores;
- b. O aumento do tempo de processamento para um mesmo nível de potência mantém ou aumenta o módulo de armazenamento medido;
- c. O uso de nível de potência elevado pode resultar em módulos de armazenamento inferiores aos verificados em níveis de potência medianos. Caso o nível de potência utilizado resulte em temperaturas que

propiciem o início da degradação do sistema epóxi utilizado, as propriedades mecânicas podem ser afetadas;

- d. Considerando apenas o emprego de irradiação de micro-ondas, apenas a condição 6A, (nível de potência 60, por 15 minutos), apresentou resultados semelhantes de módulo de armazenamento que as placas produzidas por cura térmica em estufa (temperatura de 60°C por 36 horas, com pós-cura de 2 horas, por 110°C);
- e. O uso de pós-cura (2 horas, por 110°C) nas condições 5A e 6A (curadas apenas com irradiação de micro-ondas) reduziu os valores de módulo de armazenamento medidos. Este resultado sugere que o efeito térmico da pós-cura produz resultados contrários aos esperados, dependendo do grau de cura desejado no compósito;
- f. Os módulos de perda obtidos para as amostras também foram analisados, apresentando resultados, em alguns casos, similares aos observados para módulo de armazenamento. O uso de pós-cura nas condições 5A e 6A (curaram com micro-ondas) reduziu os valores de módulo de perda medidos;
- g. Níveis de potência elevados resultam em módulos de perda inferiores aos verificados em níveis de potência medianos (5A e 6A versus 14G).
- h. Diferentemente do observado anteriormente para o módulo de armazenamento, o aumento do tempo de processamento para um mesmo nível de potência mantém ou diminui os valores de módulo de perda medidos;
- i. O aumento do nível de potência para um mesmo tempo de processamento diminui o módulo de perda medido, deslocando o mesmo para a direita. O deslocamento para a direita implica em mudanças em propriedades térmicas;
- j. Considerados os dados obtidos sobre módulo dinâmico de Young, ambos os processos, tanto cura térmica em estufa, quanto cura via irradiação de micro-ondas, apresentam resultados similares. A melhor condição para cura via irradiação de micro-ondas (6A) apresenta módulo de armazenamento compatível com o resultado obtido para cura térmica em estufa. O módulo de perda comporta-se da mesma forma, com valores bastante parecidos para ambos os processos.

- k. Em amostras produzidas com um mesmo tempo de irradiação, para níveis de potência crescentes, ao efeito de aumento da Tg apresenta-se de maneira pronunciada. Este efeito é esperado no sentido de que o grau de cura avança para maiores níveis de potência.
- l. A amostra Est. 05 foi produzida em estufa, com pós-cura, e reflete os melhores resultados obtidos para cura térmica, com Tg na faixa de 135⁰C. A melhor amostra produzida via irradiação de micro-ondas foi a amostra 6A (sem pós-cura), apresentando duas transições distintas, uma na mesma faixa de 135⁰C, outra na faixa dos 170⁰C, indicando possuir propriedades térmicas iguais ou superiores as amostras produzidas por cura térmica. Estes valores indicam que a Tg alcançada por irradiação de micro-ondas pode ser da mesma ordem, ou melhor, que a de corpos-de-prova produzidos por cura térmica em estufas.
- m. A amostra 14G, curada em nível de potência alto, apresenta comportamento bastante similar ao observado para as amostras curadas via cura térmica em estufas, com apenas uma Tg em torno de 135⁰C.

Os ensaios com compósitos a base de fibra de carbono foram realizados, ficando impossibilitada a obtenção de resultados conclusivos em virtude da capacidade de absorção de micro-ondas, por parte da fibra de carbono, afetar diretamente a segurança da operação dos fornos de micro-ondas escolhidos para o presente trabalho. Para a continuidade dos testes, novas adaptações teriam de ser produzidas nos equipamentos para garantir a obtenção de resultados confiáveis e reprodutíveis.

O uso da irradiação para cura de materiais compósitos é uma solução que pode ser aplicada, devendo-se observar os requisitos de engenharia (espessura, propriedades físicas, propriedades mecânicas, entre outras) necessários para a peça a ser produzida e os materiais das quais a mesma é feita. Para peças maiores, por exemplo, a área de irradiação necessária deve ser observada, de forma a garantir uma boa distribuição de energia por todo o material. Para a aplicação em compósitos a base de fibra de carbono, são necessárias adaptações especiais, de forma a minimizar os efeitos físicos observados, bem como proteger o equipamento utilizado para a irradiação.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a execução do presente estudo, sugere-se a os seguintes trabalhos futuros:

- I. Realizar estudo laboratorial, similar ao apresentado neste trabalho, com outros tipos fornos de micro-ondas, como forno de micro-ondas do tipo monomodo, por exemplo;
- II. Avaliar outros tipos de resinas (fenólica, poliuretânica, epóxi-acrílica, etc) e outros tipos de reforços (fibras de aramida, fibras de UHWPE, etc) com vistas à aplicação na produção de compósitos de engenharia;
- III. Estudar a influência da irradiação de micro-ondas sobre a produção de peças de compósitos de engenharia em: forno de micro-ondas do tipo multimodo com mais de um emissor (magnetron); e forno de micro-ondas do tipo multimodo de maior volume/potência; e
- IV. Produzir e avaliar peças complexas produzidas com resina epóxi através da irradiação de micro-ondas em um forno multimodo de porte industrial, principalmente peças cujos reforços sejam fibras ou tecidos de carbono, com foco na repetitividade e reprodutibilidade das peças.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. _____. Boletim Mercadológico ALMACO 2009/2010. Maxiquim Consultoria. Janeiro 2010;
2. _____. Boletim Mercadológico ALMACO 2010/2011. Maxiquim Consultoria. Abril 2011;
3. _____. Boletim Mercadológico ALMACO 2011/2012. Maxiquim Consultoria. Julho 2013;
4. Goss, Thiago M. Panoramas e Perspectivas na Indústria Brasileira de Compósitos. Trabalho de Conclusão. DEQUI/UFRGS, Porto Alegre, 2010;
5. Lopata, V. J.; Sidwell, D. R. Electron beam processing for composite: manufacturing and repair. Radtech Report. Set-Out, 2003;
6. Callister Jr., William D.; Fundamentals of Materials Science and Engineering. John Willey and Sons, EUA, 2001;
7. _____, Os últimos caixas da Praia Grande da Cajaíba, <http://oglobo.globo.com/blogs/fotoglobo/posts/2008/10/10/os-ultimos-caixas-da-praia-grande-da-cajaiba-130559.asp>, Consultado em 21 de outubro de 2012;
8. _____. Reparo, reforço e recuperação de concreto, <http://patologiadaconstrucao.blogspot.com.br/2012/09/reparo-reforco-e-recuperacao-de-concreto.html>, Consultado em 21 de outubro de 2012;
9. Zhou, Yuanxin. et al; Fabrication and characterization of carbon/epoxy composites mixed with multi-walled carbon nanotubes. Materials Science and Engineering A 475 (2008) 157–165;
10. Mittal, A., Biswas S. Pultrusion of Composites – An Overview. European Pultrusion Technology Association (EPTA). <http://www.pultruders.com> . Consultado em 19/12/2013;
11. Jahn, Bernhard. Composite Market Report 2011: The Global CRP Market. CCeV. Setembro 2011;
12. Kamiura, Masayoshi. Toray Seminar 2005. Junho 2005;
13. Odea, Nigel. Growth Opportunities in Global Composites Industry: Lucintel Brief. Março 2011;
14. Onishi, Moriyuki. Toray Seminar 2012. Setembro 2012;
15. _____. Roncarbon Reparo e Fabricação em Fibras de Carbono – Estrutura Sanduíche, http://www.rocarbon.com/Rocarbon?acao=abrirpagina&pagina=Painel_Sandui che.jsp&secao=Materiais%20Compositos%20Avancados, Consultado em 30 de outubro de 2012;
16. Murphy, John. The Reinforced Plastics Handbook. 2nd.Ed. Elsevier Advanced Technology. Oxford. Inglaterra. 1998;
17. Schwartz, Mel M. Composite Materials Handbook. Ed. McGrall-Hill Inc. New

- York. USA. 1984.
18. Harper, Charles A.. Handbook of Plastics. Elastomers and Composites. 2nd. Ed. McGraw-Hill Inc. New York. USA. 1992.
 19. Starr, Trevor F. Pultrusion for Engineers. CRC Press. Cambridge. Inglaterra. 2000.
 20. Odian, George G. Principles of Polymerization. 3rd. Ed. John Wiley. Nova York, EUA, 1991;
 21. Manrich, Sati. Identificação de Polímeros: Uma Ferramenta para a Reciclagem. EDUFSCAR, São Carlos, 1997;
 22. Stevens, Malcom P. Polymer Chemistry an Introduction. 3rd. Ed. Oxford University Press. Nova York. EUA. 1999;
 23. Hodd, Kenn. Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Caracterization, Reactions and Appications of Polymers –Step Polymerization. Vol 5. Chapter 37. 667 – 699. Pergamon Press. Oxford. 1988;
 24. Sandler, Stanley R., Karo Wolf. Polymer Synthesis. Vol II. Chapter 3. 75 – 113. Academic Press Inc. Orlando. 1977;
 25. Kirk, Raymond E.. Enciclopedy of Chemical Tecnology. 3ªEd. Vol 9. 267 – 290. Wiley – Interscience. New York. 1978-1984;
 26. Mark, Hermann F., Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 3ªEd., Vol.9, 678 – 804. Ed. Wiley & Sons;
 27. Murphy, John. Additives for Plastics Handbook. Elsevier Advanced Technology Oxford. England. 1996;
 28. Mouritz, A.P., Gibson, A.G., Fire Properties of Polymer Composite Materials. Ed. Springer London. England. 2006;
 29. Warring, R. H. The Glassfiber Handbook. Special Interest Model Books. Norfolk. Inglaterra, 2008;
 30. Knox, C. E. Fiberglass Reinforcement. In. Lubin, G. Van Nostrand Reinhold Company. EUA. 1982;
 31. _____. Owens Corning – Solução para Compósitos. <http://www.owenscorning.com.br/como2.asp>. Consultado em 30 de outubro de 2012;
 32. Chung, Deborah D. L. Carbon Fiber Composites. 1st. Ed. Butterworth-Heinemann. Nova York. EUA. 1994;
 33. Hayashida, Michiya et al. High-Modulus Pitch-Based Graphite Fibers for Civil Engineering and Architectural Applications. Nippon Steel Technical Report nº 74. Japão. Julho 1997;
 34. Ku, H.S. et al. Productivity improvement through the use of industrial microwave technologies. Computers & Industrial Engineering, vol. 42, 281-290, 2002.
 35. Pecoraro, E. et al. Adaptações em forno de micro-ondas doméstico para utilização em laboratório. Química Nova, vol.20, nº1, 89-92, 1997;
 36. Sanseverino, A. M. Micro-ondas em síntese orgânica. Química Nova, vol.25,

- nº4, 660-667, 2002;
37. Kappe, C. O.; Dallinger, D.; Murphree, S. S. *Practical microwave synthesis for organic chemistry: strategies, instruments, and protocols*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2009;
 38. Thostenson, E.T., Chou, T.-W. *Microwave processing: fundamentals and applications*. Composites: Part A, vol nº30, 1055–1071, 1999;
 39. _____. Construction and operation of magnetron em http://microwavetubes.iwarp.com/How_Magnetron_Work.html. Consultado em 04 de fevereiro de 2013;
 40. Sadicoff, B. L.; Amorim, M. C. V.; Mattos, M. C. S. Uma demonstração simples e visual do efeito do aquecimento com micro-ondas em reações de polimerização. *Química Nova*, vol. 23, nº 4, 557-559, 2000;
 41. Tanrattanakul, V. et al. Comparison of Microwave and Thermal Cure of Epoxy–Anhydride Resins: Mechanical Properties and Dynamic Characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, 1442–1461, 2005;
 42. COMPENDEX: base de dados. Disponível em <http://www.engineeringvillage.com/>. Consultado em 13 de fevereiro de 2014;
 43. Clark, D.E. et al. Processing materials with microwave energy. *Materials Science and Engineering*, Vol. A287, 153–158, 2000;
 44. Kok, L.P. et al. Programming the microwave oven. *Journal of Neuroscience Methods*, Vol.55, 119-124, 1994;
 45. Barboza, Ana Cláudia R. N. et al. Aquecimento em forno micro-ondas: alguns conceitos fundamentais. *Química Nova*, Vol. 24, nº. 6, 901-904, 2001;
 46. Fortuny, M. et al. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. *Química Nova*, vol. 31, nº. 6, 1553-1561, 2008;
 47. Hayes, B. L. *Microwave synthesis: chemistry at the speed of light*. Matthews: CEM, 2003;
 48. Nishitsuji, D. A. Desenvolvimento de matrizes epoxídicas e estudo dos parâmetros de cura por feixe de elétrons para fabricação de compósitos poliméricos. *Dissertação de Mestrado*, IPEN-CNEN, 2008;
 49. _____. Dielectric Constants Chart em http://www.asiinstr.com/technical/Dielectric_Constants.htm. Consultado em 26 de setembro de 2012;
 50. Delmotte, M. et al. Comparison of microwave and thermal cure of an epoxy amine matrix. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 35, n 3, 233- 240, 1995.
 51. Rao, S., e Rao, R.M.V.G.K. Cure studies on bifunctional epoxy matrices using a domestic microwave oven. *Polymer Testing*, Vol. 27, 645-652, 2008;
 52. Pickles, C. A. Microwave heating behaviour of nickeliferous limonitic laterite ores. *Minerals Engineering*, Vol. 17, 775–784, 2004;
 53. Saccone, G. et al. Conventional and microwave curing process of epoxy systems: kinetic analysis and characterization. *Microwave And Optical*

- Technology Letters, Vol. 51, n 11, 2777-2783, 2009;
54. Pham, H. Q. and Marks, M. J. "Epoxy Resins", Enciclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 9, 678-804, 2005;
 55. Kersting, D. F. Avaliação de resinas epóxi para fabricação de materiais compósitos pelo processo de pultrusão Dissertação de Mestrado, PPGEM-UFRGS, 2004;
 56. _____. Huntsman Products Digital Catalogue. Huntsman, 2010;
 57. _____. Suggested SPI Procedure - Running Exotherm Curves. 24th Annual Technical Conference. Reinforced Plastics/ Composite's Division. Society of the Plastics Industry. 1969;
 58. ASTM D2471 – 94, Standart Test Method for Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reacting Thermoseting Resins. ASTM. USA. 1994;
 59. Tanrattanakul, V. et al. Comparison Between Microwave and Thermal Curing of Glass Fiber–Epoxy Composites: Effect of Microwave-Heating Cycle on Mechanical Properties. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 1059–1070, 2006;
 60. Levita, G. et al. Dielectric Monitoring of Epoxy Cure. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 34, 2731-2736, 1996;
 61. Casalini, R. et al. Dielectric Parameters to Monitor the Crosslink of Epoxy Resins. Vol. 65, n 1, 17–25, 1997;
 62. Zong. L. et al. Dielectric Relaxation of Curing DGEBA/mPDA System at 2.45GHz. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 22, 249-257, 2009;
 63. Zong. L. et al. Dielectric studies of three epoxy resin systems during microwave cure. Polymer, Vol.46, 2638–2645, 2005;
 64. Sun. T. et al. Experimental studies on epoxy-amine system using microwave and conventional curing approaches. Key Engineering Materials, Vol. 501, pp 174-178, 2012;
 65. Balzer, B. B. and McNabb J. Significant Effect of Microwave Curing on Tensile Strength of Carbon Fiber Composites. Journal of Industrial Technology, Vol. 24, n 3, 1-9, 2008;
 66. Yusoof, R. et al. Curing Of Polymeric Composites Using Microwave Resin Transfer Moulding (RTM). Journal of Engineering Science and Technology, Vol. 2, n 2, 151-163, 2007;
 67. Tsai, S. W. et al. Composite Materials: Testing and Design (Fifth Conference). ASTM, 1979.
 68. Bai, S. L. and Djafari, V. Interfacial properties of microwave cured composites. Composites, Vol. 26, 645-651, 1995;
 69. Boey, F. Y. C. and Lye, S. W. Void reduction in autoclave processing of thermoset composites: Part 2 - Void reduction in a microwave curing process. Composites, Vol. 23., n^o 4., 266-270, 1992;
 70. _____. Technical Manuals and Procedures – DMAQ800. TA Instruments, 2009;

71. Cassu, S. N. and Felisberti, M.I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. Química Nova, Vol.28, nº 2, 2005;
72. _____. Dynamic Mechanical Analysis (DMA): Basics and Beyond. Perkin Elmer, 2000;
73. Meredith, R. J. Engineers' handbook of industrial microwave heating. The Institution of Electrical Engineers (IEE). 1998.

ANEXO 1

Tabela 16 – Primeiras condições testadas em placas de 4 a 5g, e placas de 11 a 12g.

Cód.	Forno	Nível de Potência	Tempo (min.)	Cura (Não Curou/ Incompleta/Total)	Tipo de Medida (início/fim ou periódica)	Placa (Fina/ Grossa)	Observações
1	22L	100	1	não curou	-	fina	base de acrílico c/alumina
2	22L	100	2	incompleta	-	fina	base de acrílico c/alumina
3	22L	100	3	total	-	fina	base de acrílico c/alumina
4	22L	100	4	total - queimou	-	fina	base de acrílico c/alumina
5	22L	100	3	total	-	fina	Idem 3, base de vidro c/alumina
6	22L	100	4	total - queimou	-	fina	Idem 4, base de vidro c/alumina
7	22L	100	1	incompleta	início/fim	fina	base de vidro c/alumina
8	22L	100	2	incompleta	início/fim	fina	base de vidro c/alumina
9	22L	100	5	total	início/fim	fina	base de vidro c/alumina
10	22L	90	1	incompleta	início/fim	fina	base de vidro c/alumina
11	22L	100	5	total	periódica (a cada 30s)	fina	base de vidro c/alumina
12	22L	100	5	total	periódica (a cada 30s)	fina	Idem 11, duplicata.
13	22L	90	2	incompleta	início/fim	fina	base pré-aquecida (do teste 10)
14	22L	90	5	total	início/fim	fina	base de vidro c/alumina
15	22L	90	5	total	início/fim	fina	base pré-aquecida (do teste 14)
16	22L	10	11	não curou	periódica (inicial + 33s + cada 29s)	fina	ensaio parado. placa ficou abaixo de 65oC
17	22L	50	31	total	periódica (inicial + 44s + cada 29s)	fina	base de vidro c/alumina tornada padrão
18	22L	30	33	não curou	periódica (inicial + 38s + cada 29s)	fina	-
19	22L	60	31	total	periódica (inicial + 47s + cada 29s)	fina	-
20	22L	70	16	total	periódica (inicial + 50s + cada 29s)	fina	-
21	22L	80	16	total	periódica (inicial + 53s + cada 29s)	fina	-
22	22L	40	20	não curou	periódica (inicial + 41s + cada 29s)	fina	-
23	28L	100	5	total	periódica (inicial + cada 6s)	fina	-
24	28L	100	5	total	início/fim	fina	-

(Continuação Tabela 16)

Cód.	Forno	Nível de Potência	Tempo (min.)	Cura (Não Curou/ Incompleta/Total)	Tipo de Medida (início/fim ou periódica)	Placa (Fina/ Grossa)	Observações
25	28L	100	1	incompleta	início/fim	fina	-
26	28L	100	2	incompleta	início/fim	fina	-
27	28L	100	2	incompleta	início/fim	fina	Idem 26, duplicata.
28	28L	100	5	completa	periódica (inicial + 23s + para 3s + 23s)	fina	simulação nível pot. 90 - Continental
29	28L	100	15	completa	periódica (inicial + 20s + para 6s+ 20s)	fina	simulação nível pot. 80 - Continental
30	28L	100	15	completa	periódica (inicial + 18s + para 8s + 18s)	fina	simulação nível pot. 70 - Continental
31	28L	100	1	incompleta	início/fim	fino	tubo
32	28L	100	2	incompleta	início/fim	fino	tubo
33	28L	100	5	completa	início/fim	fino	tubo
34	28L	100	1	incompleta	início/fim	fino	tubo, duplicata 31
35	28L	100	2	incompleta	início/fim	fino	tubo, duplicata 32
36	28L	100	5	completa	início/fim	fino	tubo, duplicata 33
37	28L	100	10	completa	início/fim	fino	tubo
38	28L	100	5	completa	periódica (inicial + cada 30s)	fino	tubo
39	28L	100	2	incompleta	periódica (inicial + cada 1min.)	fino	tubo altern., base e topo na med. de temp.
40	28L	100	5	completa	periódica (inicial + cada 1min.)	fino	tubo altern., base e topo na med. de temp.
41	28L	100	10	completa	periódica (inicial + cada 1min.)	fino	tubo altern., base e topo na med. de temp.
42	28L	100	10	completa	início/fim	fino	tubo deitado
7G	22L	100	1	incompleta	início/fim	grossa	sem med. temp. / uso de tecido teflonado
8G	22L	100	2	total	início/fim	grossa	sem med. temp. / tecido def. como padrão
10G	22L	90	1	total	início/fim	grossa	sem medida de temp.
14G	22L	90	5	total	início/fim	grossa	sem medida de temp.
20G	22L	70	15	total	início/fim	grossa	sem medida de temp.
24G	28L	100	5	total	início/fim	grossa	sem medida de temp.
28G	28L	100	5	total	Inicial + 23s + para 3s + 23s)	grossa	a confirmar medida de temp.
29G	28L	100	15	total	Inicial + 20s + para 6s+ 20s)	grossa	a confirmar medida de temp.

ANEXO 2

Tabela 17 – Medição de Espessura de placas processadas via cura térmica e via irradiação de micro-ondas, com e sem pós-cura.

Placas	Espessuras (mm)							Média	Desvio Padrão
8 Camadas F.V.	0,70	0,66	0,78	0,64	0,72	0,69	0,65	0,69	0,048
1P	1,20	1,16	1,20	1,18	1,16	1,22	-	1,19	0,024
1	1,13	1,10	1,15	1,07	1,06	1,11	-	<u>1,10</u>	<u>0,034</u>
2P	1,18	1,26	1,29	1,19	1,17	1,30	-	1,23	0,058
2	1,18	1,11	1,21	1,13	1,20	1,12	-	<u>1,16</u>	<u>0,044</u>
3P	1,16	1,23	1,08	1,16	1,19	1,12	1,15	1,16	0,048
3	1,12	1,18	1,14	1,11	1,16	1,05	1,12	<u>1,13</u>	<u>0,042</u>
4P	1,07	1,08	1,21	1,05	1,04	1,12	1,17	1,11	0,064
4	1,07	1,06	1,08	1,04	1,07	1,05	1,07	<u>1,06</u>	<u>0,014</u>
5P	1,00	1,05	1,04	1,04	1,06	1,07	1,05	1,04	0,022
5	0,97	1,01	0,98	0,97	1,01	1,03	0,97	<u>0,99</u>	<u>0,025</u>
6P	1,30	1,39	1,27	1,24	1,29	1,39	1,42	1,33	0,070
6	1,33	1,31	1,39	1,35	1,30	1,38	1,38	1,35	0,036
7P	1,14	1,10	1,09	1,11	1,15	1,11	0,99	1,10	0,052
7	1,04	1,03	1,07	1,07	1,08	1,03	1,05	<u>1,05</u>	<u>0,021</u>
8P	1,21	1,20	1,26	1,29	1,13	1,19	1,17	1,21	0,054
8	1,14	1,05	1,08	1,10	1,08	1,05	1,08	<u>1,08</u>	<u>0,031</u>
9P	1,15	1,14	1,20	1,08	1,15	1,13	1,09	1,13	0,040
9	1,13	1,01	1,02	1,02	0,99	1,07	1,14	<u>1,05</u>	<u>0,060</u>
10P	1,08	1,14	1,05	1,07	1,19	1,10	1,11	1,11	0,047
10	1,07	1,09	1,12	1,11	1,13	1,04	1,09	<u>1,09</u>	<u>0,031</u>
11P	1,24	1,21	1,25	1,28	1,27	1,29	1,29	1,26	0,030
11	1,29	1,24	1,14	1,24	1,22	1,27	1,20	1,23	0,049
estufa 1	1,12	1,11	1,09	1,09	1,15	1,13	1,09	1,11	0,023
estufa 2	1,13	1,02	1,05	1,18	1,14	1,06	1,11	1,10	0,057
estufa 3	1,12	1,09	1,11	1,09	1,18	1,15	1,14	1,13	0,033
estufa 4	1,08	1,11	1,10	1,13	1,22	1,17	1,10	1,13	0,049
estufa 5	1,15	1,11	1,10	1,19	1,07	1,08	1,14	1,12	0,042
7G	2,26	2,20	2,16	2,19	2,33	2,32	2,20	2,24	0,067
8G	2,32	2,27	2,38	2,30	2,33	2,22	2,38	2,31	0,058
10G	2,25	2,20	2,22	2,45	2,33	2,37	2,35	2,31	0,090
14G	2,44	2,44	2,49	2,54	2,35	2,46	2,45	2,45	0,058
20G	2,33	2,38	2,37	2,36	2,29	2,22	2,38	2,33	0,059
24G				empenou				-	-
28G				empenou				-	-
29G	2,28	2,05	2,19	2,31	2,18	2,31	2,28	2,23	0,095

Em sublinhado: placas com cura irregular ou incompleta.

ANEXO 3

Tabela 18 – Medição de densidade de placas processadas via cura térmica e via irradiação de micro-ondas, com e sem pós-cura.

Placa	Peso Seco (g)	Peso Submerso (g)	Diferença	Densidade* (g/cm ³)
29G	13,818	3,604	10,214	1,347
20G	12,559	3,589	8,97	1,394
28G	17,637	4,382	13,255	1,325
24G	12,641	-0,942	13,583	0,927
14G	13,427	3,794	9,633	1,388
7G	14,197	3,058	11,139	1,269
10G	15,774	5,618	10,156	1,546
8G	15,622	4,68	10,942	1,422
EST1	5,869	1,649	4,22	1,385
EST2	5,837	1,717	4,12	1,411
EST3	7,1	2,183	4,917	1,438
EST4	6,988	1,818	5,17	1,346
EST5	6,602	1,799	4,803	1,369
EST6	6,43	1,774	4,656	1,375
EST7	6,824	1,938	4,886	1,391
EST8	7,608	2,456	5,152	1,470
EST9	7,353	2,458	4,895	1,496
2014-5	3,267	0,609	2,658	1,224
2014-6	3,808	0,746	3,062	1,238
2014-1P	3,565	0,643	2,922	1,215
2014-2P	3,635	0,703	2,932	1,234
2014-3P	3,842	0,646	3,196	1,197
2014-4P	3,605	0,686	2,919	1,230
2014-5P	3,397	0,746	2,651	1,276
2014-6P	3,65	0,63	3,02	1,203
2014-7P	3,557	0,813	2,744	1,291
2014-8P	3,525	0,701	2,824	1,243
2014-9P	3,99	0,928	3,062	1,297
2014-10P	4,282	1,031	3,251	1,311
2014-11P	3,19	0,462	2,728	1,164

*Densidade calculada conforme norma ASTM D792–08.