



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Avaliação de compósitos poliméricos de fibra de vidro e resina éster vinílica e
de fibra de vidro e resina poliéster revestido com impermeabilizante em meio
ácido e temperatura**

BRUNO CARAVELAS GARY

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva**

**São Paulo
2023**



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Avaliação de compósitos poliméricos de fibra de vidro e resina éster vinílica e
de fibra de vidro e resina poliéster revestido com impermeabilizante em meio
ácido e temperatura**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

BRUNO CARAVELAS GARY

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Leonardo Gondim de
Andrade e Silva**

**São Paulo
2023**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

CARAVELAS GARY, B. ***Avaliação de compósitos poliméricos de fibra de vidro e resina éster vinílica e de fibra de vidro e resina poliéster revestido com impermeabilizante em meio ácido e temperatura.*** 2023. 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Caravelas Gary, Bruno

Avaliação de compósitos poliméricos de fibra de vidro e resina éster vinílica e de fibra de vidro e resina poliéster revestido com impermeabilizante em meio ácido e temperatura / Bruno Caravelas Gary; orientador Leonardo Gondim de Andrade e Silva. -- São Paulo, 2023.

75 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. Compósitos poliméricos. 2. Resina de poliéster. 3. Resina de éster vinílica. 4. impermeabilizante. I. Gondim de Andrade e Silva, Leonardo, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Bruno Caravelas Gary.

Título: Avaliação de compósitos poliméricos de fibra de vidro e resina éster vinílica e de fibra de vidro e resina poliéster revestido com impermeabilizante em meio ácido e temperatura.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 24/02/2023

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Leonardo Gondim de Andrade e Silva

Instituição: IPEN

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Helio Wiebeck

Instituição: EP – USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Wanderley da Costa

Instituição: Faculdades Oswaldo Cruz

Julgamento: Aprovado

**À minha esposa Amanda e
ao meu filho Victor.**

**Aos meus pais, Keila e Claudio
e ao meu irmão Matheus.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo sopro da vida e por mostrar, diariamente, que todos os dias são oportunidades de refletir sobre o milagre que é estar vivo.

Ao meu orientador Leonardo Gondim de Andrade e Silva, que com suas contribuições e ensinamentos, entre outras ações, não só tornou este trabalho melhor, mas também, me fez um profissional melhor.

Agradeço a todos os professores doutores e funcionários do IPEN que me ajudaram a concluir esta dissertação, em especial ao Dr. Gerson Marinucci cujas sugestões de melhorias, correções, orientações, ajudas, apoios, elogios entre outras ações, foram fundamentais para a evolução desta pesquisa.

Aos colegas do grupo de pesquisa do CETER - Centro de Tecnologia das Radiações, em especial ao Msc. Pedro Marcio Munhoz que não apenas contribuiu com excelentes sugestões durante as aulas, cafés e restaurantes que frequentamos juntos, mas também pelos ensinamentos e conselhos que levarei enquanto estiver vivo.

Ao Dr. Hélio Wiebeck e Dr. Wanderley da Costa, que prontamente aceitaram fazer parte da composição da banca.

Aos meus familiares em especial ao meu pai Claudio Pinto Gary Junior, minha mãe Keila Caravelas Gary e meu irmão Matheus Caravelas Gary que contribuem diariamente com meu caráter, e ao meu sobrinho Joaquim Costa de Melo por compartilhar comigo sua amizade.

À minha esposa Amanda Moraes Costa por aceitar compartilhar sua vida ao meu lado e me presentear com o melhor dos presentes, meu filho Victor Caravelas Gary. Sem vocês nada seria possível.

Obrigado a todos.

EPÍGRAFE

*Toda a nossa ciência, comparada
com a realidade, é primitiva e
infantil – e, no entanto, é a coisa
mais preciosa que temos.*

Albert Einstein (1879 – 1955)

RESUMO

GARY, B. C. ***Avaliação de compósitos poliméricos de fibra de vidro e resina éster vinílica e de fibra de vidro e resina poliéster revestido com impermeabilizante em meio ácido e temperatura.*** 2023. 75 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

Os compósitos poliméricos possuem uma ampla gama de aplicações na indústria química devido à excelente resistência que tais materiais apresentam na presença de meios alcalinos ou ácidos, condição atribuída à matriz polimérica; com forte atuação nos segmentos de papel e celulose e sucroalcooleira. A literatura mostra que as resinas éster vinílicas oferecem resistência química para essas aplicações, porém com preço superior às resinas comerciais, como os poliésteres insaturados. O objetivo desta pesquisa foi avaliar compósitos de resina poliéster e fibra de vidro impermeabilizados com resina epóxi em meio ácido e compará-los com compósitos de resina de poliéster e fibra de vidro e compósitos de resina éster vinílica e fibra de vidro, ambos sem impermeabilização e submetidos ao mesmo meio, utilizando ensaios mecânicos e térmicos. Os compósitos foram confeccionados pelo processo de *hand-lay up* e os corpos de prova de poliéster impermeáveis foram mantidos imersos em solução tampão com pH 3 a 70°C por 150 dias. Para avaliar o comportamento dos compósitos de poliéster impermeabilizados, realizaram-se ensaios de flexão, dureza, tração, impacto, MEV e calorimetria exploratória diferencial e comparados com as propriedades dos compósitos de resina poliéster e fibra de vidro e compósitos de resina éster vinílica e fibra de vidro não impermeabilizados. Após o ensaio de resistência química iniciou-se os demais ensaios de caracterização mencionados anteriormente. Não se observou diferenças significativas nas propriedades entre os compósitos de resina poliéster após o ataque químico. Concluiu-se que um compósito de resina poliéster impermeabilizado pode ser uma boa opção para aplicações em ambientes corrosivos onde um compósito de resina éster vinílica seria aplicado.

Palavras chaves: Compósitos poliméricos, resina poliéster, resina éster vinílica, impermeabilizante.

ABSTRACT

GARY, B. C. *Evaluation of polymeric compounds of fiberglass and vinyl ester resin and of fiberglass and polyester resin coated with waterproofing agent in acid medium and temperature*. 2023. 75 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

Polymeric composites have a wide range of chemical applications, with a strong presence in the paper and cellulose and sugar and alcohol industries due to the chemical resistance that such materials offer due to the presence of the polymeric matrix. The literature shows that vinyl ester resins offer chemical resistance for these applications, but at a higher price than commercial resins, such as unsaturated polyesters. The objective of this research was to evaluate composites of polyester resin and fiberglass waterproofed with epoxy resin in an acid medium and to compare them with composites of polyester resin and fiberglass and composites of vinyl ester resin and fiberglass, both without waterproofing and subjected to the same environment, through mechanical and thermal tests. The composites were made using the hand-lay-up process and the impermeable polyester specimens were kept immersed in a pH 3 buffer solution at 70°C for 150 days. To evaluate the behavior of waterproofed polyester composites, flexion, hardness, tensile, impact, MEV and differential scanning calorimetry tests were performed and compared with the properties of polyester resin and glass fiber composites and vinyl ester resin. After the chemical resistance test, the other characterization tests mentioned above were started. There were no significant differences in properties between the polyester resin composites after chemical attack. It was concluded that a waterproofed polyester resin composite can be a good option for applications in corrosive environments where a vinyl ester resin composite would be applied.

Keywords: Polymeric composites, polyester resin, vinyl ester resin, waterproofing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da comparação da música com os compósitos	1
Figura 2 - Materiais Compósitos utilizados no Boeing 787	3
Figura 3 – Materiais Compósitos utilizados no Airbus A350 XWB.....	3
Figura 4 – Consumo de matérias-primas em kton.....	6
Figura 5 - Distribuição das principais áreas de utilização de plásticos no Brasil.....	11
Figura 6 - Curva típica de cura de uma resina poliéster/MEK/Cobalto a 25°C.....	14
Figura 7 – Molécula da resina poliéster	15
Figura 8 – Síntese da resina éster vinílica	16
Figura 9 – Estrutura química da resina éster vinílica.....	16
Figura 10 - Comparações entre as propriedades de diferentes materiais	19
Figura 11 - Comparações entre as propriedades específicas de diferentes materiais.	19
Figura 12 - Orientação das fibras em uma manta	21
Figura 13 - Configuração de tecido tipo tela.....	22
Figura 14 - Representação de entrelaçamento por meio de tabela	22
Figura 15 - Configurações dos entrelaçamentos fundamentais de tela, sarja e cetim .	23
Figura 16 - Aminas cicloalifática	28
Figura 17 - Fluxograma mostrando as atividades do compósito de resina éster vinílica e fibra de vidro.....	31
Figura 18 – Fluxograma mostrando as atividades do compósito de resina poliéster e fibra de vidro.....	32
Figura 19 – Etapas do processo de <i>hand lay-up</i>	33
Figura 20 - Molde de vidro utilizado na produção das placas de compósito.....	34
Figura 21 - Serra (a), fresadora (b) e máscara (c) utilizadas na usinagem dos corpos de prova	35
Figura 22 - Corpos de prova do compósito GFRPO para o ensaio de tração.....	36
Figura 23 - Corpos de prova do compósito GFRPO para o ensaio de impacto	36
Figura 24 - Corpos de prova do compósito GRFPO para o ensaio de flexão	37
Figura 25 - Corpos de prova do compósito GRFPO para ensaios térmicos	37
Figura 26 – Etapas de impermeabilização dos corpos de prova	40
Figura 27 - Aplicação do impermeabilizante com pincel.....	41
Figura 28 – Corpos de prova após receber a primeira demão de impermeabilizante..	41
Figura 29 - Comparação de corpos de prova com e sem rebarba.....	42
Figura 30 - Geometria dos corpos de prova de tração da matriz polimérica (<i>neat resin</i>) - ASTM D638	44
Figura 31 - Geometria dos corpos de prova de tração do compósito - ASTM D3039..	44

Figura 32 - Corpos de prova de tração do GFREV com tabs: a) vista geral, b) destaque dos <i>tabs</i>	45
Figura 33 – Corpo de prova posicionado no ensaio de flexão.....	46
Figura 34 - Máquina de ensaio pendular.....	47
Figura 35 - Geometria dos corpos de prova de impacto IZOD - ASTM D1822.....	48
Figura 36 - Durômetro Barcol.....	49
Figura 37 - Posicionamento do durômetro Barber Colman GYZJ 934-1 para determinação da dureza Barcol	49
Figura 38 - Sistema da microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
Figura 39 - Corpo de prova de GFRPOI: a) Região fraturada, b) impermeabilizante no corpo de prova.....	51
Figura 40 - Equipamento utilizado para o ensaio de densidade	52
Figura 41 - Equações necessárias para obter-se valores das relações de grau de cura e grau de interligação	56
Figura 42 - Forno com temperatura controlada para armazenamento dos corpos de prova	57
Figura 43 - Valores obtidos no ensaio de dureza Barcol dos compósitos GFRPOI e de GFREV não impermeabilizados.....	62
Figura 44 - Valores do ensaio de dureza Barcol dos materiais impermeabilizados	62
Figura 45 - Resultados obtidos do ensaio de dureza Barcol dos materiais impermeabilizados e não impermeabilizados.....	63
Figura 46 – Micrografia do MEV do compósito GFRPOI: a) Retenção de matriz polimérica na fibra, b) Recobrimento da matriz polimérica sobre a fibra	64
Figura 47 - Micrografia de MEV do compósito de GFRPOI fraturado por tração	65
Figura 48 – Micrografia de MEV de um corpo de prova do compósito de GFRPOI fraturado por flexão exibindo a matriz polimérica retida à fibra	65
Figura 49 – Micrografia do MEV de um corpo de prova do compósito de GFRPOI fraturado por flexão: a) e c) trama, b) e d) urdume.....	66
Figura 50 - Resultados de caracterização dos compósitos de GFREV, de GFRPO e de GRFPOI normalizados.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Etapas do processo de cura.....	13
Tabela 2 – Valores de resistência à tração, módulo de elasticidade, resistência específica e módulo específico de diferentes materiais	18
Tabela 3 – Comparação de propriedades - fibra de vidro E <i>versus</i> fibra de vidro S.....	20
Tabela 4 - Principais processos de fabricação de materiais compósitos.....	25
Tabela 5 – Propriedades da resina éster vinílica Derakane TM 8084 e da resina poliéster Isoftálica	27
Tabela 6 - Propriedades do impermeabilizante Masterpox CR500.....	29
Tabela 7 - Placas de GFREV.....	34
Tabela 8 - Placas de GRFPO	35
Tabela 9 - Identificação e aplicação dos corpos de prova de matriz polimérica	38
Tabela 10 - Identificação e aplicação dos corpos de prova de compósito poliéster e fibra de vidro.....	38
Tabela 11 - Identificação e aplicação dos corpos de prova de compósito éster vinílica e fibra de vidro.....	39
Tabela 12 - Quantidade dos corpos de prova fabricados para ensaios mecânicos	43
Tabela 13 - Condições do ensaio de densidade do compósito	53
Tabela 14 - Condições do ensaio de frações volumétricas do compósito	53
Tabela 15 - Equações para as determinações das frações volumétricas do compósito.....	54
Tabela 16 - Transições de primeira e segunda ordem do DSC.....	55
Tabela 17 - Variação de massa e espessura dos compósitos GFREV e de GFRPOI por meio do ensaio de resistência química	58
Tabela 18 - Resultados dos ensaios de resistência a tração, carga máxima, módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson dos compósitos de GFREV, GFRPO e GFRPOI..	59
Tabela 19 - Resultados dos ensaios de resistência a flexão e deformação máxima dos compósitos de GFREV, GFRPO e GFRPOI	60
Tabela 20 - Resultados dos ensaios de energia absorvida e resistência ao impacto dos compósitos de GFREV, GFRPO e GFRPOI	61
Tabela 21 - Temperatura de transição vítrea dos compósitos de GFREV, GFRPO e GFRPOI.....	67
Tabela 22 - Frações volumétricas dos compósitos de GFREV e de GFRPO	67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3	OBJETIVOS	9
	3.1 Objetivo Geral.....	9
	3.2 Objetivos Específicos	9
4	ABORDAGEM TEÓRICA.....	10
	4.1 Polímero.....	10
	4.2 Considerações gerais sobre materiais compósitos	12
	4.2.1 Matrizes	12
	4.2.2 Fibras.....	17
	4.2.3 Processos de fabricação de materiais compósitos	23
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
	5.1 Materiais	26
	5.1.1 Resinas.....	26
	5.1.2 Fibra de vidro.....	28
	5.1.3 Impermeabilizante.....	28
	5.2 Métodos	30
	5.2.1 Fabricação de placas de compósitos.....	33
	5.2.2 Usinagem dos corpos de prova	35
	5.2.3 Impermeabilização dos corpos de prova	39
	5.2.4 Ensaio mecânicos.....	42
	5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
	5.2.6 Análise físico-química.....	51
	5.2.7 Resistência química.....	56
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
	6.1 Resultados do ensaio de resistência química.....	58
	6.2 Resultados dos ensaios mecânicos.....	59
	6.2.1 Resultados dos ensaios de tração.....	59

6.2.2 Resultados dos ensaios de flexão	60
6.2.3 Resultados dos ensaios de impacto	60
6.2.4 Resultados da dureza Barcol.....	61
6.3 Análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV)	63
6.4 Resultados dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	66
6.5 Determinação das frações volumétricas da fibra de vidro e de matriz polimérica.....	67
6.6 Resultados normalizados de caracterização dos compósitos	68
7 CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

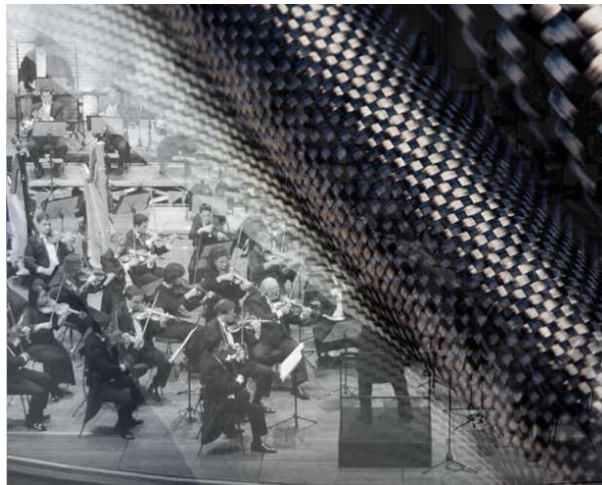
1 INTRODUÇÃO

Grandes composições de música clássica são apreciadas até os dias atuais, algumas possuindo mais de 1500 anos e compositores como Bach, Bethoven e Corelli continuam sendo ouvidos diariamente por milhares de pessoas devido à genialidade de suas obras marcantes.

Uma importante característica dessas composições é a harmonia, responsável pelas relações de encadeamento dos sons simultâneos entre diferentes notas e instrumentos. Cada nota é única e possui uma característica própria, mas quando se adiciona uma outra nota, utilizando técnicas específicas de composição, tem-se como resultado um novo som e com isso uma nova experiência foi criada.

Deste modo, uma analogia com os materiais compósitos permite destacar a interação que deve existir entre os materiais constituintes que formam o material e que tem relação com a harmonia das notas musicais que produzem uma música. Pela própria definição resulta que os compósitos são formados pela união de dois ou mais materiais cuja finalidade é apresentar melhores propriedades que aquelas que seus materiais constituintes isoladamente oferecem. Na Figura 1, é mostrada a comparação da música com os compósitos.

Figura 1 - Ilustração da comparação da música com os compósitos



Fonte: autor da dissertação.

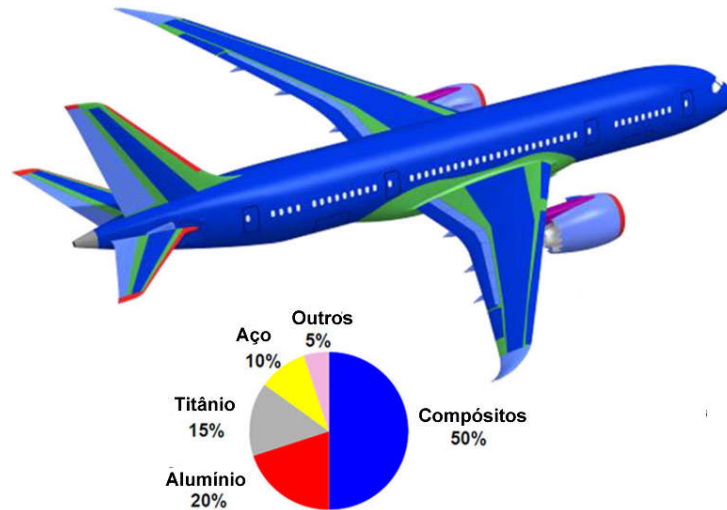
Para ser representativo da definição do compósito de que trata o presente estudo entende-se como compósito a combinação de elementos fibrosos com

uma matriz polimérica, respectivamente os materiais que se apresentam na forma descontínua e na contínua, na sequência os elementos de reforço (fibras), e a matriz polimérica. Exemplos desses materiais são a fibra de carbono com resina epóxi e a fibra de vidro com resina poliéster (MARINUCCI, 2011).

A utilização de materiais combinados teve um marco na Segunda Guerra Mundial, quando a aeronáutica iniciou a utilização de materiais de resistência alta aliada a densidade baixa na construção do avião Mosquito que já apresentava princípios construtivos dos materiais compósitos. Após o término do conflito, os compósitos experimentaram um grande avanço, expandindo o uso para a indústria química e iniciando aplicações na construção civil e automobilística. O material compósito possui uma ampla gama de aplicações, sejam elas estruturais ou não, com destaque para a indústria automobilística, construção civil, aeronáutica, sucroalcooleira, papel e celulose, energia eólica, equipamentos de laser e indústrias químicas. Estima-se que o mercado global de materiais compósitos movimentou cerca de US\$ 90,6 bilhões em 2019, sendo esperado um crescimento expressivo até 2025, que deve movimentar o equivalente a US\$ 112,8 bilhões, com uma taxa de crescimento anual estimada em 8,8% (RESEARCH AND MARKETS, 2020).

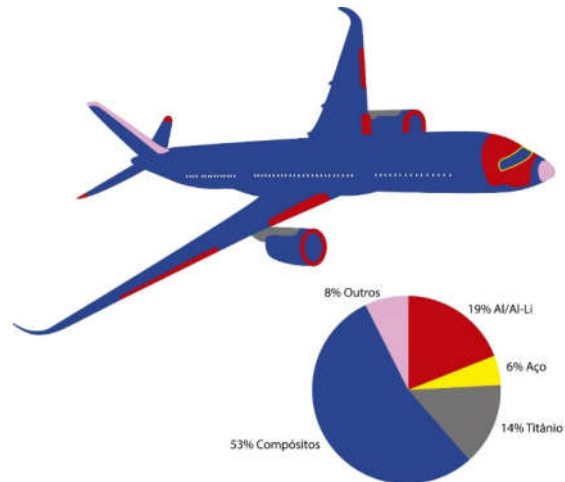
Os aviões *Boeing 787* demonstram os benefícios da aplicação de materiais compósitos no setor aeronáutico. Fabricado desde 2006, os materiais compósitos neste modelo correspondem a 50% em massa (CAROLE, 2006), conforme é mostrado na Figura 2, permitindo na decolagem uma massa de até 253 toneladas. Mostrando o sucesso da aplicação de compósitos em estruturas aeronáuticas, a *AIRBUS* desenvolveu o avião A350 XWB, que utiliza ainda mais compósito na construção desse moderno jato, chegando a 53% em massa, permitindo ainda um acréscimo na massa de decolagem, que é de 308 toneladas (CAMPBELL, 2006). Na Figura 3, é mostrada a utilização de materiais compósitos no Airbus A350 XWB.

Figura 2 - Materiais Compósitos utilizados no Boeing 787



Fonte: adaptado de CAROLE, 2006.

Figura 3 – Materiais Compósitos utilizados no Airbus A350 XWB



Fonte: adaptado de CAMPBELL, 2009.

2 REVISÃO DA LITERATURA

É de conhecimento geral que as estruturas de compósitos poliméricos podem ser comprometidas quando utilizadas em determinadas aplicações em que a matriz polimérica pode sofrer algum dano devido à condição de carregamento. Por ser rígida, pode apresentar falhas frágeis quando submetida, por exemplo, às solicitações cíclicas ou de impacto.

Segundo Li (1998), quando se comparam os estudos de compósitos de matriz polimérica, existe um número inferior de citações na literatura envolvendo resinas éster vinílica comparado aos estudos abordando as resinas epóxi e poliéster. Como a resina éster vinílica concentra um grande número de aplicações, especialmente nas indústrias químicas, sucroalcooleiras, papel e celulose, ela desponta com grande potencial para pesquisas tecnológicas.

Nesses segmentos, existem inúmeros componentes estruturais fabricados de materiais compósitos e que estão submetidos à condição em meio agressivo, cujos materiais constituintes podem falhar se não forem projetados adequadamente para essa condição de utilização. Segundo MANSOUR; TSONGAS e TZETZIS (2016), os materiais compósitos representam uma excelente escolha para fabricação de componentes submetidos a esforços dinâmicos.

As matrizes poliméricas termofixas, podem comprometer o desempenho de um compósito em aplicações em meios agressivos. Se forem considerados os módulos de elasticidade das resinas poliéster, epóxi e éster vinílica, respectivamente, 3,8 GPa, 3,0 GPa e 3,3 GPa (TZETZIS; TSONGAS e MANSOUR, 2016; GUNDUZ; EROL e AKKAS, 2009); esses polímeros têm o módulo bem superior aos materiais poliméricos termoplásticos, como o PVC (policloreto de vinila), que apresenta módulo de 1,1 GPa, ou ainda em relação aos plásticos de engenharia, como o Nylon, por exemplo, que tem módulo de 2,7 GPa (ENGINEERING TOLLBOX, 2020); que são materiais que, num primeiro instante, seriam a escolha natural para aplicações químicas. Contudo, para demandas onde existem solicitações de carregamento estático e ainda uma condição de forte ataque químico, os materiais compósitos fabricados com resina éster vinílica têm sido a escolha mais acertada (JOHNSON, 2019).

Para estruturas que não envolvem somente a presença de solicitações estáticas, as resinas termofixas podem comprometer a utilização de compósitos na condição de comportamento dinâmico ou na presença de um meio agressivo. Considerando solicitações dinâmicas é recomendada uma modificação na matriz polimérica de modo a suportar essa condição de solicitação (SPRENGER, 2013). Especialmente em relação à resina éster vinílica, a adição de partículas de borracha pode melhorar o comportamento dos compósitos poliméricos em aplicações onde o material está sujeito a ataque químico e carregamento dinâmico (MANSOUR; TSONGAS e TZETZIS, 2016).

Os compósitos de matriz polimérica oferecem diversas possibilidades da escolha do material polimérico, sendo o principal constituinte a resina, que entre as mais usuais destacam-se a resina poliéster, a epóxi e a éster vinílica. Esta última, de acordo com a literatura (CHOUHARY e VARMA, 1992), é recomendada para aplicações em ambientes corrosivos e as solicitações térmicas e mecânicas elevadas. As resinas éster vinílica, que na sua formação tem contribuição da resina epóxi, que lhes fornece a cadeia molecular central (mais extensa que a das resinas poliésteres comuns), apresentam ligações éster apenas nas extremidades da cadeia.

Em comparação, as resinas poliésteres possuem ligações cruzadas ao longo de toda a cadeia, o que aumenta a rigidez do produto curado, as resinas éster vinílicas, por vez, englobam em uma única resina duas propriedades não encontradas nas resinas poliésteres: temperatura de deflexão térmica (HDT) e temperatura de transição vítrea (T_g) altas e alongamento de ruptura elevado (REVISTA TM – RESINAS, 2010).

Para aplicações em meio agressivo as resinas éster vinílica têm experimentado um grande número de aplicações em meio ácido ou alcalino, como exemplo em tanques de estocagem de matéria-prima orgânica, tais como emulsões poliméricas aquosas, lubrificantes e tensoativos.

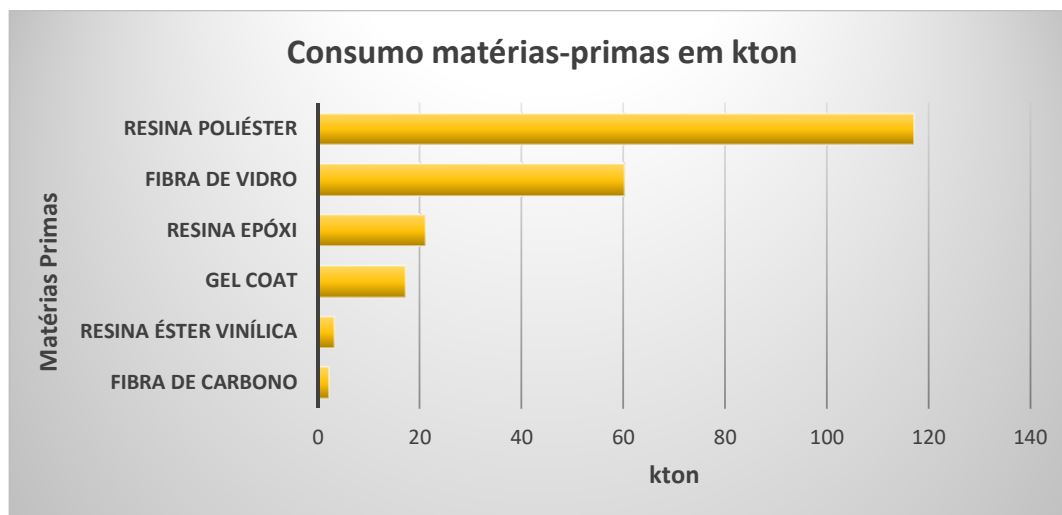
Devido à concorrência crescente no mercado europeu de transporte rodoviário e intermodal, as transportadoras estão buscando oportunidades para aumentar a carga útil e reduzir o custo do frete. Para conseguir contêiner-tanque mais leve e com menos manutenção, com uma vida útil de 15 a 20 anos, as transportadoras estão trocando os tanques de aço inoxidável por compósito de matriz polimérica, utilizando a resina éster vinílica. O contêiner de material

compósito recebeu todas as aprovações relevantes para o transporte de produtos químicos, após vários testes de materiais e produtos sob supervisão de terceiros, incluindo testes de segurança contra incêndio e impacto mecânico. O resultado geral é uma redução de 5 a 10% no custo do frete por remessa (BLACK, 2016).

Porém algumas resinas, como a poliéster, por exemplo, que tem uma grande demanda e oferece um elemento atrativo que é o preço, podem comprometer seriamente um compósito em ambientes agressivos (MARGOLIS, 1986) se utilizadas inapropriadamente e ainda pode afetar a produção de uma empresa.

Na Figura 4, é mostrado o consumo das principais matérias-primas utilizadas na fabricação de compósitos poliméricos, destacando-se a grande penetração no mercado da resina poliéster, comparadas às resinas epóxi e éster vinílica.

Figura 4 – Consumo de matérias-primas em kton



Fonte: adaptado de JEC COMPOSITES, 2019.

Investigar materiais que exibam elevada resistência mecânica, resistência química e densidade baixa apresenta um desafio e uma motivação, pois são propriedades importantes para aplicações industriais e oportunidades de melhoria em processos importantes.

A elevada resistência química da resina éster vinílica é de conhecimento geral. Entretanto, devido a fatores como custo, a utilização de compósitos

utilizando resina poliéster reforçadas com fibra de vidro torna-se um grande atrativo e pode, por questões econômicas, ser utilizados em ambientes de elevada degradação da resina, como por exemplo, em plantas sucroalcooleiras.

Os compósitos poliméricos com fibra de vidro (GFRP) fornecem muitos benefícios, incluindo relação custo-benefício, alta durabilidade, baixa massa e alta resistência para a construção de uma infraestrutura durável e sustentável (HOTA; BARKER e MANALO, 2020). A literatura de pesquisas utilizando compósitos GFRP em infraestrutura progrediu bem, como resultado, surgiram diversas aplicações de compósitos poliméricos em todo o mundo. Estas aplicações incluem tubulações resistentes à corrosão, contenção de armazenamentos e aparelhos nas indústrias química, de petróleo e gás, bem como na construção, transporte ferroviário e rodoviário.

Segundo MECHTCHERINE (2002) é necessário para a infraestrutura de grandes construções ter uma vida útil de, pelo menos de 100 anos, o desempenho a longo prazo e durabilidade do material compósito precisam ser investigados para garantir sua confiabilidade.

Em aplicações de infraestrutura civil, os GFRP são expostos a diferentes condições ambientais que podem afetar as propriedades mecânicas e químicas. Uma série de estudos (BENMOKRANE; MOHAMED e ELSAFTY, 2017; CARRA e CARVELLI, 2017; WANG *et al.*, 2015) foram realizados para compreender as mudanças nas propriedades e degradações de GFRP sob ambientes hostis para aplicações estruturais.

A degradação é definida como uma perda das propriedades relevantes dos materiais que prossegue gradualmente devido à exposição às condições em serviço. Entre os fatores pode-se distinguir: degradação por imersão em meio líquido, por exposição à energia térmica, e à radiação e por intemperismo.

Segundo KURZYDLOWSKI; LEWANDOSKA e SWIESZKOWSKI (2007), a degradação de materiais representa um dispêndio elevado para a indústria, seja por parada antecipada para manutenção ou mesmo pela redução da vida do componente ou estrutura. Os estudos que propõem a avaliação dos materiais em meios agressivos são particularmente importantes em ambientes marinhos, produção de petróleo e gás, indústrias sucroalcooleiro, plantas químicas, papel e celulose e sistemas de conversão e geração de energia, incluindo fóssil e nuclear.

MIYANO; NAKADA e SEKIRE (2004) desenvolveram novas metodologias para efetuar ensaios acelerados de degradação física em perfis pultrudados de compósitos de matriz éster vinílica e fibra de vidro, enquanto KIM *et al.* (2006) estudaram, em um curto período de tempo, a durabilidade de um compósito com a mesma fibra e matriz de resina éster vinílica, exposto o material em seis diferentes condições ambientais. A principal finalidade foi verificar a influência que a degradação dos perfis de compósitos pultrudados pode ter na resistência à tração.

CAMPOS *et al.* (2016) concluem por meio do processo de degradação por oxidação molhada com ácido nítrico, aumentando-se a superfície de contato da fibra de carbono, contribuindo diretamente para melhor adesão na interfase reforço matriz, possibilitando uma possível melhora nas propriedades mecânicas, pois além da melhor impregnação ajuda a evitar o escorregamento do reforço (tecido de fibra de carbono).

De acordo com NEHLS (2021), e HOTA; BARKER e MANALO (2020), aplicações de materiais compósitos que interagem com fluidos corrosivos, trabalham com uma temperatura de 70°C.

Os corpos de prova foram expostos à temperatura de 70°C durante 150 dias, valor abaixo da temperatura de transição vítrea do compósito de resina de éster vinílica e fibra de vidro (GFREV) que é de 105°C (HOTA; BARKER e MANALO, 2020) e o compósito de resina de poliéster e fibra de vidro (GFRPO) que é de 100°C (DREYER; BISTAC e DELAITE, 2014).

Desse modo, propõe-se no presente trabalho, o revestimento de compósitos de poliéster e fibra de vidro com um impermeabilizante e analisar a degradação desses compósitos comparados aos fabricados com resina de éster vinílica e de fibra de vidro, criando uma possível alternativa à utilização de compósitos fabricados com resina poliéster em aplicações em ambientes agressivos.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar o compósito de resina poliéster e fibra de vidro impermeabilizado com resina epóxi (GFRPOI) em meio ácido e compará-lo com compósitos de resina de poliéster e fibra de vidro (GFRPO) e compósitos de resina éster vinílica e fibra de vidro (GFREV), no mesmo meio.

3.2 Objetivos Específicos

- Fabricar placas de compósitos utilizando a resina éster vinílica e resina poliéster com reforço de fibra de vidro;
- Revestir com impermeabilizante um grupo dos corpos de prova, sendo que o outro grupo será mantido sem e ensaiado nas mesmas condições;
- Avaliar perda de massa e determinar frações volumétricas e densidade dos compósitos;
- Ensaiair corpos de prova ao ataque químico;
- Analisar os resultados.

4 ABORDAGEM TEÓRICA

A história dos compósitos provavelmente tenha começado no final da década de 30, quando vendedores de uma empresa dos Estados Unidos propuseram um produto fabricado pela composição de fibra de vidro (àquela época material recém desenvolvido pela *Owens Corning*) e resinas poliméricas (PARDINI e MANHANI, 2002). Porém, a adoção e a importância da combinação de dois ou mais materiais foi registrada na história da humanidade milênios antes, como, por exemplo, na fabricação de tijolos no Egito antigo e espadas na era medieval.

Os materiais compósitos permitem vantagens, não exclusivamente atribuídas ao comportamento mecânico, dada sua condição de elevada resistência específica e alto módulo de elasticidade específico, mas também a excelente capacidade de resistir a produtos ácidos e alcalinos, especialmente se formulado com resinas poliméricas com atributos para resistir a essas condições; como também facilidade de adquirir formas complexas e reduzir a cadeia produtiva quando comparados aos materiais tradicionais de engenharia. Esses benefícios são obtidos pela escolha correta do elemento de reforço, das fibras, e da matriz polimérica para a aplicação que será dada ao compósito, esta última formada pela combinação de um material polimérico (resina), de um endurecedor (iniciador) e, dependendo da formulação, de um endurecedor (promotor). Diante do exposto, julga-se oportuno abordar resumidamente conceitos de polímeros, resinas e fibra de vidro, que estão associados aos materiais utilizados no trabalho.

4.1 Polímero

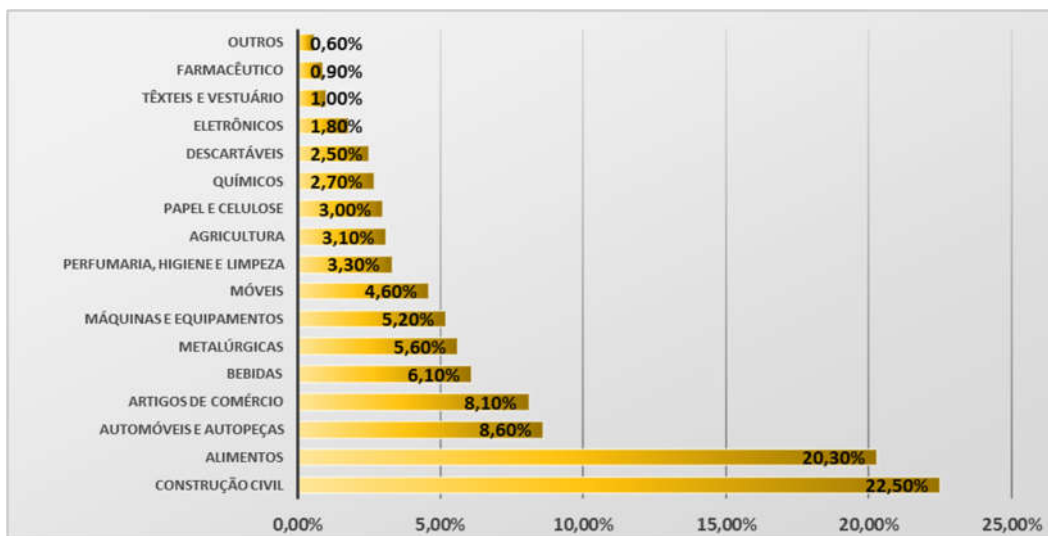
Um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição, denominadas de meros, sendo formado pela polimerização de uma molécula simples, conhecida como monômero. Dependendo do tipo do monômero, o número médio de meros por cadeia e o tipo de ligação covalente, os polímeros podem se dividir em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras (CANEVAROLO JUNIOR, 2010).

GUITIÁN (1994) define polímeros em harmonia com a definição anterior.

Polímero é um composto químico de peso molecular elevado, formado por muitas moléculas pequenas iguais, chamadas monômeros (do grego monos = um), unidas umas às outras por ligações covalentes, resultantes de muitas reações de adição consecutivas (GUITIÁN, 1994).

Devido à versatilidade dos polímeros, estes podem ser utilizados em diversas áreas, como mostrado na Figura 5. Observa-se nesta Figura 5 que aproximadamente 59% dos polímeros são utilizados na construção civil, na indústria de alimentos, artigos de comércio e autopeças, ou seja, para o varejo em geral, mostrando como os polímeros fazem parte do dia a dia das pessoas (MUNHOZ, 2020).

Figura 5 - Distribuição das principais áreas de utilização de plásticos no Brasil



Fonte: adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019.

O desenvolvimento científico está em constante desenvolvimento, gerando um elevado número de polímeros para diversas aplicações. São usualmente classificados, quanto ao desempenho mecânico, por sua estrutura química e ao seu método de preparação. Quanto à fusibilidade, os polímeros podem ser classificados em: termofixos e termoplásticos. Os termofixos são rígidos e frágeis, sofrem reação química que causa a formação de ligações cruzadas intermoleculares, resultando uma estrutura infusível; enquanto os termoplásticos são polímeros que podem ser reversivelmente aquecidos e resfriados,

processados por métodos tradicionais, como exemplos laminação, injeção e extrusão (MANO, 1991).

Para utilização na fabricação de materiais compósitos avançados, destinados a aplicações estruturais e plantas químicas, são utilizados polímeros termofixos, normalmente resinas poliéster, epóxi e éster vinílica, cada uma delas atendendo condições específicas de utilização. Para sua escolha, são levadas em consideração as propriedades mecânicas e as propriedades químicas do material, tais como resistência, módulo de elasticidade, temperatura de transição vítrea, resistência química, tempo de trabalho (*pot life*) e preço.

4.2 Considerações gerais sobre materiais compósitos

O conceito de material compósito não é novo e tem sua origem na própria natureza, como é o caso da madeira, que constitui um compósito vegetal. A fabricação dos compósitos parte de uma simples ideia de combinar, ou, como dito na introdução, harmonizar, em serviço dois ou mais materiais distintos que, geralmente, diferem em composição química e física, com o objetivo de obter propriedades diferentes e melhores daquelas que cada constituindo apresenta individualmente.

Segundo REZENDE; COSTA e BOTELHO (2011) e YAN *et al.*, (2012), as indústrias aeronáutica e espacial são as grandes impulsionadoras do desenvolvimento destes materiais, pois apresentam necessidades práticas de componentes com baixa densidade e que atendam aos requisitos estruturais.

As propriedades mecânicas de um compósito dependem de fatores como: propriedades de seus constituintes (fibra e matriz), concentração e orientação das fibras, fração volumétrica dos constituintes e geometria, forma e tamanho do reforço (ORNAGHI, 2009).

4.2.1 Matrizes

As matrizes poliméricas podem ser classificadas em três classes denominadas termoplásticas, termorrígidas e elastômeros, as duas primeiras de grande importância na formulação de materiais compósitos. As matrizes termorrígidas são a classe de resinas mais utilizadas na fabricação de

compósitos devido sua facilidade de processamento, boas propriedades mecânicas e químicas e estabilidade dimensional. Como exemplo de resinas termorrígidas pode-se citar as poliéster e éster vinílica (ORNAGHI, 2009)

Segundo MARINUCCI (2011) a denominação matriz polimérica advém do material resultante da mistura entre a resina e os agentes de cura (iniciadores, endurecedores) que, quando convenientemente curados, forma um material sólido. Portanto, a matriz polimérica, tem as seguintes funções: manter a posição relativa das fibras, ser elemento de conformação básica da peça, servir de barreira a ataques químicos, distribuição de cargas e proteção do elemento de reforço. Além disso, a matriz polimérica confere ao compósito propriedades térmicas (T_g), processabilidade, adesão, resistência à delaminação e resistência transversal.

O processo de endurecimento das matrizes poliméricas ocorre após a etapa de impregnação dos fios, podendo ser feito a frio ou a quente. O nome dado a esse processo é o de cura ou cura da matriz. Esse processo é constituído de quatro etapas principais, que são apresentadas na Tabela 1, apresenta-se na primeira coluna a etapa do processo de cura, e na segunda coluna uma descrição desta etapa.

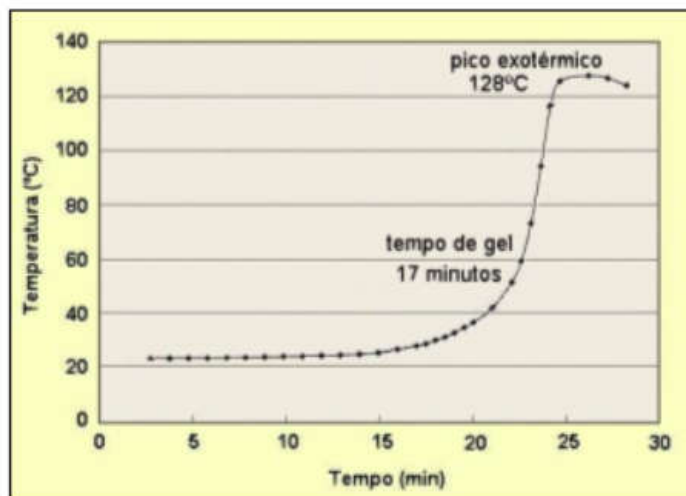
Tabela 1 – Etapas do processo de cura

Etapa	Descrição
Tempo de gel (<i>pot life</i>)	Estabelece o tempo em que a temperatura da matriz praticamente não varia, mantendo sua consistência líquida e permitindo a sua manipulação, é nesse intervalo de tempo que será possível impregnar as fibras e depositá-las adequadamente em moldes.
Pico exotérmico	Após atingido o tempo de gel, a temperatura da massa apresenta uma elevação até ser atingido a temperatura máxima ou temperatura de pico. Devido à cura ser um processo exotérmico, ou seja, ocorrendo grande liberação de energia, podemos chamar também de pico exotérmico.
Tempo de desmoldagem	Não representa o tempo de cura, pois muitas vezes é possível desmoldar a peça e mantê-la sob determinadas condições até que seja estabelecida a cura total. O tempo de endurecimento é o período compreendido entre a gelatinização da matriz e o momento em que ela estiver suficientemente consistente para ser retirada do molde.
Tempo de cura	É o período necessário para que a matriz tenha completado as ligações cruzadas, adquirindo resistência mecânica e química. O tempo de cura pode ser determinado também pela dureza Barcol ou pela determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz.

Fonte: autor da dissertação.

O tempo de gel estabelece um parâmetro importante na fabricação de um compósito, pois é o tempo em que a matriz polimérica apresenta viscosidade baixa e permite que as fibras sejam mais facilmente umectadas. Deve ser avaliado cuidadosamente antes da fabricação de um componente, sob o risco de o processo ter que ser interrompido e ainda causar danos no sistema que contém a matriz polimérica. Por sua vez, o pico exotérmico deve ser também considerado no projeto da peça, pois dependendo da temperatura que a matriz polimérica atingir devido à exotermia, o molde pode ser afetado. Na cura de matriz mostrada na Figura 6, o pico exotérmico foi de 128°C, que pode ser uma temperatura alta para moldes de madeira com revestimento ou termoplástico, e isso implicaria em medidas de segurança para esse ferramental.

Figura 6 - Curva típica de cura de uma resina poliéster/MEK/cobalto a 25°C



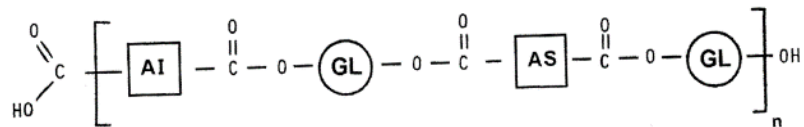
Fonte: REICHERT JUNIOR, 2007.

Normalmente para sistemas que utilizam a resina poliéster os agentes de cura são citados como iniciador de reação/promotor de cura e para sistemas com resina epóxi aparece como endurecedor/acelerador. Os termos na verdade são semelhantes, ou seja, o iniciador de reação é também o endurecedor, apenas que no mercado habitou-se a descrever os agentes de cura como citado. Uma breve abordagem das resinas poliéster e éster vinílica é apresentada nos próximos itens.

4.2.1.1 Resina poliéster

As resinas poliéster são obtidas por meio da reação de condensação com um diálcool e um diácido, como reagentes. Essas resinas são convenientemente classificadas em três tipos gerais: a poliéster saturado, poliéster de ácidos insaturados e poliéster de álcoois insaturados, como componente. Quando há um balanceamento entre os reagentes de ácido e álcool, a reação pode formar longas cadeias moleculares. Na Figura 7, é mostrada a representação da molécula da resina poliéster.

Figura 7 – Molécula da resina poliéster



Fonte: GARY e MUNHOZ, 2019.

Outras configurações de resinas poliéster são aquelas baseadas em ácido insaturado do tipo ácido maleico, ou ácido fumárico. A condensação é feita com anidrido maleico, em elevada temperatura e geralmente em atmosfera de nitrogênio.

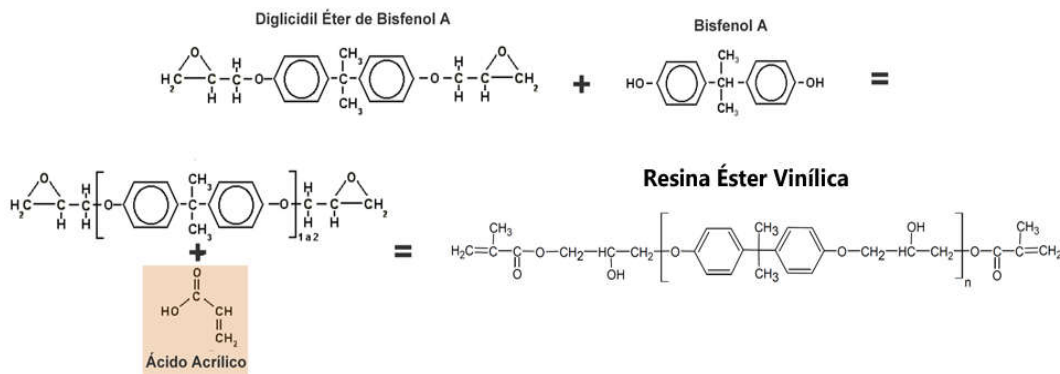
Os poliésteres insaturados derivam da patente de 1933 de Carleton Ellis, com o desenvolvimento comercial de poliésteres para moldagem que começou nos EUA em 1929 utilizando o nome comercial de Glyptal® (KRISHNA e KULKARNI, 2008)

Os poliésteres insaturados são geralmente líquidos viscosos, sendo miscíveis com o estireno, que por sua vez possui duas principais funções: diluir a resina poliéster de modo a reduzir a viscosidade desta e participar da reação de reticulação de tal resina. A falta de estireno pode prejudicar a reticulação, e o excesso de estireno pode fragilizar o termofixo, devido a polimerização do próprio estireno, gerando assim termoplásticos contaminando o termofixo (GARY e MUNHOZ, 2019).

4.2.1.2 Resina éster vinílica

A resina éster vinílica é uma resina termofixa de alto desempenho, produzida a partir da reação de resina epóxi com bisfenol A ((CH₃)₂C(C₆H₄OH)₂), posteriormente reagido com um ácido carboxílico insaturado. Este ácido na maioria dos casos é o acrílico, como mostrado na Figura 8.

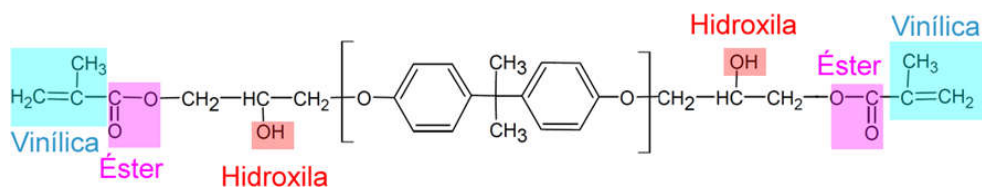
Figura 8 – Síntese da resina éster vinílica



Fonte: adaptado de POLYMER DATABASE, 2015.

Após a obtenção da resina éster vinílica, a mesma é diluída com o monômero de estireno para atingir a viscosidade ideal para processamento. As resinas éster vinílicas são quimicamente mais resistentes que as resinas poliéster, pois os seus pontos reativos de insaturações estão somente nas extremidades da cadeia conforme mostrado na Figura 9, que fecham na cura. No caso de impregnação, como em compósitos, as hidroxilas auxiliam na molhabilidade e a compatibilidade, principalmente com as fibras.

Figura 9 – Estrutura química da resina éster vinílica



Fonte: adaptado de POLYMER DATABASE, 2015.

As resinas éster vinílicas foram introduzidas comercialmente no início dos anos 60 (SALAMONE, 1999), recebendo aplicações estruturais, como por

exemplos, tanques de solvente, tubulações de esgoto e aplicações gerais nas indústrias químicas, como também componentes estruturais para indústria naval.

As duplas ligações da resina estão localizadas nos extremos da cadeia, essas reagem completamente na polimerização, como consequência, oferecendo uma maior resistência química à estrutura. Os grupos de hidroxilas secundárias também têm um efeito benéfico na qualidade dos laminados, esses grupos reagem com os grupos de hidroxilas da superfície das fibras, o que resulta em excelente molhabilidade e adesão aos reforços (DOW BRASIL S.A, 2002).

Existem atualmente no mercado diversas formulações de resinas de éster vinílicas, entre elas a resina de éster vinílica modificada com elastômero. Tal modificação expande a utilização de resinas termofixas nas aplicações de materiais compósitos, além de estender sua aplicabilidade (DOW BRASIL S.A, 2002).

Segundo PHAM e BURCHILL (1994), as resinas comerciais éster vinílicas modificadas são produto de uma reação do elastômero CTBN (copolímero acrilonitrila-butadieno terminado em carboxil) com epóxi seguida por uma reação subsequente utilizando um ácido insaturado, como ácido acrílico ou ácido metacrílico, aumentando a sua flexibilidade, expandindo suas aplicações para a indústria náutica e outros mercados. A utilização do elastômero na modificação da resina epóxi éster vinílica muitas vezes é mantida como sigilo industrial.

4.2.2 Fibras

As fibras constituem uma classe importante de material que proporcionam no compósito a elevada capacidade de resistir aos esforços a que são submetidos em trabalho e podem ser definidas como sendo qualquer estrutura filamentosa, geralmente sob a forma de feixe. Pode ser obtida ou produzida artificialmente por meio de síntese química e são elementos filiformes que apresentam elevado comprimento em relação à dimensão transversal (CARVALHO, 2015).

Existem condições previstas ou estabelecidas em um projeto que preconiza a utilização de materiais compósitos que devem atuar de acordo com as necessidades estabelecidas no projeto, como exemplos de carregamentos

estáticos e dinâmicos. Tais condições podem ser alcançadas considerando as elevadas propriedades mecânicas e elásticas que a fibra oferece, que confere à estrutura elevadas propriedades específicas de resistência e módulo de elasticidade na direção da fibra. A fibra de carbono, de vidro e aramida estão entre as mais utilizadas na fabricação de compósitos estruturais, embora as fibras naturais encontrem aplicações importantes, porém sem requisitos de elevada solicitação mecânica.

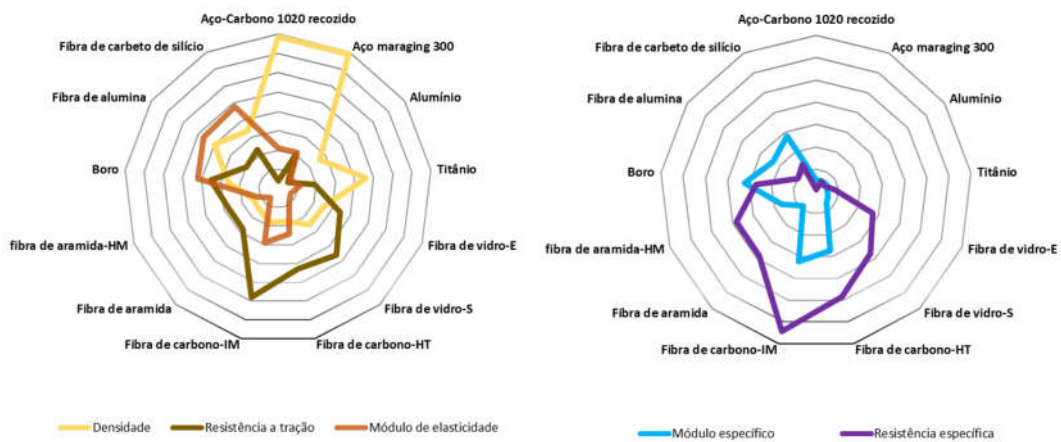
Na Tabela 2, são apresentados os valores da densidade, resistência à tração e resistência específica à tração e módulo de elasticidade e módulo específico de elasticidade das principais fibras utilizadas na fabricação de compósitos poliméricos comparadas aos metais, enquanto nas Figuras 10 e 11, são mostrados em gráficos de radar as relações entre essas propriedades.

Tabela 2 – Valores de resistência à tração, módulo de elasticidade, resistência específica e módulo específico de diferentes materiais

Material	Densidade ($g \times cm^{-3}$)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração específica (MPa.cm ³ /g)	Módulo específico (GPa.cm ³ /g)
Aço-Carbono 1020 recozido	7,86	400	2,10	51	0,27
Aço maraging 300	7,86	2.000	2,10	254	0,27
Alumínio	2,63	600	0,73	228	0,28
Titânio	4,61	1.900	1,15	412	0,25
Fibra de vidro-E	2,54	3.448	0,72	1.357	0,28
Fibra de vidro-S	2,48	4.585	0,85	1.849	0,34
Fibra de carbono-HT	1,77	4.300	2,40	2.429	1,36
Fibra de carbono-IM	1,80	5.800	2,90	3.222	1,61
Fibra de aramida	1,44	2.760	0,62	1.917	0,43
fibra de aramida-HM	1,44	2.760	1,17	1.917	0,81
Boro	2,60	3.500	4,20	1.346	1,62
Fibra de alumina	4,00	2.000	4,70	500	1,18
Fibra de carbetto de silício	3,40	2.300	4,80	676	1,41

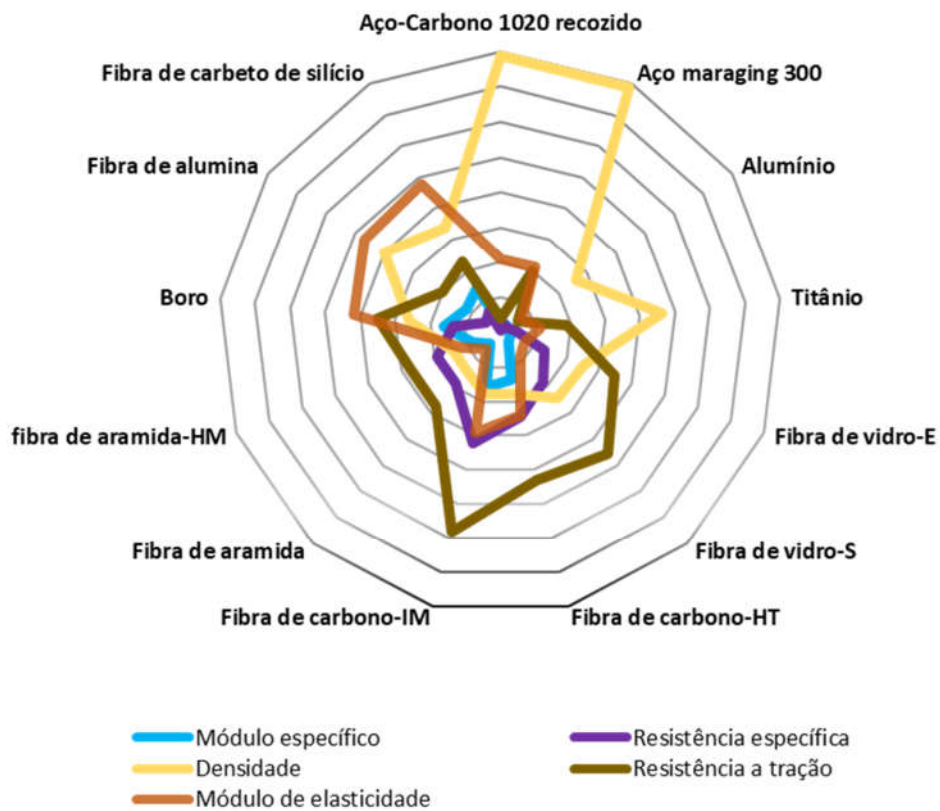
Fonte: adaptado de MARINUCCI, 2011.

Figura 10 - Comparações entre as propriedades de diferentes materiais



Fonte: adaptado de MARINUCCI, 2011.

Figura 11 - Comparações entre as propriedades específicas de diferentes materiais



Fonte: adaptado de MARINUCCI, 2011.

Uma interpretação do gráfico que estabelece as relações com as propriedades específicas mostra o grande atrativo que as fibras para a

fabricação de compósitos apresentam em relação aos outros materiais, especialmente a fibra de carbono. Elas oferecem valores que compensam o custo do material, particularmente para a fibra de carbono, usada para a fabricação de equipamentos móveis que têm que “carregar” o peso da estrutura. Aviões, automóveis, embarcações náuticas e pás de geradores eólicos estão entre os produtos que mais consomem esses tipos de fibras.

4.2.2.1 Fibra de vidro

A fibra de vidro é obtida industrialmente por meio do vidro ainda em estado líquido, submetido ao resfriamento sob alta velocidade, o controle cinético e térmico favorece a obtenção de fios em tamanhos e diâmetros desejados por meio da passagem do líquido por finíssimos e reguláveis orifícios de platina. Começou a ser fabricada e comercializada pela primeira vez em Ohio, Estados Unidos, em meados dos anos 30, quando duas companhias americanas, a Corning Glass Works e Owens-Illinois combinaram seus conhecimentos para desenvolvimento da fibra de vidro.

De acordo com a formulação da fibra de vidro, é possível encontrar diversos tipos no mercado para a fabricação de compósitos, cujas aplicações requerem desde resistência mecânica padrão, dada pela fibra de vidro E (E de *electric*), até as de elevada resistência mecânica, como a que se consegue com a fibra de vidro S (comumente chamada por *S-Glass*), e ainda as fibras resistentes a ambientes ácidos ou alcalinos. Na Tabela 3, são apresentadas as propriedades da fibra de vidro E comparadas às da fibra de vidro S.

Tabela 3 – Comparação de propriedades - fibra de vidro E versus fibra de vidro S

Propriedades	Fibra de vidro E	Fibra de vidro S
Densidade (kg/m ³)	2,54	2,54
E-módulo (GPa)	72	85
Resistência à tração (GPa)	3,45	4,59

Fonte: CORAZZA, 2011.

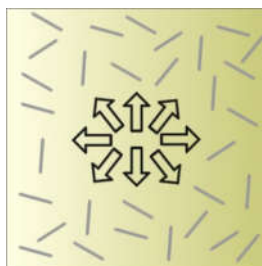
Algumas formulações da fibra de vidro levam o material a oferecer propriedades atrativas para ambientes agressivos, apresentando boa resistência

em ambientes ácidos ou alcalinos, como as fibras ECR (*corrosion-resistant E-glass*) e as fibras AR (*alkali resistant*).

A fibra de vidro ECR é compatível com os sistemas de poliéster, éster de vinil e resina epóxi, sendo muito utilizada pelas indústrias no processo de *filament winding*, apresentando excelente dispersão, uniformidade do vidro e módulo de 82 GPa (BROWN, 2017). A fibra de vidro AR possui adição de óxido de zircônio, que eleva bastante a resistência em ambientes alcalinos, o que contribuiu significativamente para o aumento da utilização de compósitos na indústria da construção civil. As fibras de AR são muito utilizadas na indústria de concreto desde os anos 70 e possuem módulo de 72 GPa (BUDDY RHODES, 2011).

A fibra de vidro na configuração de manta é obtida pelo arranjo aleatório de fibras de vidro cortadas de forma uniforme com cerca de 5 cm de comprimento e agregadas em forma de placas por ligantes. Possuem a vantagem de ser de fácil aplicação, ter excelente molhabilidade e preço mais baixo que nos outros arranjos, como por exemplo, nos tecidos. Entretanto possuem baixa resistência e apresentam limitação para aplicações estruturais. Na Figura 12, é mostrada a distribuição ao acaso das fibras, o que lhe dá uma condição de quase-isotropia.

Figura 12 - Orientação das fibras em uma manta

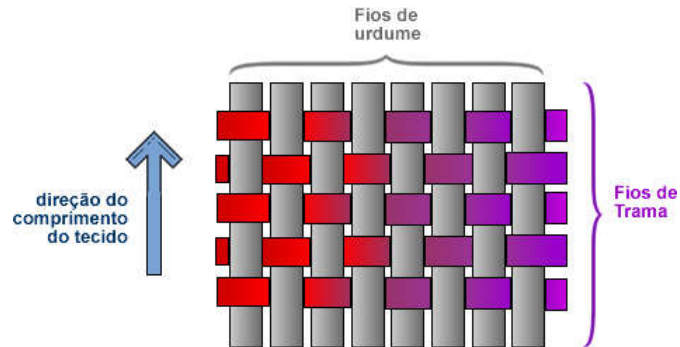


Fonte: autor da dissertação.

A fibra de vidro na configuração de tecido é obtida pela montagem das fibras na direção do comprimento do fio, chamada de urdume, e na direção transversal, denominada de trama, conforme mostrado na Figura 13. Os tecidos possuem maiores resistência e rigidez comparadas a fibra de vidro na configuração de manta, como consequência, seu custo é maior. De acordo com o arranjo entre urdume e trama, há formação de tecidos do tipo tela (*plain weave*),

tipo sarja (*twill weave*) e tipo cetim (*satín weave*), consideradas as configurações fundamentais utilizadas nas tecelagens de tecidos de fibra.

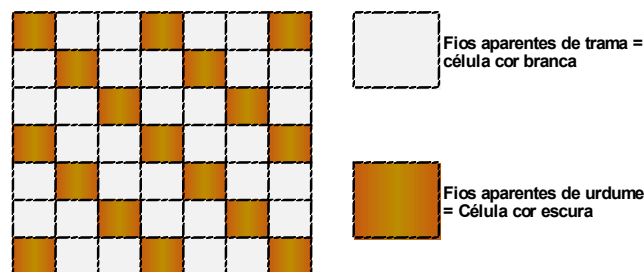
Figura 13 - Configuração de tecido tipo tela



Fonte: autor da dissertação.

Define-se ligamento ou entrelaçamento ao modo pelo qual a trama se entrelaça com o urdume para formar o tecido e todo ligamento apresenta um padrão que o define e também que se repete por toda a extensão do tecido. Utiliza-se a representação de entrelaçamento por meio de tabelas, com células preenchidas e outras não preenchidas conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Representação de entrelaçamento por meio de tabela

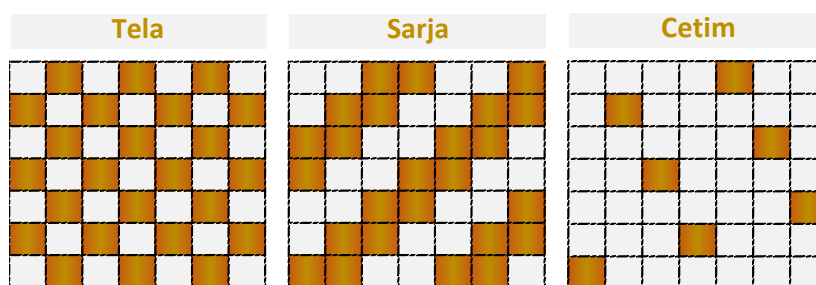


Fonte: autor da dissertação.

O entrelaçamento na configuração de tela é considerado uma armação mais simples, pois necessita-se de um menor número de fios de urdume e de trama para obtenção do padrão. O ligamento de sarja caracteriza-se por apresentar nervuras oblíquas, sendo que essas nervuras podem-se desenvolver da esquerda ou para a direita. O cetim pode ser dividido em duas configurações: regular e irregular. Os cetins regulares possuem armações quadradas, o

deslocamento é sempre constante e em cada fio dentro de uma repetição existe apenas um ponto de ligação, enquanto cetins irregulares não obedecem as mesmas regras. Na Figura 15, é mostrado o entrelaçamento das configurações descritas, sendo que para efeito de compreensão, a cor branca define fibras que estão por baixo e a cor escura para fibras que estão por cima. Assim, na configuração tipo tela tem-se uma fibra por baixo e outra por cima, enquanto no exemplo do cetim mostrado na Figura 15 tem-se quatro fibras por baixo e uma por cima.

Figura 15 - Configurações dos entrelaçamentos fundamentais de tela, sarja e cetim



Fonte: autor da dissertação.

Utilizou-se o entrelaçamento na configuração de tela com gramatura de 330 g.m⁻² para o tecido de fibra de vidro empregado na fabricação dos compósitos do presente estudo.

4.2.3 Processos de fabricação de materiais compósitos

Para a elaboração de um material compósito, a técnica de fabricação utilizada é um fator importante para o projeto, pois a qualidade de um produto empregando-se material compósito é influenciada pelo processo de fabricação. Em indústrias como a naval e a aeroespacial, por exemplo, há a necessidade de se ter na fabricação a menor dispersão possível dos parâmetros de processo, esse objetivo é atingido empregando-se um processo adequado (MARINUCCI, 2011).

Existem dois sistemas para combinações de matriz e reforço, são eles pré-impregnado (*dry system*) e impregnação na fabricação (*wet system*). No sistema *dry system* a matriz é previamente combinada com a fibra, diferentemente do

sistema de *wet system*, aonde a fibra e matriz são combinadas no momento da fabricação da peça.

Necessita-se um cuidado especial com os moldes de compósitos, pois tais possuem um valor de fabricação grande em relação aos outros equipamentos utilizados nos processos de fabricação, e com quaisquer anomalias, como exemplo esquecer de aplicar o agente de desmoldagem, é possível perder tal molde. Agente desmoldante é uma substância química aplicada a uma superfície, tipicamente a de um molde, para evitar que outras substâncias adiram nessa superfície inicial.

Portanto, além de se escolher a fibra, a resina, e os agentes de cura adequados à aplicação que o compósito será submetido, também deve-se selecionar adequadamente o processo pensando na aplicação e desempenho que o produto será submetido. Na Tabela 4, apresentam-se os principais processos de fabricação de materiais compósitos.

Tabela 4 - Principais processos de fabricação de materiais compósitos

Processo		Descrição
Molde aberto	Hand lay-up	O assentamento das fibras e remoção das bolhas de ar é feito com pincel ou roletes. São aplicadas várias camadas de reforço e resina até que seja atingida a espessura necessária.
	Spray lay-up	A resina líquida e o agente de cura são combinados a fibra picada na extremidade da pistola e direcionada na superfície de um molde.
	Filament winding	Esse processo envolve filamentos de enrolamento sob tensão sobre um mandril rotativo, ou seja é produzido por revolução.
Processo molde fechado	RTM (resin transfer molding)	Tem como princípio básico a injeção sob pressão da resina pré-acelerada e do iniciador de cura numa cavidade onde o material de reforço está devidamente posicionado. O espaço para colocação do reforço é delimitado por um par de moldes tipo macho-fêmea.
	RTM – light	O processo tem alguma semelhança com o RTM, porém utiliza vácuo para fechamento dos moldes e a injeção da matriz é feita empregando-se baixas pressões e a temperatura ambiente, o que requer moldes mais simples e baratos que os do processo RTM. Isso permite fabricar moldes de material compósito que aliam resistência e baixo peso e oferecem grande versatilidade no projeto.
	Infusão	O processo de infusão a vácuo, conhecido do inglês como <i>VIP-vacuum infusion process</i> , é uma técnica que pode ser considerada como sendo de moldagem fechada, embora não tenha um par de moldes como nos processos vistos anteriormente. Isto porque utiliza apenas o molde que dará a forma geométrica à peça e um saco de vácuo. Sobre a manta é colocado um filme plástico que deve ser devidamente selado por um adesivo que envolve toda a parte periférica do molde, formando o que se denomina de saco de vácuo. A impregnação da manta é feita pela sucção da matriz devido ao vácuo que criado sob o filme.
Prensagem	BMC	São processos que se caracterizam pelo uso de prensas com moldes aquecidos e que apresentam alguma semelhança com o processo de estampagem de chapas metálicas.
	SMC	A massa polimérica é constituída por fibra de vidro picada, resina poliéster, iniciador de cura, pigmento, aditivo termoplástico, agente desmoldante, espessante, inibidores e cargas, podendo ainda ter absorvedores de ultra violeta e retardantes de chama. Para fabricação de peças, uma determinada quantidade de massa previamente estabelecida, é pesada e colocada no centro do molde, com o posterior fechamento da prensa. O material é produzido na forma de rolos ou bobinas pela deposição uniforme de fibra picada sobre uma massa polimérica que é envelopada em ambos os lados por filmes de polietileno. O conjunto é comprimido por rolos de compactação no final da linha de produção.
	Pultrusão	O processo consiste na impregnação de um conjunto de fios (<i>rovings</i>) por uma matriz polimérica como epóxi ou éster vinílico, por exemplo, e um sistema de roletes que guiam os fios de modo a dar a esse conjunto uma preforma do perfil a ser fabricado. A consolidação da matriz polimérica e formação final da geometria do perfil se dá num molde aquecido que tem uma ferramenta com a exata geometria desejada para o produto. Os perfis são continuamente puxados por um tracionador, característica dos processos de pultrusão.
	Autoclave	A cura do material é feita em autoclave com controle de temperatura e pressão rígidos.

Fonte: autor da dissertação.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Propõe-se a fabricação de placas do compósito de fibra de vidro e matriz polimérica de resina poliéster com impermeabilizante MASTERPOX CR500 e éster vinílica modificada com material elastomérico e comparar o comportamento mecânico, térmico e óptico com e sem ataque químico e ensaiados à temperatura ambiente, imersos em ácido durante 150 dias à 71°C.

5.1 Materiais

5.1.1 Resinas

As resinas utilizadas para a fabricação dos corpos de prova foram a éster vinílica Derakane™ 8084 e a resina poliéster insaturada. Na Tabela 5, apresenta-se algumas propriedades típicas da resina Derakane™ 8084 curada por 24 horas a 25°C e 2 horas a 100°C (ASHLAND, 2016) e da resina poliéster curada à 25°C por 24 horas e pós cura de 2 horas à 80°C.

O pico exotérmico na cura da resina éster vinílica nas proporções indicadas pelo fabricante é de aproximadamente 80°C após 3 horas e 30 minutos em temperatura ambiente, o tempo necessário para que o pico exotérmico seja atingido e possa ser considerado como o tempo de gel estimado. Sendo necessária a pós-cura, o procedimento é manter o compósito por 24 horas em temperatura ambiente, seguido de 2 horas adicionais a 99°C. O pico exotérmico da resina poliéster é de aproximadamente 180°C após 30 minutos em temperatura ambiente.

Tabela 5 – Propriedades da resina éster vinílica Derakane™ 8084 e da resina poliéster Isoftálica

	Éster vinílica	Poliéster
Propriedades	Valores	
Resistência à tração (MPa)	75	70
Módulo de tração (GPa)	2,9	3,5
Deformação na ruptura (%)	8,0	3,8
Resistência à flexão (MPa)	130	193
Módulo de flexão (GPa)	2,2	6,4
Formulação	1,5 pcr MEKP 0,3 pcr CoNap6% 0,05 pcr DMA	1,0 pcr MEKP 0,3 pcr CoNap6%

MEKP: Peróxido de metiletil cetona. **CoNap6%:** Octoato de cobalto 6%. **DMA:** Dimetil-anilina

Fonte: adaptado de ASHLAND, 2016; NOVAPOL, 2018.

Para o processo de cura da resina éster vinílica foi utilizado o iniciador metiletil cetona (MEKP), cortesia da empresa Redelease, que apresenta o nome comercial de Butanox® LPT-IN. Não possui fórmula quimicamente definida, sendo conhecido comercialmente como uma mistura de vários peróxidos e hidroperóxidos. Possui a densidade de 1,017 g.cm⁻³ e viscosidade de 32,4 mPa.s, ambos na temperatura de 20°C.

O iniciador Butanox® fornece, em comparação com outros peróxidos cetona, um tempo de gel significativamente maior, sendo, portanto, desejável para aplicações em que um longo tempo de gel ou tempo de produção é requerido.

Para peróxidos cetona, como Butanox®, um acelerador de cobalto é indicado para aumentar a velocidade de formação do radical de maneira controlável. Deste modo, será utilizado cobalto em éster alifático, também denominado octoato de cobalto a 6%.

As proporções dos agentes de cura na formulação da matriz polimérica éster vinílica preparada em pcr (partes por cem de resina) foram determinadas baseadas nas orientações do fabricante para obter-se *gel time* de 60 ± 10 minutos em 1,5% em massa do iniciador Butanox®, 0,3% em massa do

acelerador octoato de cobalto e 0,05% em massa do acelerador de dimetil-anilina ou 100:1,5:0,3:0,05. Para o processo de cura da resina poliéster preparada em pcr (partes por cem de resina) utilizou-se 1,0 g em massa do iniciador Butanox® e 0,3% do acelerador octoato de cobalto em 100 g de resina, ou 100:1:0,3.

5.1.2 Fibra de vidro

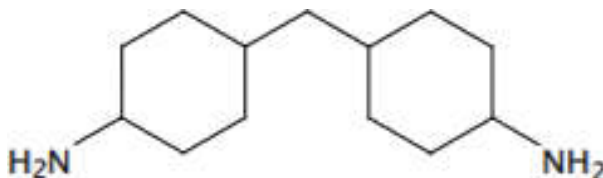
Para o elemento de reforço do compósito utilizou-se na fabricação dos corpos de prova a fibra de vidro-E na configuração de tecido, ligamento tipo tela e gramatura de 330 gm^{-2} .

5.1.3 Impermeabilizante

Para a impermeabilização dos corpos de prova de resina poliéster reforçado com fibra de vidro, utilizou-se o revestimento à base de resina epóxi bisfenol-F, oriunda da empresa Masterpol, com o nome comercial de MASTERPOX CR500.

O impermeabilizante é composto por dois componentes: resina epóxi e amina cicloalifática, responsável pela cura do impermeabilizante (MASTERPOL, 2019). As aminas cicloalifáticas, diferentemente das alifáticas, possuem anéis cíclicos, como mostrado na Figura 16. Comparada às aminas alifáticas, o agente de cura de aminas cicloalifáticas apresentam menor volatilidade, maior estabilidade a luz, menor reatividade, menor toxicidade e melhor retenção de cores. Em estado puro encontra-se grande dificuldade de cura a temperatura ambiente, devido a sua baixa reatividade.

Figura 16 - Aminas cicloalifática



Fonte: adaptado de POLYMER DATABASE, 2015.

Para o processo de impermeabilização utilizou-se 360 g do componente A (resina epóxi) e 154 g do componente B (amina cicloalifática), resultando em

uma mistura de 70/30%, respectivamente, em relação as unidades de massa dos componentes, conforme orientação do *data sheet* do fabricante.

Na Tabela 6, apresentam-se algumas propriedades típicas do impermeabilizante MASTERPOX CR500 pós tempo de cura.

Tabela 6 - Propriedades do impermeabilizante Masterpox CR500

Propriedades	Valores
Temperatura máxima de exposição contínua (°C)	80
Temperatura máxima de exposição única (°C)	95
Densidade a 25 °C (g/cm ³)	1,35
Dureza (Shore D)	80
Alongamento na ruptura (%)	3
Viscosidade da mistura a 25 °C (cps)	1750

Fonte: adaptado de MASTERPOL, 2019. (25°C)

5.1.4 Solução ácida

Utilizou-se uma solução tampão de pH 3 para o ensaio de resistência química da matriz polimérica e dos compósitos. As soluções tamponadas são soluções que resistem às modificações de pH quando a elas são adicionadas pequenas quantidades de ácido forte ou de uma base forte. As variações de pH ocorridas nas soluções tamponadas são insignificantes quando comparadas às variações nas soluções não tamponadas, por consequência estas soluções são utilizadas para manter constante o pH e preparar as soluções de pH definido.

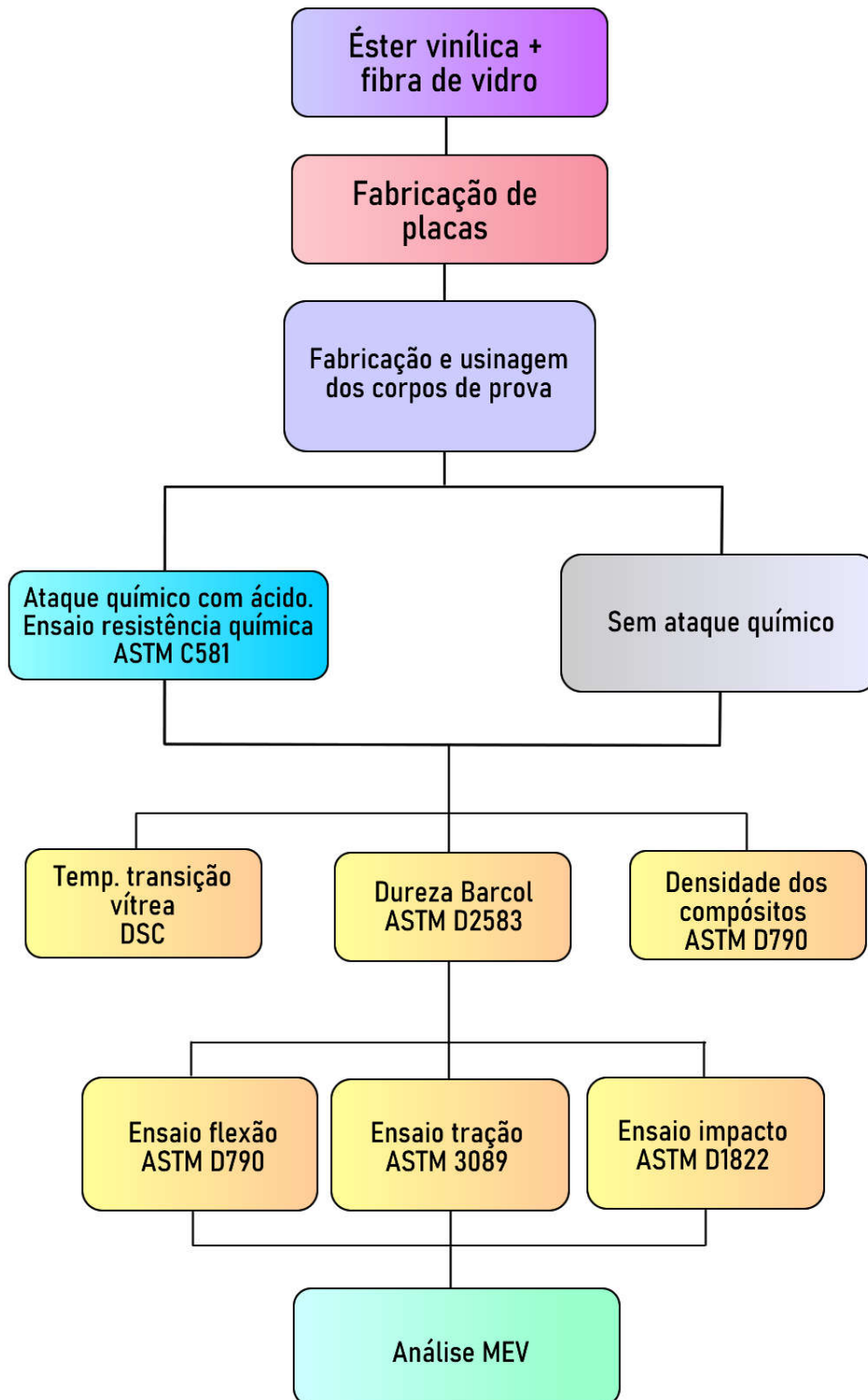
A composição da solução tampão utilizada foi uma mistura de ácido acético, CH₃COOH, e acetato de sódio, CH₃COONa. O acetato de sódio é um sal, portanto, se dissocia em água, gerando íons de sódio e íons de acetato, que é a base conjugado do ácido acético.

5.2 Métodos

De acordo com os fluxogramas mostrados nas Figuras 17 e 18, respectivamente GFRPO e GFREV; as tarefas envolvem a fabricação das placas de compósitos e contemplam ainda a usinagem para fabricação de corpos de prova, ataque químico, ensaios mecânicos, térmicos e ópticos. A análise físico-química e análise da fratura completam o trabalho planejado.

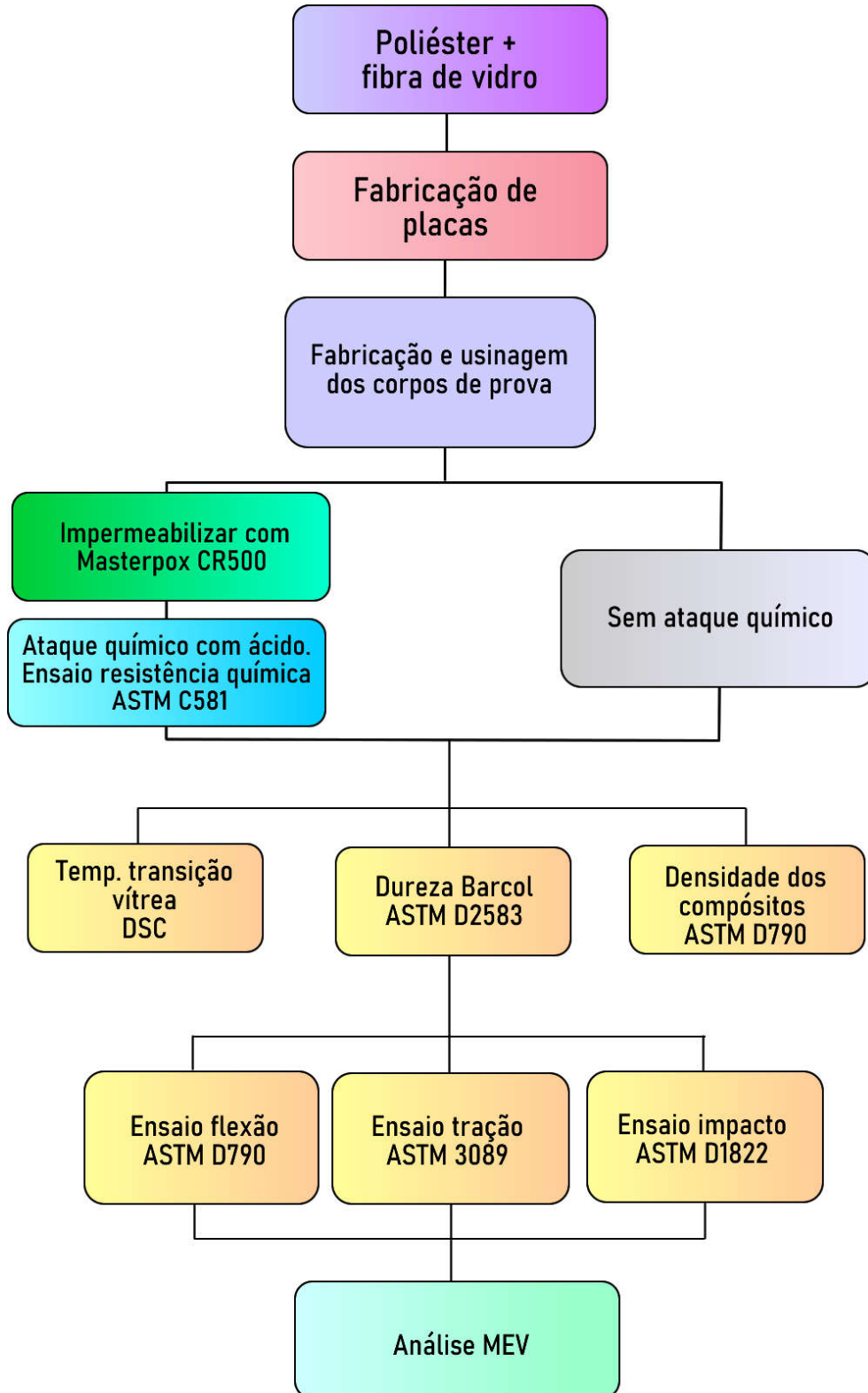
Comparando as Figuras 17 e 18, o leitor notará que a única diferença entre esses fluxogramas se refere à impermeabilização dos corpos de prova do compósito com resina poliéster. Por isso, as metodologias para o compósito de resina éster vinílica e fibra de vidro não foram descritas.

Figura 17 - Fluxograma mostrando as atividades do compósito de resina éster vinílica e fibra de vidro



Fonte: autor da dissertação.

Figura 18 – Fluxograma mostrando as atividades do compósito de resina poliéster e fibra de vidro



Fonte: autor da dissertação.

5.2.1 Fabricação de placas de compósitos

A fabricação das placas de compósitos foi feita por meio de laminação por contato, mais conhecido como laminação manual, ou ainda *hand lay-up*, sendo o processo de fabricação mais utilizado em todo o mundo e domina ainda várias áreas da indústria (MARINUCCI, 2011). Após o processo de cura, as placas de compósitos foram usinadas na empresa Afinko Polímeros.

O processo consiste na umectação manual da fibra pela matriz polimérica utilizando trinchas ou rolos de pintura. Na Figura 19, são mostradas as etapas do processo de *hand lay-up*.

Figura 19 – Etapas do processo de *hand lay-up*



Fonte: adaptado de SULPLAST.

As placas de compósito, com fração de massa de 50%, seguiram a orientação da norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM C581–94), com as dimensões de 660 mm de comprimento e 838 mm de largura. As demais placas seguirão dimensões que atendam as normas dos ensaios de tração, flexão e impacto. As espessuras dos corpos de prova, em média, apresentam um valor superior a sugerida pelas normas ASTM em 0,3 mm, justifica-se a diferença pela quantidade de camadas de fibra de vidro, que apresentam gramatura de 330 gm^{-2} e espessura de aproximadamente 0,35 mm, utilizadas na fabricação dos compósitos: 8 para ensaios de flexão e impacto e 5 para ensaios de tração.

Na Figura 20, é mostrado um dos moldes de vidro utilizados para a fabricação das placas de material compósito e resina. Os moldes possuem

dimensões de 18 mm x 15 mm e 30 mm x 15 mm. Foi inserida uma borracha de vedação no contorno do molde com espessura de acordo com cada corpo de prova produzido.

Figura 20 - Molde de vidro utilizado na produção das placas de compósito



Fonte: autor da dissertação.

Nas Tabelas 7 e 8, são apresentadas as quantidades, frações de fibra em massa e quantidade de corpos de prova oriundos de cada placa de GFREV e GFRPO.

Tabela 7 - Placas de GFREV

Placas: Fibra de vidro / Ester vinílica			
GFREV	Espessura (mm)	Frações de fibra em massa (%)	Corpos de prova necessários
1 placa - Tração	2,50 ± 0,10	50	15
1 placa - Impacto	3,20 ± 0,03	50	15
1 placa - Flexão	3,20 ± 0,10	50	15
1 placa - Resistência química	3,20 ± 0,10	50	15

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 8 - Placas de GRFPO

Placas: Fibra de vidro / Poliéster			
GFRPO	Espessura (mm)	Frações de fibra em massa (%)	Corpos de prova necessários
1 placa - Tração	2,50 ± 0,10	50	15
1 placa - Impacto	3,20 ± 0,03	50	15
1 placa - Flexão	3,20 ± 0,10	50	15
1 placa - Resistência química	3,20 ± 0,10	50	15

Fonte: autor da dissertação.

5.2.2 Usinagem dos corpos de prova

Na Figura 21, são mostrados os equipamentos utilizados na usinagem dos corpos de prova. Utilizou-se uma serra Macrotop, modelo SFM-750; uma fresadora Manrod modelo ZX-40HC/PC (MR-205-B) e uma máscara para usinagem, mostrados respectivamente nas Figuras 21a, 21b e 21c.

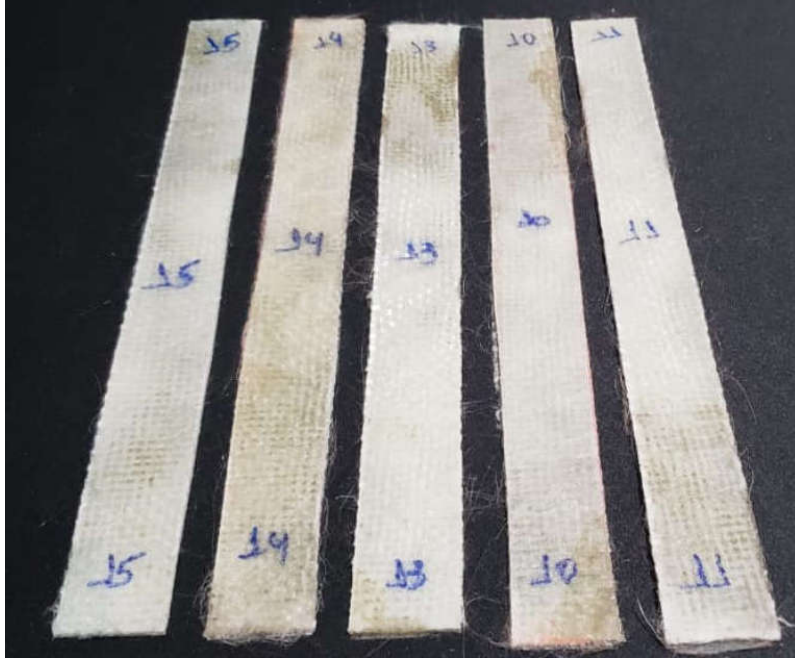
Figura 21 - Serra (a), fresadora (b) e máscara (c) utilizadas na usinagem dos corpos de prova



Fonte: autor da dissertação.

Nas Figuras 22, 23, 24 e 25 são mostrados os corpos de prova do compósito GFRPO, respectivamente para ensaios de tração, impacto e flexão. É possível identificar as diferentes geometrias dos corpos de prova para cada um dos ensaios.

Figura 22 - Corpos de prova do compósito GFRPO para o ensaio de tração



Fonte: autor da dissertação.

Figura 23 - Corpos de prova do compósito GFRPO para o ensaio de impacto



Fonte: autor da dissertação.

Figura 24 - Corpos de prova do compósito GRFPO para o ensaio de flexão



Fonte: autor da dissertação.

Figura 25 - Corpos de prova do compósito GRFPO para ensaios térmicos



Fonte: autor da dissertação.

Devido à elevada quantidade de corpos de prova com a proposta de diferentes ensaios e processo de impermeabilização, houve a necessidade da elaboração de uma planilha para melhor organização das aplicações e identificações dos corpos de prova.

Na Tabela 9, apresentam-se o código, descrição, objetivo, ataque químico e impermeabilização dos corpos de prova da matriz polimérica de resina poliéster (NPL) e resina éster vinílica (NEV). Nas Tabelas 10 e 11, apresentam-se respectivamente as mesmas informações para os compósitos de GFRPO e de GFREV. A indicação de “reserva” na quarta coluna, expressa a denominação utilizada para a eventual substituição de corpos de prova que não fossem aprovados por inspeção visual.

O código do corpo de prova é o acrônimo das palavras *neat resin* (N), poliéster (PL) e éster vinílica (EV), associadas ao tipo de ensaio a que estão

submetidos e o respectivo número dos corpos de prova. Por exemplo: NPL/T-1 indica *neat resin* de poliéster, tração e corpo de prova número 1.

Tabela 9 - Identificação e aplicação dos corpos de prova de matriz polimérica

CP Cod	Descrição	Ensaio Objetivo	Sofreu Ataque Químico?	Aplicado Impermeabilizante?
NPL/T - 1	CP Tração "gravatinha"	Temperatura de transição vítrea / DSC	Sim	Sim
NPL/T - 2	CP Tração "gravatinha"	Dureza Barcol / D2583	Sim	Sim
NPL/T - 3 ao NPL/T-7	CP Tração "gravatinha"	Tração	Sim	Sim
NPL/T - 8	CP Tração "gravatinha"	Temperatura de transição vítrea / DSC	Não	Não
NPL/T - 9	CP Tração "gravatinha"	Dureza Barcol / D2583	Não	Não
NPL/T-10 ao NPL/T-14	CP Tração "gravatinha"	Tração	Não	Não
NPL/T - 15	CP Tração "gravatinha"	-	Reserva	Não
NEV/T - 1	CP Tração "gravatinha"	Temperatura de transição vítrea / DSC	Sim	Sim
NEV/T - 2	CP Tração "gravatinha"	Dureza Barcol / D2583	Sim	Sim
NEV/T - 3 ao NEV/T-7	CP Tração "gravatinha"	Tração	Sim	Sim
NEV/T - 8	CP Tração "gravatinha"	Temperatura de transição vítrea / DSC	Não	Não
NEV/T - 9	CP Tração "gravatinha"	Dureza Barcol / D2583	Não	Não
NEV/T-10 ao NEV/T-14	CP Tração "gravatinha"	Tração	Não	Não
NEV/T - 15	CP Tração "gravatinha"	-	Reserva	Não

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 10 - Identificação e aplicação dos corpos de prova de compósito poliéster e fibra de vidro

CP Cod	Descrição	Ensaio Objetivo	Sofreu Ataque Químico?	Aplicado Impermeabilizante?
PL/ILSS-1 ao PL/ILSS-3	ILSS	ILSS / D2344	Sim	Sim
PL/ILSS-4 ao PL/ILSS-6	ILSS	ILSS / D2344	Não	Não
PL - 1	Mini Placa	Temperatura de transição vítrea / DSC	Sim	Sim
PL - 2	Mini Placa	Dureza Barcol / D2583	Sim	Sim
PL - 3 ao PL - 5	Mini Placa	Ignation Loss / D2584-94	Sim	Sim
PL - 6	Mini Placa	Densidade dos Compósitos	Sim	Sim
PL - 7	Mini Placa	Temperatura de transição vítrea / DSC	Não	Não
PL - 8	Mini Placa	Dureza Barcol / D2583	Não	Não
PL - 9 ao PL - 11	Mini Placa	Ignation Loss / D2584-94	Não	Não
PL - 12	Mini Placa	Densidade dos Compósitos	Não	Não
PL - 13 ao PL - 15	Mini Placa	-	Reserva	Não
PL/T-1 ao PL/T-6	Tração Compósitos	Ensaio de Tração / D3089	Sim	Sim
PL/T-7 ao PL/T-12	Tração Compósitos	Ensaio de Tração / D3089	Não	Não
PL/T-13 ao PL/T-15	Tração Compósitos	-	Reserva	Não
PL/F-1 ao PL/F-6	Flexão	Ensaio de Flexão / D790	Sim	Sim
PL/F-7 ao PL/F-12	Flexão	Ensaio de Flexão / D790	Não	Não
PL/F-13 ao PL/F-15	Flexão	-	Reserva	Não
PL/I-1 ao PL/I-6	Impacto	Ensaio de Impacto / D1822	Sim	Sim
PL/I-7 ao PL/I-12	Impacto	Ensaio de Impacto / D1822	Não	Não
PL/I-13 ao PL/I-15	Impacto	-	Reserva	Não

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 11 - Identificação e aplicação dos corpos de prova de compósito éster vinílico e fibra de vidro

CP Cod	Descrição	Ensaio Objetivo	Sofreu Ataque Químico?
EV/ILSS-1 ao EV/ILSS-3	ILSS	ILSS / D2344	<i>Sim</i>
EV/ILSS-4 ao EV/ILSS-6	ILSS	ILSS / D2344	<i>Não</i>
EV - 1	Mini Placa	Temperatura de transição vítrea / DSC	<i>Sim</i>
EV - 2	Mini Placa	Dureza Barcol / D2583	<i>Sim</i>
EV - 3 ao EV - 5	Mini Placa	Ignation Loss / D2584-94	<i>Sim</i>
EV - 6	Mini Placa	Densidade dos Compósitos	<i>Sim</i>
EV - 7	Mini Placa	Temperatura de transição vítrea / DSC	<i>Não</i>
EV - 8	Mini Placa	Dureza Barcol / D2583	<i>Não</i>
EV - 9 ao EV - 11	Mini Placa	Ignation Loss / D2584-94	<i>Não</i>
EV - 12	Mini Placa	Densidade dos Compósitos	<i>Não</i>
EV - 13 ao EV - 15	Mini Placa	-	<i>Reserva</i>
EV/T-1 ao EV/T-6	Tração Compósitos	Ensaio de Tração / D3089	<i>Sim</i>
EV/T-7 ao EV/T-12	Tração Compósitos	Ensaio de Tração / D3089	<i>Não</i>
EV/T-13 ao EV/T-15	Tração Compósitos	-	<i>Reserva</i>
EV/F-1 ao EV/F-6	Flexão	Ensaio de Flexão / D790	<i>Sim</i>
EV/F-7 ao EV/F-12	Flexão	Ensaio de Flexão / D790	<i>Não</i>
EV/F-13 ao EV/F-15	Flexão	-	<i>Reserva</i>
EV/I-1 ao EV/I-6	Impacto	Ensaio de Impacto / D1822	<i>Sim</i>
EV/I-7 ao EV/I-12	Impacto	Ensaio de Impacto / D1822	<i>Não</i>
EV/I-13 ao EV/I-15	Impacto	-	<i>Reserva</i>

Fonte: autor da dissertação.

5.2.3 Impermeabilização dos corpos de prova

O processo de impermeabilização dos corpos de prova teve uma sequência envolvendo três etapas, mostrada na Figura 26. Preparou-se a amostra, seguido pela aplicação de três demãos do impermeabilizante e remoção dos excessos para manter as geometrias definidas pelas normas.

Figura 26 – Etapas de impermeabilização dos corpos de prova



Fonte: autor da dissertação.

Para que o impermeabilizante aderisse aos corpos de prova, foi necessário limpá-los a seco para remoção de gordura e impurezas devido ao manuseio. Essa conduta foi para evitar a presença de umidade de algum agente de limpeza, uma vez que a resina deve ser aplicada sobre a superfície seca do corpo de prova, pois a umidade pode interferir na aderência do impermeabilizante ao compósito. Após limpeza, os corpos de prova foram organizados e separados para receberem a aplicação do impermeabilizante.

Como o tempo útil para manuseio (*pot life*) do sistema formulado para a impregnação dos corpos de prova é de apenas 30 minutos a 25°C, foi necessário preparar quantidades menores do que aquelas indicadas na embalagem padrão. A proporção de resina e endurecedor foi de 70/30. A aplicação do impermeabilizante nos corpos de prova foi feita manualmente utilizando um pincel, como mostrado na Figura 27, e utilizou-se equipamentos de proteção individual, conforme indicados pelo fabricante.

Figura 27 - Aplicação do impermeabilizante com pincel



Fonte: autor da dissertação.

Foram aplicadas três demãos do impermeabilizante com intervalos de 15 horas, sendo que a pegajosidade superficial do produto desaparecia após 5 horas, que foi o tempo de cada demão. Utilizou-se um escareador para remoção dos excessos de impermeabilizante ao redor dos corpos de prova. Na Figura 28, é mostrado parte dos corpos de prova que receberam a primeira demão de impermeabilizante

Figura 28 – Corpos de prova após receber a primeira demão de impermeabilizante



Fonte: autor da dissertação.

Utilizou-se um escareador para remoção dos excessos de impermeabilizante ao redor do corpo de prova. Na Figura 29, é mostrado a comparação de um corpo de prova com e sem os excessos de impermeabilizante.

Figura 29 - Comparação de corpos de prova com e sem rebarba



Fonte: autor da dissertação.

5.2.4 Ensaio mecânicos

Para avaliar o desempenho dos corpos de prova submetidos ao ataque químico comparados com aqueles avaliados como fabricados, foram feitos ensaios de tração, flexão, impacto e dureza Barcol. O objetivo dos ensaios foi determinar as propriedades relativas correspondentes a cada tipo de ensaio e particularmente em relação ao compósito fabricado com resina poliéster para determinar se o revestimento efetivamente provocou efeitos positivos de proteção contra o ataque químico.

As geometrias e dimensões dos corpos de prova para os ensaios mecânicos da matriz polimérica (*neat resin*) e do compósito seguiram orientação das normas da ASTM.

Na Tabela 12, são apresentadas as quantidades de corpos de prova fabricados para cada ensaio e a distribuição para cada um deles.

Tabela 12 - Quantidade dos corpos de prova fabricados para ensaios mecânicos

Controle de corpos de prova					
Código	Descrição	Quantidade total de cp's necessários	Ensaio de tração (ASTM D3039)	Ensaio de flexão (ASTM D790)	Ensaio de impacto (ASTM D790)
EV	Éster vinílica + Fibra de vidro	45	15	15	15
PL	Poliéster + Fibra de vidro	45	15	15	15
Total		90			

Fonte: autor da dissertação.

5.2.4.1 Tração

O ensaio de tração consiste na aplicação de uma força de tração axial num corpo de prova padronizado, promovendo a deformação do material na direção do esforço, que tende a alongá-lo até fraturar. Os ensaios de tração seguiram a orientação das normas AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM D638) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM D3039), para os corpos de prova de matriz polimérica e compósitos respectivamente.

Quando comparadas, observa-se diferenças entre os ensaios de tração de diferentes materiais, como exemplo a velocidade do ensaio, para corpos de prova de matriz polimérica a norma sugere a velocidade de 5 mm/min, enquanto que para materiais compósitos a velocidade constante de 2 mm/min.

5.2.4.1.1 Tração em corpos de prova da matriz polimérica

A geometria utilizada para fabricação dos corpos de prova de matriz polimérica seguiram as recomendações da norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM D638), mostrada na Figura 30.

Durante a fabricação dos corpos de prova é necessário o cuidado para não gerar bolhas. As bolhas e seus vazios resultantes estão entre os fatores que

podem ocorrer durante a fabricação de materiais poliméricos e compósitos, que por consequência, levam-se a uma diminuição significativa nas propriedades mecânicas do material (HASHEMI e MOUSAVI, 2016).

Figura 30 - Geometria dos corpos de prova de tração da matriz polimérica (*neat resin*) - ASTM D638

Geometria dos corpos de prova		
Descrição	Norma	Geometria
Neat resin	ASTM D 638	

Fonte: autor da dissertação.

5.2.4.1.2 Tração em corpos de prova de compósitos

A geometria utilizada para fabricação dos corpos-de-prova de compósito seguiu as recomendações da norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM D3039), mostrada na Figura 31.

Figura 31 - Geometria dos corpos de prova de tração do compósito - ASTM D3039

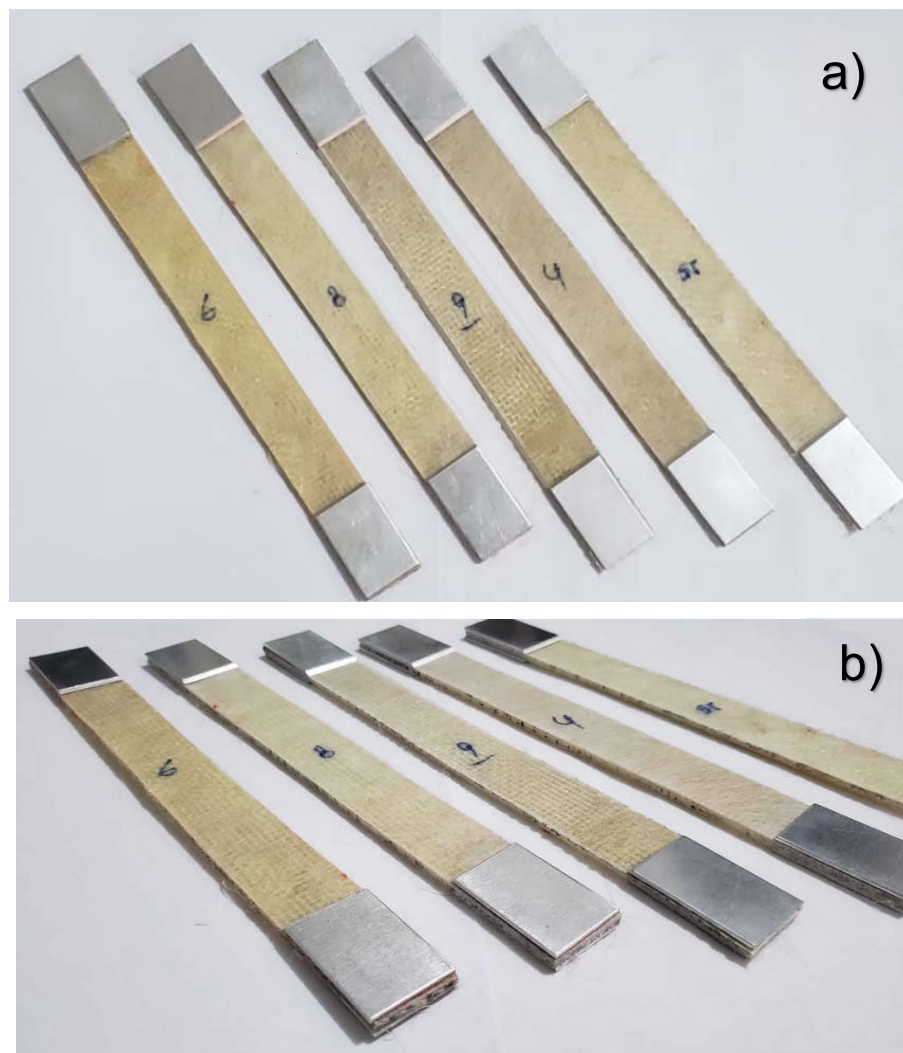
Geometria dos corpos de prova		
Descrição	Norma	Geometria
Tração	ASTM D 3039	

Fonte: autor da dissertação.

A exigência na utilização de *tabs* (pequenos guias colados nas extremidades do corpo de prova) dependerá da orientação da fibra de reforço

segundo a norma, porém o uso é recomendado para prevenção de falha prematura no ensaio devido a uma falta de atrito entre a garra e o corpo de prova. A norma informa que os corpos de prova de compósitos cuja fibra esteja randômica e descontínua, como exemplo, manta de fibra de vidro, não necessitam-se utilizar *tabs*, porém se a fibra estiver em uma orientação 0° ou 90° necessitam-se utilizar *tabs*. Na Figura 32, são mostrados os corpos de prova de tração do compósito de resina éster vinílica e fibra de vidro com os *tabs*.

Figura 32 - Corpos de prova de tração do GFREV com tabs: a) vista geral, b) destaque dos *tabs*



Fonte: autor da dissertação.

Para o ensaio de tração, também é possível a determinação do coeficiente de Poisson, que é a razão entre a alteração no comprimento sofrida por um corpo

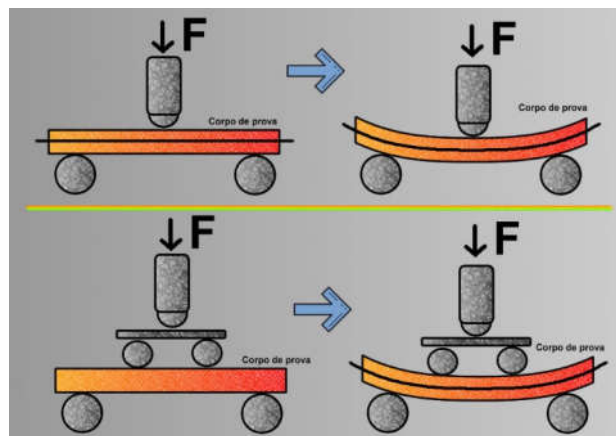
de prova e a contração na largura do mesmo quando submetido à uma deformação, ou seja, é a fração de expansão dividida pela fração de contração. Os valores do coeficiente de Poisson são necessários para os projetos de engenharia, pois contribuirá para a seleção de materiais para os projetos estruturais.

5.2.4.2 Flexão

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga no ponto central com o corpo de prova posicionado sobre dois apoios. Durante o ensaio são monitoradas as cargas aplicadas e a deflexão da barra sobre o corpo de prova, como mostrado na Figura 33.

A norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM D790) estabelece que os corpos de prova que não falham utilizando o método de três pontos podem ser ensaiados empregando-se o método de quatro pontos e a resistência à flexão não pode ser determinada para os corpos de prova que não falham na superfície externa para deformações de até 5% do limite para esse método.

Figura 33 – Corpo de prova posicionado no ensaio de flexão



Fonte: autor da dissertação.

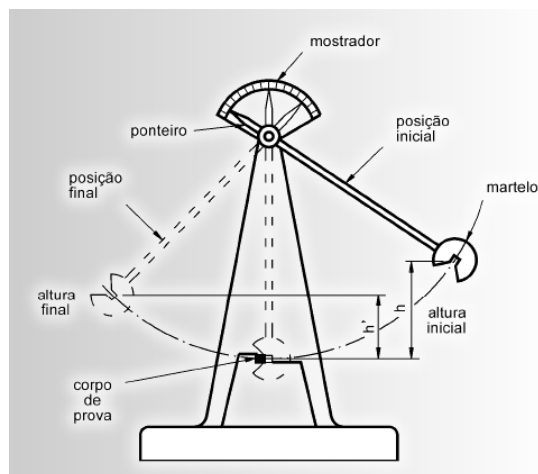
É recomendada uma relação entre a distância dos apoios e a espessura (*span-to-depth ratio*) de 16:1, quando a relação entre a resistência à tração com as fibras orientadas na direção paralela aos apoios e a resistência ao

cisalhamento no plano for igual ou menor que 8; podendo ser necessária uma relação de 32:1 (ASTM D790). Para os ensaios que necessitam de determinação do módulo de flexão tangente com o objetivo de reduzir efeitos causados pelo cisalhamento, é sugerida uma relação de 60:1 (MARINUCCI, 2011).

5.2.4.3 Impacto

O objetivo do ensaio de impacto Izod é medir a susceptibilidade relativa de um corpo de prova à solicitação ao impacto por meio de uma máquina de ensaio pendular, como mostrada na Figura 34. Os resultados são expressos em termos de energia cinética por unidade de espessura; no sistema internacional, Joules por metro ($J.m^{-1}$), a energia requerida para fraturar um corpo de prova padrão é na realidade a energia para deformá-lo, iniciar seu processo de fratura, propagá-lo ao longo da seção transversal do corpo de prova e arremessar partes do corpo de prova após a fratura (MUNIZ, 2020).

Figura 34 - Máquina de ensaio pendular



Fonte: autor da dissertação.

As dimensões do corpo de prova seguiram as recomendações da norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM D1822) e são mostradas na Figura 35.

Figura 35 - Geometria dos corpos de prova de impacto IZOD - ASTM D1822

Geometria dos corpos de prova		
Descrição	Norma	Geometria
Impacto	ASTM D256	

Fonte: autor da dissertação.

5.2.4.4 Dureza Barcol

O instrumento utilizado para a medida de dureza Barcol dos compósitos fabricados foi um Barber Colman modelo GYZJ 934-1 que é indicado para avaliar a dureza de alumínio e ligas de alumínio, borracha, couro, plásticos e materiais compósitos.

A dureza Barcol é obtida por uma ponta de penetração de aço que terá maior ou menor resistência à penetração em função da dureza do material. No caso de resinas, os valores variam em função do tipo de resina e em um mesmo tipo de resina em função do grau de reticulação, que está associado à cura. Por exemplo, a dureza de uma matriz polimérica epoxídica é maior que uma matriz polimérica com resina poliéster. No caso de compósitos, devido à presença do elemento de reforço, a dureza tende a ser maior, entretanto uma variação nas medidas é esperada devido à heterogeneidade que o material apresenta em comparação às matrizes poliméricas que podem ser consideradas homogêneas. A qualidade da superfície do compósito também produz um efeito significativo, que pode variar bastante de uma peça fabricada por laminação por laminação por contato (*hand lay-up*) e uma fabricada com material pré-impregnado e autoclavada.

A dureza Barcol é lida no indicador do instrumento de medição mostrado na Figura 36, que é dividido em 100 graduações. Os testes de dureza podem ser feitos tanto em superfícies interiores como exteriores de estruturas de compósitos. Segundo a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM D2583). Recomenda-se no mínimo trinta medidas para

dureza esperada de até 30 Barcol e de apenas cinco para laminados com dureza até 70 Barcol. Na Figura 37, é mostrado o posicionamento do durômetro Barber Colman GYZJ 934-1 para determinação da dureza Barcol.

Figura 36 - Durômetro Barcol



Fonte: autor da dissertação.

Figura 37 - Posicionamento do durômetro Barber Colman GYZJ 934-1 para determinação da dureza Barcol



Fonte: autor da dissertação.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma importante técnica analítica, em escala milimétrica a nanométrica, empregada na caracterização de

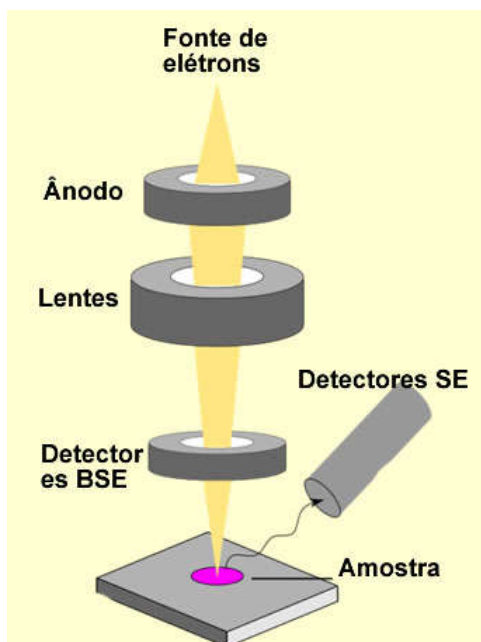
materiais de diversos campos do conhecimento como a engenharia e ciências dos materiais, engenharias metalúrgica, geociências, dentre outros.

Sua importância reside nas possibilidades de obter informações morfológicas como qualidade da interface de fibras de reforço, a interface entre matriz e fase dispersa de blendas imiscíveis e presença de impurezas.

Em análises envolvendo materiais poliméricos a preparação da amostra é de extrema importância para a obtenção de resultados aceitáveis. Tal preparação consiste em polimento de superfícies, tingimento, ataque químico e réplica. Após a preparação o corpo de prova é fixado em uma superfície condutiva e submetida a uma etapa de metalização antes de ser analisada.

O sistema da microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrado na Figura 38, consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

Figura 38 - Sistema da microscopia eletrônica de varredura (MEV)



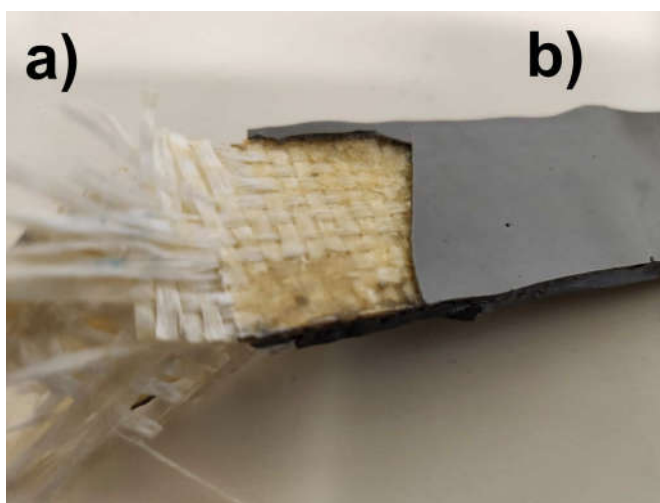
Fonte: adaptado de MALISKA.

Segundo MALISKA, o canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes

eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

Utilizou-se corpos de prova de GFREV e GFRPOI fraturados por meio do ensaio de tração. Necessitou-se remover o impermeabilizante das regiões fraturadas dos GFRPOI, como mostrado na Figura 39, para garantir que equipamento de MEV não sofresse deformidade devido à geometria do corpo de prova ser maior ao suporte do leitor.

Figura 39 - Corpo de prova de GFRPOI: a) Região fraturada, b) impermeabilizante no corpo de prova



Fonte: autor da dissertação.

Os compósitos fraturados foram presos em um suporte e a superfície da fratura foi submetida ao recobrimento metálico com ouro, utilizando equipamento de recobrimento metálico marca Bal-Tec SCD 050. As amostras metalizadas foram submetidas à análise em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6510 operando de 15 a 25 kW.

5.2.6 Análise físico-química

A físico-química pode ser definida por uma área da química na qual estuda-se o aspecto físico das espécies químicas. Neste subitem apresentam-se dois ensaios físico-químicos: frações volumétricas e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

5.2.6.1 Frações volumétricas

Os materiais compósitos estruturais requerem um rígido controle das frações volumétricas dos materiais constituintes e do volume de vazios. A importância de se ter esses parâmetros bem estabelecidos e determinados está associada às propriedades requeridas dos compósitos para uma determinada aplicação, como resistência mecânica e módulo de elasticidade (GIOVEDI et al., 2004), ou ainda a possibilidade de se determinar teoricamente as propriedades de laminados unidirecionais.

Para obter os valores de frações volumétricas do compósito é necessário o conhecimento da densidade do compósito e de seus constituintes, estes foram tirados dos *data sheets* de seus respectivos fabricantes. Para determinação da densidade do compósito, foram seguidos os procedimentos da norma ASTM D792. Utilizou-se uma balança analítica Shimadzu, modelo AUW220D, como mostrado na Figura 40. Na Tabela 13 são apresentadas as condições do ensaio de densidades dos compósitos.

Figura 40 - Equipamento utilizado para o ensaio de densidade



Fonte: autor da dissertação.

Tabela 13 - Condições do ensaio de densidade do compósito

Condição	Valor
Temperatura do laboratório	23°C
Umidade do laboratório	49%
Temperatura do fluido de imersão	22,6°C
Fluido de imersão	Álcool etílico
Densidade do fluido de imersão	0,7892 g/cm ³

Fonte: autor da dissertação.

Após a realização do ensaio para determinação da densidade do compósito, realizou-se o ensaio de calcificação, usando a norma ASTM D 3171 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1999), para determinar a quantidade de fibra no compósito, sendo possível assim, o cálculo para determinação das frações volumétricas dos compósitos. Na Tabela 14 são apresentadas as condições do ensaio de calcificação.

Tabela 14 - Condições do ensaio de frações volumétricas do compósito

Condição	Valor
Procedimento da norma ASTM	G
Temperatura do laboratório	22,8°C
Umidade do laboratório	50%
Temperatura do ensaio	565°C
Taxa de aquecimento	20°C/min
Tempo de ensaio	60 minutos

Fonte: autor da dissertação.

Com informações de densidade dos compósitos, bem como da densidade da fibra e da resina polimérica, teor de fibra e massa da resina polimérica, foi possível a determinação das frações volumétricas dos compósitos por meio das equações apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Equações para as determinações das frações volumétricas do compósito

Referência ASTM	Definição	Equação
14.1.1	Fibra: Porcentagem em massa	$W_r = (M_f/M_i) \times 100$
14.1.2	Fibra: Porcentagem em volume	$V_r = (M_f/M_i) \times 100 \times \rho_c/\rho_r$
14.1.3	Matriz: Porcentagem em massa	$W_m = (M_i - M_f)/M_i \times 100$
14.1.4	Matriz: Porcentagem em volume	$V_m = (M_i - M_f)/M_i \times \rho_c/\rho_m$
14.1.5	Volume de vazios	$V_v = 100 - (V_r + V_m)$

M_f : massa final; M_i : massa inicial; ρ_c : densidade do compósito; ρ_r : densidade da fibra; ρ_m : densidade da matriz;

Fonte: autor da dissertação.

5.2.6.2 Calorimetria exploratório diferencial - DSC

A técnica de análise térmica Calorimetria Exploratória Diferencial (*differential scanning calorimeter*), conhecida por DSC, e por vezes chamada de forma errônea de calorimetria diferencial de varredura (tradução direta), é definida segundo COSTA (2016) por um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera específica. A DSC mede a diferença na taxa de fluxo de calor entre a amostra e a referência enquanto ambas são aquecidas, resfriadas ou mantidas isotermicamente.

A técnica possui vantagens quando comparada com a calorimetria clássica, como, por exemplo, uma faixa ampla de temperatura pode ser investigada em minutos ou poucas horas, massas de amostras na ordem de miligramas e versatilidade, pois as amostras podem ser líquidas e sólidas.

Segundo CANEVAROLO JUNIOR (2004), os instrumentos de análise de DSC são baseados em configurações ou podem ser divididas em duas configurações, DSC por fluxo de calor e DSC por compensação de potência. A configuração de compensação de potência é um calorímetro que mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos. A atmosfera e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados idênticos.

O princípio de funcionamento do equipamento pressupõe que a amostra e referência sejam mantidas em condições isotérmicas (sistema fechado), assim se a amostra sofre alterações por algum evento endotérmico ou exotérmico, o equipamento detecta a diferença de temperatura entre ela e a referência, modificando a potência de entrada de um dos fornos de modo a igualar prontamente a temperatura de ambos.

Os eventos térmicos do DSC são divididos em transições de primeira e segunda ordem conforme apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Transições de primeira e segunda ordem do DSC

Ordem	Processo	Evento
Primeira Ordem	Endotérmico	Fusão
		Perda de massa da amostra
		Dessorção
	Exotérmico	Cristalização
		Reação de polimerização
		Cura
Oxidação		
	Degradação oxidativa	
Segunda Ordem	Sem variação de entalpia	Transição vítrea
		Relaxação de tensões térmicas da cadeia polimérica

Fonte: CANEVAROLO JUNIOR, 2004.

O ensaio também possibilita a obtenção da relação entre as insaturações rompidas e as insaturações presentes na resina, intitulado pela literatura como grau de cura, e também a relação entre as insaturações convertidas e as insaturações presentes na resina, intitulado como grau de interligação. Estas são informações importantes para confirmar a eficácia da cura da matriz polimérica no processo de laminação das placas de compósito. Na Figura 41, são

mostradas as equações necessárias para obter-se os valores das relações de grau de cura e grau de interligação.

Figura 41 - Equações necessárias para obter-se valores das relações de grau de cura e grau de interligação

Grau de cura

$$\frac{[\text{C=C}] \text{ Interligadas} + [\text{C=C}] \text{ Distruidas}}{[\text{C=C}] \text{ Plena}} \quad \left| \quad GC = 100 \times \left[1 - \left(\frac{\Delta H_{Residual}}{\Delta H_{Total}} \right) \right] \right.$$

(desenvolvida em perfeitas condições)

Grau de interligação

$$\frac{[\text{C=C}] \text{ Interligadas}}{[\text{C=C}] \text{ Plena}} \quad \left| \quad GI = 100 \times \left[\left(\frac{TG_{Amostrada}}{TG_{Plena}} \right) \right] \right.$$

(desenvolvida em perfeitas condições)

Fonte: autor da dissertação.

Outrossim, a técnica DSC oferece a obtenção do intervalo de temperatura do evento térmico de transição vítrea (T_g). A T_g caracteriza-se pela mudança na capacidade térmica, não há absorção nem liberação de calor, e é um fenômeno complexo. Não é uma transição de fase, pois não há mudança de fase e sim é uma região de mudança de propriedade rápida.

5.2.7 Resistência química

Os corpos de prova foram imersos em solução tampão e mantidos em estufa com temperatura controlada a 70°C, como mostrado na Figura 42, e isolados para evitar a evaporação da solução. As medidas de espessura e massa dos corpos de prova foram realizadas diariamente durante 150 dias.

Figura 42 - Forno com temperatura controlada para armazenamento dos corpos de prova



Fonte: autor da dissertação.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Resultados do ensaio de resistência química

Por meio do ensaio de resistência química pode-se obter as mudanças de massa e espessura originadas de uma possível degradação dos corpos de prova.

Assim, na Tabela 17 apresenta-se a massa e a espessura dos corpos de prova dos compósitos GFREV e de GFRPOI durante os 150 dias de ensaio. Observa-se que a espessura e a massa dos GRFPOI, são maiores quando comparadas aos de compósito de resina éster vinílica e fibra de vidro pois há o material impermeabilizante. Observa-se também que não há mudança significativa na espessura e na massa de ambos os compósitos, indicando que os corpos de provas não sofreram o fenômeno de corrosão.

Tabela 17 - Variação de massa e espessura dos compósitos GFREV e de GFRPOI por meio do ensaio de resistência química

Corpo de prova	Espessura inicial (mm)	Espessura final (mm)	Massa inicial (g)	Massa final (g)
Tração - EV	3,50	3,50	34,43	34,41
Tração - POI	3,90	3,90	39,99	39,97
Flexão - EV	3,75	3,75	25,98	25,93
Flexão - POI	4,05	4,05	28,74	28,70
Impacto - EV	3,65	3,65	14,35	14,32
Impacto - POI	3,95	3,95	16,12	16,10

EV - Éster vinílica // POI - Poliéster impermeabilizado

Fonte: autor da dissertação.

Pode-se concluir, por meio dos resultados apresentados na Tabela 17 que o impermeabilizante presente nos corpos de prova de GFRPOI criou uma barreira eficaz a solução ácida, possibilitando assim, a continuidade de ensaios mecânicos, ópticos e térmicos.

6.2 Resultados dos ensaios mecânicos

Analisou-se os resultados dos ensaios mecânicos de tração, flexão, impacto e dureza Barcol. Nos próximos subitens apresenta-se os resultados dos compósitos de GFREV e de GFRPOI no ensaio de resistência química.

6.2.1 Resultados dos ensaios de tração

Na Tabela 18, são apresentados os resultados de resistência à tração, carga máxima, módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson dos compósitos de GFREV, GFRPO e GFRPOI.

Observa-se na Tabela 18 que os valores de resistência à tração, carga máxima, módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson estão próximos aos apresentados na literatura (WONDERLYA et al., 2005; SWAMINATHAN, 2004; SURESH et al., 2020; SPASOVA et al., 2021), mesmo quando comparados aos compósitos de GFRPOI após o ensaio de resistência química.

Tabela 18 - Resultados dos ensaios de resistência a tração, carga máxima, módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson dos compósitos de GFREV, GFRPO e GFRPOI

Propiedades	Compósito de resina éster vinílica e fibra de vidro	Compósito de resina poliéster e fibra de vidro	
		Impermeabilizado	Não Impermeabilizado
Tração (MPa)	347	287	287
Carga máxima (N)	22184	19043	19040
Módulo de elasticidade (GPa)	18	17	17
Coefficiente de Poisson (ν)	0,23	0,21	0,21

Fonte: autor da dissertação.

Percebe-se também que não houveram diferenças significativas quando comparados os resultados obtidos do compósito de GFRPOI com o mesmo compósito não impermeabilizado.

6.2.2 Resultados dos ensaios de flexão

Na Tabela 19, são apresentados os resultados de resistência à flexão e deformação máxima dos compósitos de GFREV, GFRPO e GFRPOI.

Observa-se na Tabela 19 que os valores de resistência à flexão e deformação máxima estão próximos aos apresentados na literatura (SWAMINATHAN, 2004; CABRAL, et al., 2012), mesmo quando comparados ao compósito de GFRPOI após o ensaio de resistência química.

Tabela 19 - Resultados dos ensaios de resistência a flexão e deformação máxima dos compósitos de GFREV, GFRPO e GFRPOI

Propiedades	Compósito de resina éster vinílica e fibra de vidro	Compósito de resina poliéster e fibra de vidro	
		Impermeabilizado	Não Impermeabilizado
Resistência à flexão (MPa)	79,9	53,5	54,1
Deformação máxima (%)	2,8	2,2	2,1

Fonte: autor da dissertação.

Nota-se também que não houveram diferenças significativas quando comparado os resultados obtidos do compósito de GFRPOI com os dos mesmos compósitos não impermeabilizados.

6.2.3 Resultados dos ensaios de impacto

Na Tabela 20, são apresentados os resultados de energia absorvida e de resistência ao impacto dos compósitos de GFREV, GFRPO e GFRPOI.

Observa-se na Tabela 20 que os valores de energia absorvida e resistência ao impacto estão próximos aos apresentados na literatura (ROY, et al., 2001; SURESH, et al., 2020), mesmo quando comparados ao compósito de GFRPOI após o ensaio de resistência química.

Tabela 20 - Resultados dos ensaios de energia absorvida e resistência ao impacto dos compósitos de GFREV, GFRPO e GFRPOI

Propiedades	Compósito de resina éster vinílica e fibra de vidro	Compósito de resina poliéster e fibra de vidro	
		Impermeabilizado	Não Impermeabilizado
Energia absorvida (J)	3,6	5,3	5,2
Resistência ao impacto (J/m)	1.207	1.683	1.676

Fonte: autor da dissertação.

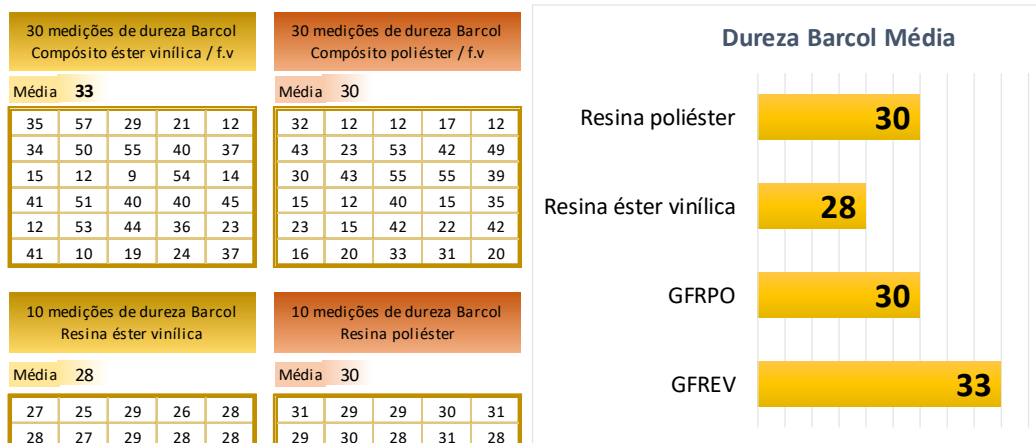
Compreende-se também que não houveram diferenças significativas quando comparado os resultados obtidos do GFRPOI com os do mesmo compósito não impermeabilizados.

6.2.4 Resultados da dureza Barcol

Para materiais compósitos, a dureza Barcol é influenciada pela fibra e pela resina que estão próximas à superfície do material e pela qualidade da moldagem, para o material de resina polimérica. A dureza Barcol é influenciada também, pela qualidade de moldagem, já que não possui fibra em sua estrutura. Na Figura 43, são mostrados os valores obtidos por meio das trinta medições nos GFRPOI e de GFREV, e dez medições de resina poliéster e fibra de vidro.

Como anteriormente escrito, é possível se identificar que existem variações nos resultados obtidos do compósito em comparação ao da matriz polimérica. Justifica-se tal variação pela diferença na estrutura dos materiais, pois a agulha do instrumento de medição no compósito pode encontrar a fibra, a matriz ou eventualmente a superfície entre ambas.

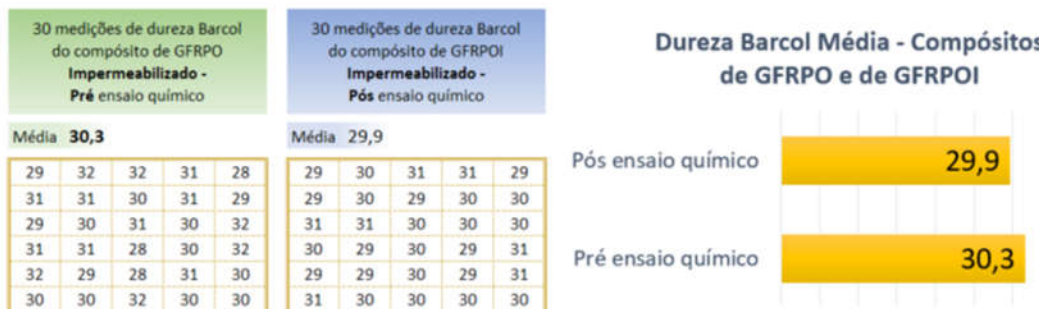
Figura 43 - Valores obtidos no ensaio de dureza Barcol dos compósitos GFRPOI e de GFREV não impermeabilizados



Fonte: autor da dissertação.

Mesmo que utilizado um processo manual de *hand lay-up*, os valores apresentados pelas resinas estiveram dentro do desvio sugerido pelos fabricantes (REDELEASE, 2017; ASHLAND, 2016). A resina poliéster isoftálica e éster vinílica apresentam o valor de dureza Barcol médio, respectivamente, de 30 e 28. Ensaiou-se, também, o compósito de GFRPOI, precedentemente e subsequente ao ensaio químico. Na Figura 44, são mostrados os resultados de dureza Barcol do compósito GFRPOI, quando comparado ao mesmo material não impermeabilizado, GFRPO, apresenta uma menor variação. Justifica-se essa variação pela diferente superfície do material, que é preenchida com uma camada de impermeabilizante, com espessura entre 1,6 mm e 1,8 mm.

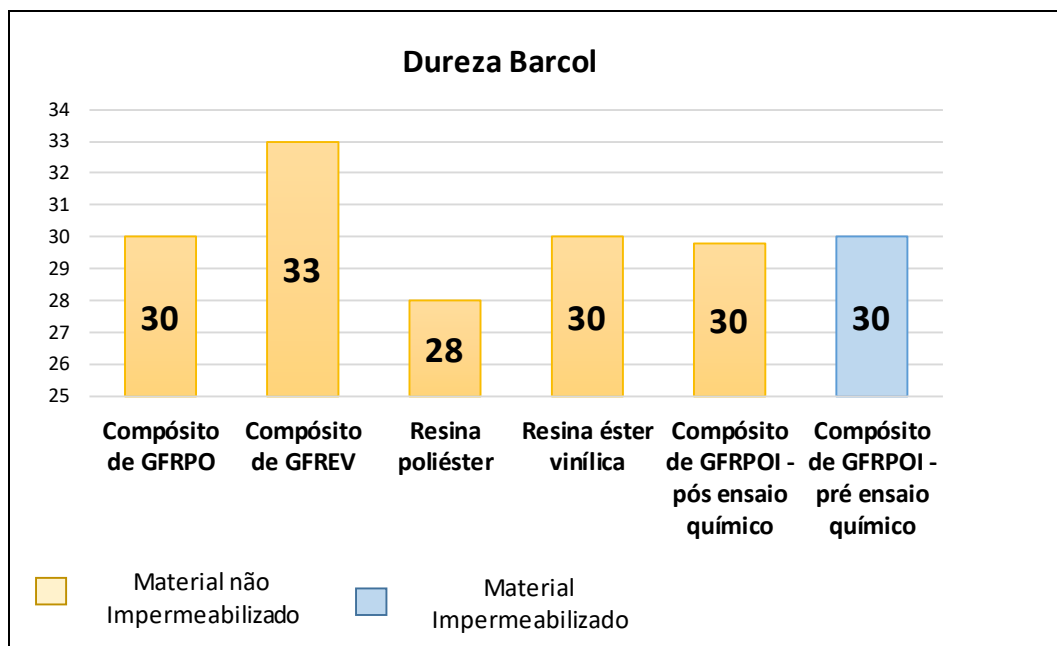
Figura 44 - Valores do ensaio de dureza Barcol dos materiais impermeabilizados



Fonte: autor da dissertação.

Para ajudar o leitor na interpretação dos dados, é mostrado na Figura 45 os resultados obtidos do ensaio de dureza Barcol dos materiais impermeabilizados e não impermeabilizados.

Figura 45 - Resultados obtidos do ensaio de dureza Barcol dos materiais impermeabilizados e não impermeabilizados



Fonte: autor da dissertação.

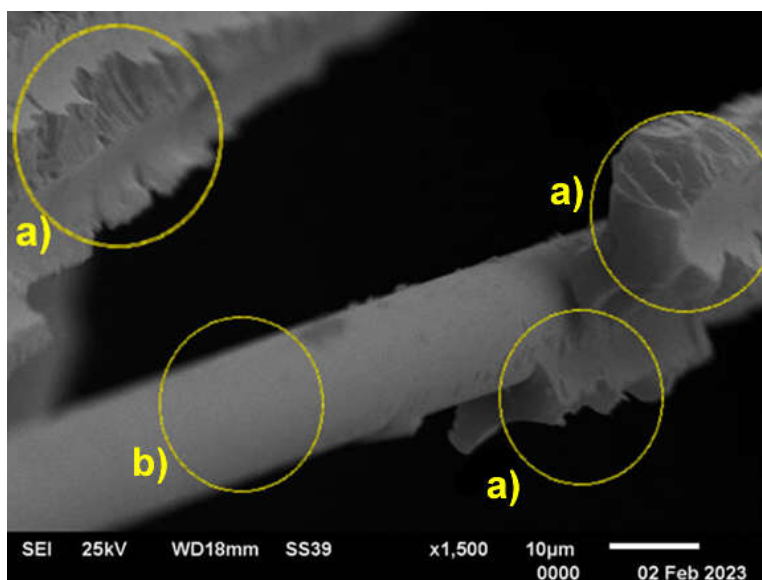
6.3 Análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Por meio do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi analisada a interface entre a fibra e a matriz polimérica dos compósitos de GFRPOI e de GFREV. Observa-se na Figura 46 a presença de fragmentos da matriz polimérica na fibra de vidro após a fratura por tração, enquanto que nas Figuras 46b é mostrada apenas uma retenção superficial na fibra, indicando baixa adesão. No aspecto geral, é identificada uma presença pequena de matriz retida sobre a fibra após a fratura do corpo de prova.

Uma justificativa para tal fenômeno é que a fração volumétrica de matriz polimérica para o processo adotado na fabricação das placas foi baixa e isso

colaborou para o efeito do pouco volume do material polimérico nas fibras. Contudo, é fato que houve adesão da fibra à matriz, conforme evidencia a Figura 46b.

Figura 46 – Micrografia do MEV do compósito GFRPOI: a) Retenção de matriz polimérica na fibra, b) Recobrimento da matriz polimérica sobre a fibra

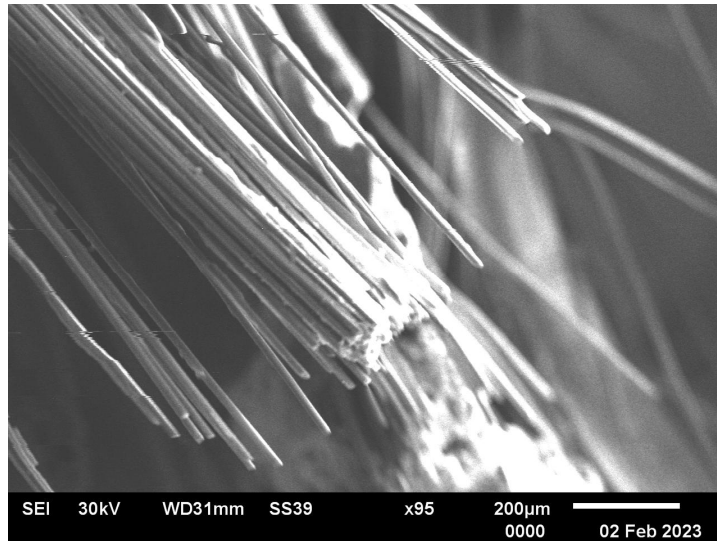


Fonte: autor da dissertação.

A falta de matriz polimérica retida na fibra é indesejada nos compósitos, pois a transmissão dos esforços do carregamento para as fibras é feita por meio da interface. Na Figura 47 são mostrados os fios de fibra de vidro com cobertura de material polimérico na região da fratura no ensaio de tração, porém em uma condição não satisfatória.

Para ampliar as análises, foram feitas observações em corpos de prova fraturados por flexão e foram constatadas que nesses exemplares houve uma retenção de matriz polimérica mais elevada quando comparadas aos corpos de prova de tração, conforme mostrado na Figura 48.

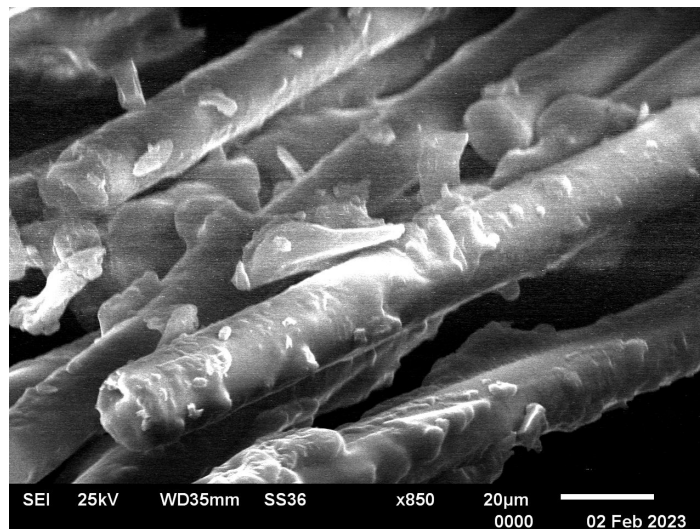
Figura 47 - Micrografia de MEV do compósito de GFRPOI fraturado por tração



Fonte: autor da dissertação.

Analisou-se também corpos de prova de GFRPOI fraturados pelo fenômeno de flexão. Na Figura 48 são mostrados, com ampliação de 850 vezes, não apenas os fios de fibra de vidro revestidos de matriz polimérica, mas também resquícios de matriz após fratura.

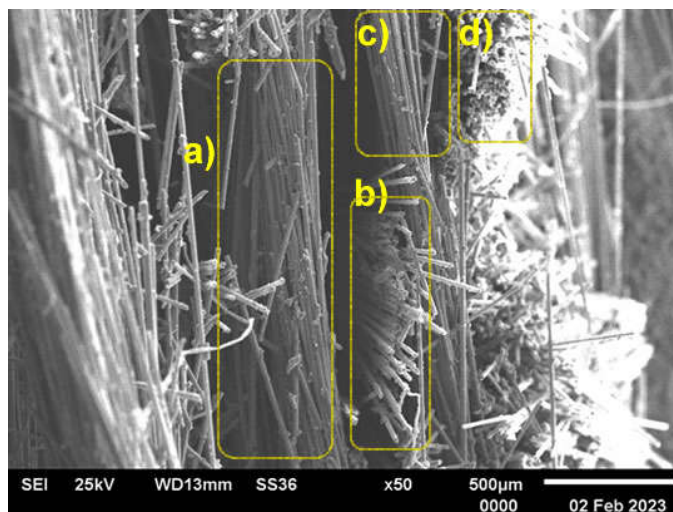
Figura 48 – Micrografia de MEV de um corpo de prova do compósito de GFRPOI fraturado por flexão exibindo a matriz polimérica retida à fibra



Fonte: autor da dissertação.

As micrografias permitiram identificar também as orientações das fibras do tecido utilizado na fabricação das placas e a identificação da trama e do urdume é feita na Figura 49. A separação das camadas foi provocada por delaminação, que pode ter sido resultado da baixa fração volumétrica de matriz polimérica.

Figura 49 – Micrografia do MEV de um corpo de prova do composto de GFRPOI fraturado por flexão: a) e c) trama, b) e d) urdume



Fonte: autor da dissertação.

6.4 Resultados dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Por meio do ensaio de calorimetria exploratória diferencial, pode-se obter a temperatura de transição vítrea dos compósitos de GFREV, GFRPOI e GFRPO. Assim, apresenta-se na Tabela 21 a temperatura vítrea dos compósitos de de GFREV, GFRPOI e GFRPO.

Tabela 21 - Temperatura de transição vítrea dos compósitos de GFREV, GFRPO e GFRPOI

Corpo de prova	Impermeabilizado ?	Temperatura de transição vítrea (C°)	ΔH Total (Jg ⁻¹)	ΔH Residual (Jg ⁻¹)	Grau de cura (%)	Grau de interligação (%)
Compósito de resina éster vinílica e fibra de vidro	Não	121	2,6	0,1	94	86
Compósito de resina poliéster e fibra de vidro	Não	108	3,3	0,2	94	88
Compósito de resina poliéster e fibra de vidro	Sim	109	3,6	0,3	92	88

Fonte: autor da dissertação.

Constata-se na Tabela 21 que os valores de temperatura de transição vítrea estão próximos aos apresentados na literatura (SOUSA *et al.*, 2021; CHU *et al.*, 2004). Observa-se também que pelos valores de ΔH que o grau de cura do compósito de GFRPOI é de 94,24% e do compósito de GFREV é de 93,75%.

6.5 Determinação das frações volumétricas da fibra de vidro e de matriz polimérica

Verificou-se que o volume real para o compósito de GFREV foi de 53,19% de fibra, 41,71% de matriz polimérica e 4,75% de volume de vazios, enquanto que para o compósito de GFRPOI foi de 56,27% de fibra, 39,81% de resina e 3,92% de volume de vazios, conforme apresentado na Tabela 22.

Tabela 22 - Frações volumétricas dos compósitos de GFREV e de GFRPO

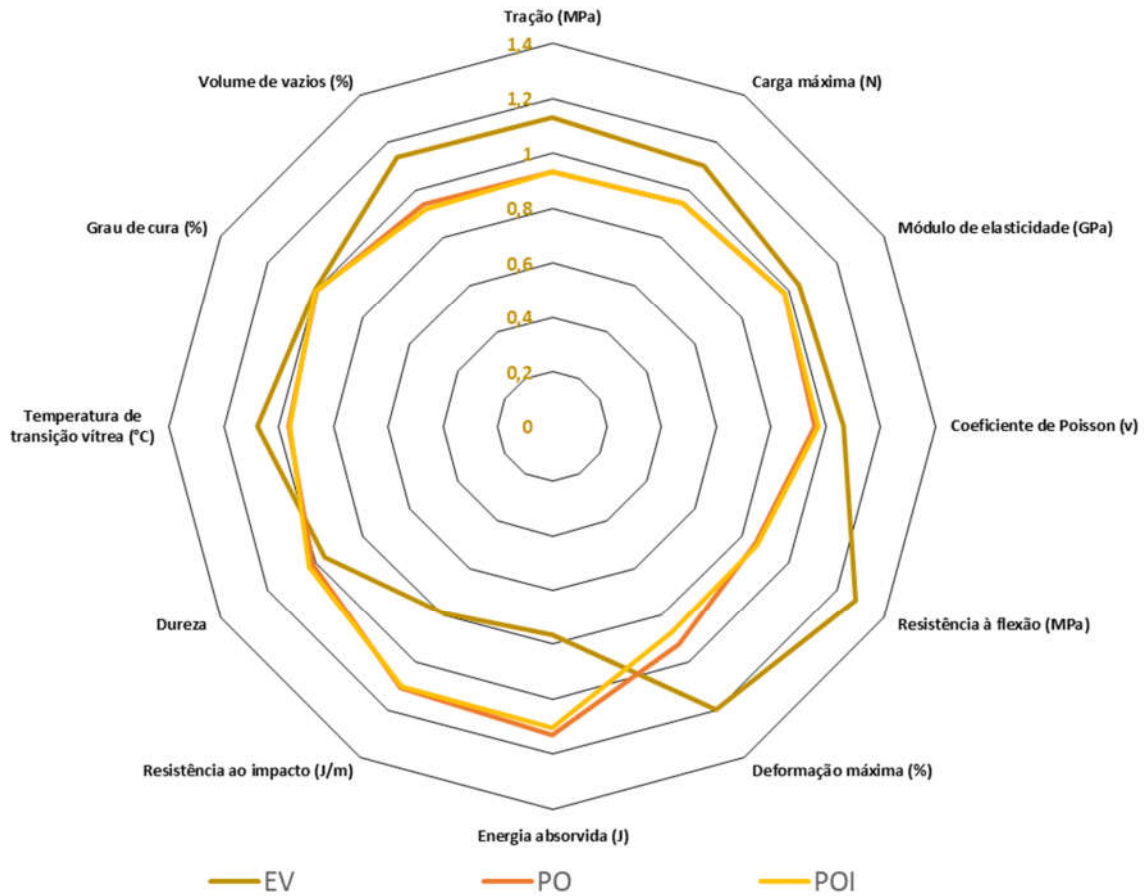
Definição	Matriz	Resultado (%)
Fibra: Porcentagem em massa	Éster Vinílica	58,29
	Poliéster	61,11
Fibra: Porcentagem em volume	Éster Vinílica	53,19
	Poliéster	56,27
Matriz: Porcentagem em massa	Éster Vinílica	41,71
	Poliéster	38,89
Matriz: Porcentagem em volume	Éster Vinílica	42,06
	Poliéster	39,81
Volume de vazios	Éster Vinílica	4,75
	Poliéster	3,92

Fonte: autor da dissertação.

6.6 Resultados normalizados de caracterização dos compósitos

Na Figura 50, é mostrado um gráfico de forma normalizada, facilitando assim, a comparação das propriedades anteriormente mencionadas e discutidas.

Figura 50 - Resultados de caracterização dos compósitos de GFREV, de GFRPO e de GRFPOI normalizados



Fonte: autor da dissertação.

7 CONCLUSÕES

Os compósitos de GFREV, de GFRPO e de GFRPOI, foram caracterizados por meio de ensaios mecânicos, calorimetria exploratória diferencial, MEV e resistência química.

Em relação aos ensaios mecânicos, não se observou diferença nos resultados quando comparados aos compósitos de GFREPO e de GFRPOI. Confirmou-se que o ataque químico não alterou os resultados mecânicos do compósito impermeabilizado e validou-se a utilização de compósito de GFRPOI impermeabilizado para projetos de engenharia com a finalidade de aplicações em meio agressivo.

Quanto ao ensaio de calorimetria exploratória diferencial, pôde-se visualizar a transição vítrea e o grau de cura dos compósitos de GFREV e de GFRPO. Para o resultado de transição vítrea, o valor está próximo ao apresentado pela literatura, e por meio do valor delta total e residual pôde-se visualizar 94% de grau de cura para o compósito de GFRPOI após o ensaio químico.

O ensaio de MEV permitiu a análise da interface fibra/matriz, exibindo a camada de resina polimérica ao redor da fibra de vidro. Identificou-se uma adesão pobre entre esses materiais, possivelmente como resultado da elevada fração volumétrica de fibra nos compósitos fabricados.

Em relação ao ensaio de resistência química, não se observou alteração nos resultados após 150 dias à 70 °C, os compósitos não sofreram processo de degradação ou perda de massa ou espessura durante o ensaio. Confirmou-se a eficácia do impermeabilizante e que o compósito de GFRPOI é uma boa opção para aplicações em ambientes corrosivos onde um compósito de GFREV seria aplicado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHLAND. *Technical Datasheet Derakane 8084 - Epoxy Vinyl Éster Resin*, Wilmington, Delaware, EUA 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Practice for Determining Chemical Resistance of Thermosetting Resins Used in Glass-Fiber-Reinforced Structures Intended for Liquid Service*. International West Conshohocken: ASTM C581, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. International West Conshohocken: ASTM D256, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. International West Conshohocken: ASTM D790 ,1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*. International West Conshohocken: ASTM D792, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Tensile-Impact Energy to Break Plastics and Electrical Insulating Materials*. International West Conshohocken: ASTM D1822, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*. International West Conshohocken: ASTM D2344/D 2344M, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Practice for Classifying Visual Defects in Glass-Reinforced Plastic Laminate Parts*. International West Conshohocken: ASTM D2563, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor*. International West Conshohocken: ASTM D2583, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Ignition Loss of Cured Reinforced Resins*. International West Conshohocken: ASTM D2584, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Material*. International West Conshohocken, ASTM D3038/D 3039M, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials*. International West Conshohocken, ASTM D3171, 1999.

BENMOKRANE, B.; MOHAMED A. H.; ELSAFTY, A. Laboratory assessment and durability performance of vinyl-éster, polyéster, and epoxy glass-FRP bars for concrete structures. *Compos. B Eng.* v 114, p. 163–174, 2017.

BLACK, S. *Composite tanks best stainless steel over road, rail and sea*. Disponível em: <<https://www.compositesworld.com/>> jul. 2016. Acesso em 10 de junho 2021.

BROWN, L. ECR *fiberglass roving is like e-glass but without boron and fluorine. Friendly to the environment and has many other advantages*. LBIE - Lance Brown Import-Export. Disponível em: <<http://www.lbie.com/ecr.htm>> nov. 2017. Acesso em: 23 maio. 2020.

BUDDY RHODES - *Understanding AR Glass Fibers In Artisan Concrete*. Understanding ar glass fibers in artisan concrete. Disponível em: <<https://www.buddyrhodes.com>> abr. 2011. Acesso em: 28 maio, 2020.

CABRAL, F. S.; CORREIA, J. R.; RODRIGUES, M. P.; BRANCO, F. A. Artificial accelerated ageing of GFRP pultruded profiles made of polyester and vinylester resins: Characterisation of physical-chemical and mechanical damage. p. 162-73. Mar. 2012.

CAMPOS, M. C.; SOUFEN, C. A.; SANDER, C. A.; IMAIZUMI, M.; BRANDINO, T. L. Caracterização da degradação superficial da interface reforço – Matriz de materiais compósitos poliméricos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 34, p. 63 – 67, 2016

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. *Ciência dos Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2010.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2004.

CARRA, G.; CARVELLI, V. Ageing of pultruded glass fiber reinforced polymer composites exposed to combined environmental agents, *Compos. Struct.*, v. 108, p. 1019–1026. 2013

CAROLE, S. *Boeing has halted its decline with the new 787 Dreamliner, whose bulging orderbook has forced Airbus into a hurried response*. Disponível em: <<https://www.flightglobal.com/dream-start/66404.article>> abr. 2006. Acesso em: 27 de maio 2020.

CARVALHO, A. C. *Fabricação e caracterização de compósitos à base de resina epóxi e fibras de bananeira*. São João del-Rei, 2015. 76p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São João del-Rei.

CORAZZA, I. *Fibras de Vidro - Características e Desempenho para materiais compósitos*. In: Painel tecnologias de materiais para construção e manutenção de estádios e centros esportivos. Hotel Braston, São Paulo, SP, 11 abr. 2011. Acesso em: 20 nov. 2019.

COSTA, M. L. *Análise Térmica na Caracterização de Materiais*. Palestra realizada na CBRATEC 2016 – SP – Disponível em: <<http://www.analiséstermicas.com.br/>>. Acesso em: 29 de agosto 2018.

CAMPBELL, K. *Airbus to start manufacturing parts for new A350 XWB in late '09*. Disponível em: <https://www.engineeringnews.co.za/article/airbus-to-start-manufacturing-parts-for-new-a350-xwb-in-late-09-2009-05-11/rep_id:4136> ago. 2006. Acesso em: 27 de maio 2020.

CHOUDHARY, M. S.; VARMA, I. K. Effect of ethyl methacrylate on thermal and mechanical properties. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 209, n. 1, p. 33–39, 1992.

CHU, W.; LIXIN, W.; VISTAP, M. K. Durability evaluation of moderate temperature cured E-glass/vinylester systems. *Composite Structures*. v. 66, p. 367-376, dez. 2004.

DREYER, E.; BISTAC, S.; DELAITE, C. *Impact of glass transition temperatura of unsaturated polyéster resin on the final double bonds conversion*. ECCM16 - 16TH. European conference of composite materials. Sevilha, Espanha. jun. 2014

DOW BRASIL S.A. *Resinas Epóxi Éster Vinílicas - Manual de Engenharia e Resistência Química*. Dow Brasil S.A. 1 out. 2002. Acesso em: 20 nov. 2019.

ENGINEERING TOLLBOX. *Young's Modulus - Tensile and Yield Strength for common Materials*. Disponível em: <https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html>. Acesso em: 26 de maio 2020.

GARY, B. C; MUNHOZ, P. M. *Resumo das aulas da unidade curricular TNM 5796 – Materiais compósitos poliméricos – Ministrada no ano de 2019*. IPEN. 2019.

GIOVEDI. C.; MARINUCCI, G.; ROUSE, P. R.; CLAUDIO. A. L. L. *Determinações das frações volumétricas de compósito de fibra de carbono e matriz epóxi por diferentes metodologias*. CBECIMAT – XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Nov. 2004

GLÓRIA, N. A. Proposta da dosagem de vinhaça a ser aplicada anualmente em solos agrícolas. *AGROSERV*, Piracicaba São Paulo, 2003.

GUITIÁN, R. Evolução dos conceitos de polímero e de polimerização. *Plástico Moderno*, São Paulo, v. 247, p. 28–32, 1994.

GUNDUZ, G.; EROL, D.; AKKAS, N. *Mechanical Properties of Unsaturated Polyéster-Isocyanate Hybrid Polymer Network and Its E-Glass Fiber-reinforced Composite*. Disponível em: <<https://journals.sagepub.com/>> fev. 2009. Acesso em: 27 de maio 2020.

HASHEMI, S. A.; MOUSAVI, S. M. *Effect of bubble based degradation on the physical properties of Single Wall Carbon Nanotube/Epoxy Resin composite and new approach in bubbles reduction*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 90, p. 457–469, nov. 2016.

HOTA, G.; BARKER, W.; MANALO, A. Degradation mechanism of glass fiber/vinyléster-based composite materials under accelerated and natural aging. *Construction and Building Materials*. v. 256. USA, 2020.

JEC COMPOSITES. Digital edition. *Overview of the global composites market - at the crossroads - Digital edition*, Digital edition, v. 847, 2019.

JOHNSON, T. *Vinyl Éster vs. Polyéster Resins*. *Science, Tech, Math*. Jan. 2019. Disponível em: <<https://www.thoughtco.com/>>. Acesso em: 24 de maio 2020.

KIM Jang-Kyo. Engineered interfaces in Fiber Reinforced Composites. *Composite B*. 1998.

KIM, H. Y., PARK Y. H., YOU Y. J., MOON C. K. Durability of GFRP Composite Exposed to Various Environmental Conditions. *Structural Engineering*, 291- 295. 2006.

KRISHNA, P. S. G.; KULKARNI, S. T. Futura Polyéstere Ltd. *Polyéster resins*, v. 1, p. 3–40, Índia, 2008.

KURZYDŁOWSKI, K. J.; LEWANDOWSKA, M.; SWIESZKOWSKI, W. *Degradation of engineering materials – Implications to regenerative medicine*. Warsaw University of Technology, Faculty of Materials Science and Engineering. 2007. Warsaw, Poland

LI, H. Virginia Tech. Synthesis, Characterization and Properties of Vinyl Éster Matrix Resins. *ETDs: Virginia Tech Electronic Theses and Dissertations*, p. 31, 21 jan. 1998.

MALISKA, A. M. *Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura*. Universidade de São Paulo. Laboratório de Materiais – LABMAT. Sem informação de ano.

MASTERPOL. Datasheet. *Impermeabilizante MASTERPOX CR500*, out. 2019.

MANSOUR, G.; TSONGAS, K.; TZETZIS, D. Investigation of the dynamic mechanical properties of epoxy resins modified with elastomers. *Composites Part B: Engineering*, v. 94, p. 152–159, jun. 2016.

MANO, E. B. *Polímeros como Materiais de Engenharia*. São Paulo: Blücher, 1991.

MARGOLIS, J. M., *Properties and performance requirements*. Advanced Thermoset Composite Industrial and Commercial Applications, New York, Ed. Van Nostrand Reinhold, pp. 74-107. 1986.

MARINUCCI, G. *Materiais Compósitos Poliméricos – Fundamentos e Tecnologia*. São Paulo: Artliber, 2011.

MECHTCHERINE, V.; Towards a durability framework for structural elements and structures made of or strengthened with high-performance fiber-reinforced composites, *Constr. Build. Mater*. P94–104, Rússia, 2012.

METTLER, T. *Interpreting DSC curves – Part 1: Dynamic measurements / Part 2: Isothermal measurements*. Usercom. dez, 2000.

MIYANO Y., NAKADA M., SEKINE N. Accelerated testing for long-term durability of GFRP laminates for marine use. *Composites: Part B*. v. 35, p. 497-502. 2004.

MUNHOZ, P. M. *Caracterização da blenda de PBAT/PLA – poli (butileno adipato cotereftalato)/poli (ácido láctico) irradiada por feixe de elétrons*. 2022. 178 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

NHELIS, G. *Tecniplas extends useful life of composites equipment used in paper mill by 50%*. Disponível em: <<https://www.compositesworld.com/>> fev. 2021. Acesso em: 10 de junho 2021.

ORNAGHI JR, H. L. *Caracterização mecânica e dinâmico-mecânica de compósitos híbridos vidro/sisal moldados por RTM*. 2009. 143 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

PAIVA, J. M. F.; SANTOS, A. D. N.; REZENDE, M. C. *Comparação da resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos epóxi/carbono de aplicação aeronáutica*. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros; nov. 2016.

PARDINI, L. C., MANHANI, L. G. B., Influence of the Testing Gage Length on the Strength, Young's Modulus and Weibull Modulus of Carbon Fibres and Glass Fibres, *Materials Research*, v.4. p. 411-420. 2022.

PHAM, S.; BURCHILL, P, J. Aeronautical and Maritime Research laboratories, Melbourne 3001, Australia. *Toughening of vinyl éster resins with modified polybutadienes*, v. 36, n. 17, p. 3279–3285, 27 set. 1994.

POLYMER DATABASE. *Polymer Properties Database – Epoxy Vinyl Éster Resins – Acrylated epoxy resins*, 2015. Disponível em: <<https://polymerdatabase.com/>>. Acesso em: 11 de novembro 2019.

RESEARCH AND MARKETS. *Composites Market - Global Forecast to 2025*. Disponível em: <<https://www.researchandmarkets.com/reports/5130343>>. Acesso em: 1 de agosto 2020.

REVISTA TM - RESINAS. Éster-vinílicas: altas temperaturas e alongamento, v. *Revista Composites & Plásticos de Engenharia*, v. 72, p. 7, 15 set. 2010.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Compósitos Estruturais – Tecnologia e prática*. Arliber. v. 1. São Paulo, 2011.

ROBNOR RESINS. *Technical Data Sheet Epoxy Resin PX439N*, 2009.

SALAMONE, J. *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*. v. 2, p. 442, 15 dez. 1999.

SPRENGER, S. Epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica nanoparticles. *Polymer*, v. 54, n. 18, p. 4790–4797, ago. 2013.

SOBRINHO, L. L. *Desenvolvimento de matriz polimérica para material compósito visando o reforço de dutos de aço*. 2005. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOUZA, J, K, C; MESQUITA, F. O; NETO, J. D. Agropecuária Científica no Semiárido. *Fertirrigação com vinhaça na produção de canade-açúcar*, v. 11, n 2, p. 7–12, jun. 2015.

SOUSA, J. M.; GARRIDO, M.; CORREIA, J. R.; CABRAL-FONSECA, S. Hygrothermal ageing of pultruded GFRP profiles: Comparative study of unsaturated polyester and vinyl ester resin matrices. *Composites*. p. 140, nov. 2021.

SPASOVA, D.; ARGIRO, Y.; MECHKAROVA, T. Comparative Analysis of the Mechanical Properties of Polymer Matrix Composites Reinforced with Fiberglass Fabric. *TEM Journal*, v. 10, n. 4, p. 1745-1750, nov. 2021.

SULPLAST. *Processo Hand Lay Up (HLU)*. Disponível em: <https://www.http://www.sulplast.com.br/pt_BR>. Acesso em: 10 de agosto 2020.

SURESH, P.; NAYAKA, R.; MANIVANNAN, M. V. Evaluation Of Physical And Mechanical Properties Of Glass Fiber Reinforced Polyester Resin. *International Journal of Scientific & Technology Research*, v. 9, n. 3. Mar. 2020.

TZETZIS, D.; TSONGAS, K.; MANSOUR, G. Determination of the Mechanical Properties of Epoxy Silica Nanocomposites through FEA-Supported Evaluation of Ball Indentation Test Results. *Materials Research*, v. 20, n. 6, p. 1571–1578, 2016.

WANG, J.; GANGARAO, H.; LIANG, R.; LIU, W. Durability and prediction models of fiber-reinforced polymer composites under various environmental conditions: a critical review, *J. Reinforced Plastic Compos.* p. 179–211, 2015.

WONDERLY, C.; GRENESTEDT, J.; FERNLUND, G.; CEPUS, E. Comparison of mechanical properties of glass fiber/vinyl ester and carbon fiber/vinyl ester composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 36, p. 417-426. 2005.

YAN, C.; LI, H.; ZHANG, X.; ZHU, Y.; FAN, X.; YU, L. Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 thermoplastic composites. *Materials & Design*, v. 46, 2013.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
