

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**EFEITO DA DEGRADAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE HASTES PULTRUDADAS
EXPOSTAS A AMBIENTES AGRESSIVOS**

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Coorientador: Prof. Dr. José Ricardo Tarpani (USP/São Carlos)

LAÍS VASCONCELOS DA SILVA, M.Sc.

Porto Alegre, 2017

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

TESE DE DOUTORADO

EFEITO DA DEGRADAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE HASTES PULTRUDADAS
EXPOSTAS A AMBIENTES AGRESSIVOS

Laís Vasconcelos da Silva, M.Sc.

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre, 2017.

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Coorientador: Prof. Dr. José Ricardo Tarpani (USP – São Carlos)

Banca Examinadora:

Sérgio Henrique Pezzin (UDESC), D.Sc.

Rosmary Nichele Brandalise (UCS), D.Sc.

Mara Zeni Andrade (UCS), D.Sc.

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

“Se a carne era pouca e o caldo ralo, o pirão do amor tinha sustância, e as panelas cheias de esperanças, nossa fé não sofreu nenhum abalo.”

(Bráulio Bessa)

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus, por ser meu guia, por me dar coragem e forças para vencer mais esta etapa de minha vida e, principalmente, por me permitir conhecer e conviver com pessoas incríveis e tão importantes para minha vida, me dando oportunidade de crescer intelectual e pessoalmente.

Ao meu orientador, Prof. Sandro Amico, pela transmissão de conhecimento, confiança, dedicação e estímulo, que contribuíram positivamente para o meu desenvolvimento pessoal e profissional ao longo deste período (foi uma estrada longa e, contudo, feliz). O meu muito obrigada pela intensa amizade, conversas, grandes discussões, mas sempre com um bom resultado, e pelas suas críticas (construtivas sempre) e conselhos nas horas mais difíceis que contribuíram para o meu amadurecimento. Também gostaria de agradecer por todo o carinho que a sua esposa, Márcia Araújo, me deu durante essa jornada. Vocês foram verdadeiros amigos.

Aos professores com que tive a oportunidade de conviver, em especial ao professor Carlos Arthur, à professora Ruth Marlene e à professora Madalena de Camargo Forte. Esses sempre me auxiliaram em minhas atividades paralelas no LAPOL (Laboratório de Materiais Poliméricos) e, de uma forma, acompanharam meu crescimento durante todo esse tempo. Especialmente à professora Madalena, com quem pude ter o prazer de trabalhar e fazer parceria pelo projeto PETROBRAS. Meus agradecimentos por todo o carinho dado e por tudo que aprendi com essa nossa aproximação.

Ao professor José Ricardo Tarpani pela orientação, apoio, incentivo e dicas importantes durante todo esse tempo de doutorado. Pude aprender muito graças a essa parceria que foi aceita pelo professor, mesmo sem conhecer o nosso grupo em um primeiro momento.

Aos colegas do LAPOL, do LACOR e do LABIOMAT da escola de Engenharia da UFRGS. Aos colegas da sala 121 e do GCOMP, Andrea Bercini, Álvaro Moraes, Alan da Silva, Carol Moraes, Eduardo Menezes, Felipe Luz, Guilherme Rodrigues, Humberto Almeida, Julia Bosco, Maikson Tonatto, Rafael Delucis, Rafael Trindade e Stephanie Nunes. Obrigada pelo apoio, ajuda, companheirismo, amizade e convivência. Aprendi muito com vocês.

Agradeço aos alunos de iniciação científica Felipe Gabardo, Fernanda Watte e Giulia Rinaldi pela amizade e pelo grande auxílio direto na realização dos trabalhos que envolveram o projeto da PETROBRAS e meu doutorado. Muito obrigada!

À minha família, que, mesmo longe, sempre me deu muito apoio e confiou no meu potencial, e principalmente à minha mãe, Leda Vasconcelos, pelo incentivo e apoio incondicional que contribuíram para a realização deste trabalho. Te amo, mãe!

Ao meu amor e psicólogo (Plínio Monteiro) pelo carinho, suporte emocional, compreensão, companheirismo e toda atenção dedicada durante esse tempo de doutorado, o meu muito obrigada. Te amo, amor!

Agradeço às minhas parceiras de laboratório, companheiras e amigas Clarissa Angrizani, Elaine Marczynski e Fernanda Watte. Muito obrigada por todos os momentos juntas nessa minha caminhada; com vocês, o peso dessa caminhada ficou mais leve.

Aos amigos e técnicos Micheli Haack e Martin Bischoff pelo apoio na parte técnica que sempre foi dado. À Ana Kelly pela ajuda de sempre com as análises térmicas.

Aos meus amigos de Porto Alegre, que estiveram sempre presentes durante esta caminhada, sempre levantando meu astral e humor, em especial ao Alexandre Melo, Alexandre Giacobbo, Ana Kleinschmidt, André Catto, Dairan Severo, Fernando Cruz, Michele Moraes, Paula Fernandes, Weverton Cordeiro e Rayane Bielefeldt.

Aos amigos do peito, que, mesmo ausentes (Madri, Rio de Janeiro, São Paulo, Alagoas, Paraíba e Rio Grande do Norte), estiveram comigo, apoiando e participando dos meus sonhos.

O meu agradecimento especial aos professores de ambas as bancas avaliadoras, de qualificação e de defesa, pela contribuição ao desenvolvimento e finalização deste trabalho de doutorado.

À PETROBRAS pelo apoio financeiro durante a pesquisa e fomento para realização deste trabalho.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho, o meu reconhecimento.

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS

Congressos (trabalhos completos):

- SILVA, L. V.; RINALDI, G. D.; MENEZES, E. A. W.; TARPANI, J. R.; AMICO, S. C. AGEING EFFECTS ON THE SHORT BEAM BEHAVIOR OF PULTRUDED CFRP RODS In: 3rd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM-3), 2016, Gramado.
- Silva, L. V.; MENEZES, E. A. W.; CIMINI JUNIOR, C. A.; AMICO, S. C. Fatigue Behavior of CFRP Cables Under Tensile and Bending Loads for Offshore Applications In: CAMX 2016 – The Composites and Advanced Materials Expo, 2016, Anaheim.
- SILVA, L. V.; SILVA, F. W.; TARPANI, J. R.; AMICO, S. C. Avaliação microestrutural de rods pultrudados de fibra de vidro com matriz epóxi e éster vinílico expostos a ambientes agressivos In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros (13º CBPol), 2015, Natal.
- SILVA, L. V.; SILVA, F. W.; FRACASSI, W. T.; TARPANI, J. R.; FORTE, M. M. C.; AMICO, S. C. Avaliação de rods pultrudados após exposição a ambientes agressivos In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 2014, Cuiabá. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat. , 2014.
- SILVA, L. V.; Silva, F. W.; Luz, F. F.; Tarpani, J. R.; Amico, S. C. Tensile Behavior of Pultruded Composite Rods Exposed to Different Environmental Conditions. In: ECCM16 - 16th European Conference on Composite Materials, Seville, 2014, p. 1-8.
- SILVA, L. V.; Silva, F. W.; Fracassi, W. T.; Tarpani, J. R.; Forte, M. M. C.; Amico, S. C. Avaliação de *Rods* Pultrudados Após Exposição A Ambientes Agressivos. In: 21º CBECiMat - 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá, 2014, p. 3053- 3062.
- SILVA, L. V.; Silva, F. W.; Luz, F. F.; Amico, S. C.; Forte, M. M. C.; Araujo, R. T. Avaliação de *Rods* Pultrudados Produzidos com Diferentes Sistemas de Fibras e Resinas. In: 12º CBPol – 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013, p.1-4.

- SILVA, L. V.; Gabbardo, F. R. S.; Luz, F. F.; Amico, S. C.; Forte, M. M. C.; Araujo, R. T. Avaliação do Efeito do Envelhecimento Acelerado nas Propriedades de *Rods* Pultrudados. In: 12° CBPol – 12° Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013, p.1-4.

Artigo em Periódico:

- SILVA, L. V.; Silva, F. W.; Tarpani, J. R.; Forte, M. M. C., Amico, S. C. Ageing effect on the tensile behavior of pultruded CFRP rods, *Materials & Design*, *in press*, 2016 (DOI: 10.1016/j.matdes.2016.07.139).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagens da ponte de pedestres sendo substituída por uma ponte de FRP na cidade de Mapledurham – UK [Composites Manufacturing Magazine, 2017].	2
Figura 2. Imagem de plataforma flutuante semissubmersível (a) e de unidade flutuante de armazenamento e transferência (b) [Diário do pré-sal, 2017].	3
Figura 3. Ancoragem de plataformas em catenária convencional e configuração taut-leg [Girón et al., 2009].	4
Figura 4. Esquema básico do processo de pultrusão tradicional [adaptado de Campbell, 2004].	8
Figura 5. Desenho esquemático de um cabo 1 x 7 confeccionado com hastes pultrudadas de resina epóxi reforçada com fibras de carbono (a), seção transversal do cabo (b) e haste, subelemento do cabo (c) [adaptado de Motoya et al., 2002].	10
Figura 6. Exemplos de cabos de fibra de carbono: (a) CFCC - Carbon Fiber Composite Cable [Karbhari, 1998].	11
Figura 7. Ponte Birdie, fabricada com tendões CFCC (Ibaraki Prefecture, Japão) [Karbhari, 1998].	12
Figura 8. Desenho esquemático da estrutura de uma plataforma TLP [Petro gas News, 2017; adaptado de seasoft.org, 2017].	13
Figura 9. Ilustração da construção típica do tendão de compósito, com 37 subelementos [adaptado de Sparks et al., 2003].	14
Figura 10. Imagens de um cabo de compósito de FC em matriz polimérica [adaptado de Jackson et al., 2005].	15
Figura 11. Resistência <i>versus</i> módulo específico dos materiais utilizados em linhas de ancoragem [adaptado de Karbhari, 1998].	16
Figura 12. Produto chamado “Comptether” da Kvaerner/Conoco [Botker et al., 2002], ilustrando o corpo do cabo (a) e o armazenamento do cabo (b).	17
Figura 13. Estrutura de uma resina epóxi do tipo DGEBA [Lacerda, 2010].	18
Figura 14. Estrutura de uma resina éster-vinílica antes (a) e após (b) a formação das ligações cruzadas [adaptado de Sawpan et al., 2014].	18
Figura 15. Esquema da difusão do oxigênio na resina polimérica devido à degradação térmico-oxidativa [adaptado de Martin, 2008].	21
Figura 16. Esquema de uma reação de hidrólise [adaptado de online.science.psu.edu, 2017].	22
Figura 17. Variação de massa em função do tempo de exposição e dos diferentes ambientes [adaptado de Correia et al., 2005].	27
Figura 18. Variação de massa dos perfis com poliéster UP (a) e éster-vinílica VE (b) após a imersão em água [adaptado de Cabral -Fonseca et al., 2012].	27
Figura 19. T_g de compósitos pultrudados <i>versus</i> diferentes tempos de imersão em solução aquosa a 3% de NaCl a 95 °C [adaptado de Yu et al., 2006].	29
Figura 20. T_g indicado pelo pico da curva da $\tan \delta$ de compósitos pultrudados <i>versus</i> os diferentes meios de exposição [adaptado de Gu, 2009].	30
Figura 21. Resistência à flexão de corpos de prova antes e após o envelhecimento ambiental [adaptado de Liao et al., 1999].	31
Figura 22. Resistência à tração <i>versus</i> tempo e condições ambientais [adaptado de Kim et al., 2008].	32

Figura 23. Resistência à tração <i>versus</i> tempo e condições ambientais [adaptado de Kim et al., 2008].....	33
Figura 24. Tração em função dos diferentes ambientes de exposição e durações [adaptado de Correia et al., 2005].....	36
Figura 25. (a) Temperatura de transição vítrea dos perfis com poliéster insaturado (UP) e com éster-vinílico (VE) durante o envelhecimento QUV; (b) resistência residual à tração dos perfis [adaptado Cabral-Fonseca et al., 2012].....	37
Figura 26. Fotos da disposição e do acoplamento das hastes, em apoios (a), hastes imersas em água destilada (b) e cobertura da bandeja com folha de alumínio antes da inserção do conjunto na estufa pré-aquecida (c).	45
Figura 27. Imagens da câmara de envelhecimento acelerado (weatherometer) do LAPOL/UFRGS, com a apresentação da janela de radiação: hastes expostas e espelhos no interior da câmara.....	47
Figura 28. Desenho esquemático da câmara de envelhecimento ambiental Q-Sun com lâmpadas de xenônio [adaptado do catálogo da câmara da Q-Lab - q-lab.com, 2017].	48
Figura 29. Colorímetro (a) e o sistema de cor CIE-LAB (b).	50
Figura 30. Imagens da digestão ácida da haste de FC (a, b) e da calcinação da haste de FV (c, d).....	52
Figura 31. Imagens da preparação dos corpos de prova: cura à temperatura ambiente do sistema epóxi empregado na ancoragem das extremidades das hastes.....	53
Figura 32. Imagem da máquina de ensaios MTS utilizada (a) e corpo de prova de tração imediatamente antes do ensaio (b).	54
Figura 33. Imagens do projeto do punção desenvolvido para adaptação da norma ASTM D4475 (a), punção de força (b) e ensaio de short-beam das hastes (c).....	55
Figura 34. Comparação de imagens das amotras não expostas e expostas por 3000 h.	58
Figura 35. Micrografias (MO) da resina epóxi (a) e da resina éster-vinílico (b) antes e após 3000 h de exposição em água destilada e em água salina.	60
Figura 36. Espectros de FTIR de resina epóxi (a) e de resina éster-vinílico epóxi (b) antes e após as condições de exposição.	62
Figura 37. Curvas TG da resina epóxi (a) e da éster-vinílico (b) antes e após as exposições.	63
Figura 38. Curvas DSC da resina epóxi (a) e da éster-vinílico (b) antes e após o envelhecimento.	63
Figura 39. Termogramas de DMA de resina epóxi (a) e de éster-vinílico (b) antes e após o envelhecimento.	65
Figura 40. Imagens do aspecto visual das hastes VE30 após a exposição em água salina. ...	68
Figura 41. TG das hastes (a) VE30 e (b) VV30 antes e após a exposição em curto prazo.....	69
Figura 42. DSC das hastes de fibra de vidro antes e após os diferentes tipos de exposição: (a) VE30 e (b) VV30.	70
Figura 43. (a) Curvas de força <i>versus</i> deslocamento típicas das diferentes hastes de FV e (b) aspecto da fratura típica das hastes VE30 e (c) VV30.	71
Figura 44. Resistência máxima à tração (a) e módulo de elasticidade (b) das hastes VE e VV originais e após o envelhecimento parcial (744-1000 h)	72
Figura 45. Aspectos das hastes de fibras de vidro, nas condições antes e após as diferentes exposições por 3000 h.....	74

Figura 46. Micrografias (MO) das seções transversais das hastes de fibra de vidro e matriz epóxi (VE30) antes e após o envelhecimento e em diferentes magnitudes.	76
Figura 47. Micrografias (MO) das seções transversais das hastes de fibra de vidro e matriz éster-vinílica (VV30) antes e após o envelhecimento e em diferentes magnitudes. ...	77
Figura 48. Espectros de FTIR das hastes como recebidas e após os diferentes tipos de exposição: (a) VE30 e (b) VV30.	79
Figura 49. Curvas de TG das hastes de fibra de vidro antes e após os diferentes tipos de exposição: (a) VE30 e (b) VV30.	80
Figura 50. Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) das hastes de fibra de vidro antes e após 3000 h de exposição.....	81
Figura 51. Curvas TG das hastes de fibra de carbono antes e após os diferentes tipos de exposição: (a) CE30 e (b) CV30.....	84
Figura 52. Curvas DSC das hastes de fibra de carbono antes e após os diferentes tipos de exposição: (a) CE30 e (b) CV30.....	85
Figura 53. Curva de carga (força) em tração <i>versus</i> deslocamento entre garras típicas das hastes de carbono (a) e aspectos de fratura típicos para CE30 (b) e CV30 (c).	86
Figura 54. Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) das hastes antes e após o envelhecimento parcial.....	88
Figura 55. Curvas de variação da absorção de água <i>versus</i> tempo de imersão para as hastes pultrudadas de CE30 e CV30.....	90
Figura 56. Micrografias (MO) das seções transversais das hastes CE30 antes (a) e após o envelhecimento por 3000 h em água destilada (b) e em água do mar (c) e sob radiação UV (d).	92
Figura 57. Micrografias (MO) das seções transversais das hastes CV30 antes (a) e após envelhecimento por 3000 h em água destilada (b) e em água do mar (c) e sob radiação UV (d).	93
Figura 58. Micrografias (MO) com maior ampliação das seções transversais das hastes após 3000 h em água destilada: CE30 (a) e CV30 (b).....	94
Figura 59. Micrografias ópticas da seção transversal das hastes antes e após a radiação UV: CE30 (a-b) e CV30 (c-f).....	95
Figura 60. Micrografias obtidas por MEV de superfície das hastes antes e após 3000 h sob radiação UV: CE30 (a-b) e CV30 (c-d).	96
Figura 61. Curvas TG das hastes antes e após o envelhecimento durante 3000 h sob diferentes condicionamentos: CE30 (a) e CV30 (b).	97
Figura 62. Espectros no FTIR das hastes CE30 e CV30 antes e após 3000 h de exposição sob diferentes condicionamentos: CE30 (a) e CV30 (b).	99
Figura 63. Força <i>versus</i> curvas de deslocamento das hastes antes e após 3000 horas de envelhecimento sob condições diferentes para: CE30 (a) e CV30(a).	100
Figura 64. Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) das hastes CE30 e CV30 em função do tipo e do tempo de envelhecimento.....	101
Figura 65. Análise de variância dos valores de resistência à tração das hastes <i>versus</i> tempo (a) e dos valores de resistência à tração das hastes <i>versus</i> condição de envelhecimento e material (b).	102
Figura 66. Análise de variância dos valores de módulo de elasticidade das hastes <i>versus</i> condição e tempo de envelhecimento.	103
Figura 67. Curvas dos ensaios de short-beam para as hastes CE30 (a) e CV30 (b) antes e após o envelhecimento por 3000 h.	104

Figura 68. SBS para as hastes CE30 e CV30 antes e após os envelhecimentos 1500 e 3000.	105
Figura 69. Micrografias (MO) das hastes CE30 após os ensaios SBS: amostras não envelhecidas (a) e envelhecidas (por água destilada (b), água salina (c) e radiação UV (d)).	107
Figura 70. Micrografias (MO) das hastes CV30 após os ensaios SBS: amostras não envelhecidas (a) e envelhecidas (por água destilada (b), água salina (c) e radiação UV (d)).	108
Figura 71. Micrografias (MEV) das hastes CE30 após os ensaios de SBS: não expostas (a) e após exposições (por água destilada (b), água salina (c) e radiação UV (d)).	110
Figura 72. Micrografias das hastes CV30 após os ensaios de SBS: não expostas (a) e após exposições (por água destilada (b), água salina (c) e radiação UV (d)).	111
Figura 73. Curvas S versus N das hastes CE30 antes e após o envelhecimento em água destilada e em água salina por 2000 h.	112
Figura 74. Aspectos fractrograficos das hastes: após o ensaio de fadiga (a) e após a exposição em água destilada por 2000 h com fadiga subsequente a 70% de carregamento (b).	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resinas poliméricas usadas e sistemas de cura.....	43
Tabela 2. Especificações das hastes pultrudadas estudadas.....	43
Tabela 3. Compostos químicos empregados na obtenção das soluções aquosas sintéticas de água do mar com metais pesados.	46
Tabela 4. Absorção de água das resinas após imersão durante 1000 h.....	57
Tabela 5. Média e desvio padrão dos valores de L , a , b , ΔE e brilho para amostras de resina epóxi e de resina éster-vinílica epóxi não expostas e expostas.....	59
Tabela 6. Valores de T_g das amostras de resina epóxi e de éster-vinílica antes e após as exposições (Obtenção da T_g a partir das análises de DSC e de DMA).	65
Tabela 7. Valores do diâmetro e da fração volumétrica das hastes antes das exposições. .	67
Tabela 8. Valores de massa específica das hastes antes e após os diferentes tipos de exposição.....	68
Tabela 9. Medidas de massa específica das hastes de vidro antes e após as diferentes condições.....	78
Tabela 10. Valores do diâmetro e da fração volumétrica das hastes como recebidas.	82
Tabela 11. Valores de massa específica das hastes antes e após as diferentes exposições.	83
Tabela 12. Medidas de massa específica das hastes de carbono antes e após os diferentes envelhecimentos.....	89
Tabela 13. Absorção de água das hastes pultrudados após imersão de 1000 h.....	91
Tabela 14. Razões de intensidade entre os grupos (OH/CAH), obtidas a partir dos resultados de FTIR para as hastes CE30 e CV30.	98
Tabela 15. SBS residual das hastes CE30 e CV30 antes e após os envelhecimentos.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- C – Fibra de carbono
- CAH – Deformação do carbono-hidrogênio do anel aromático
- CFCC – Cabos de compósito de fibra de carbono
- CFRP – Compósitos reforçados com fibra de carbono
- CO₂ – Dióxido de carbono
- DGEBA – Éter de diglicidil bisfenol A
- DMA – Análise dinâmico-mecânica
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- E' – Módulo de armazenamento
- E'' – Módulo de perda
- FPSO – Unidade flutuante de produção de armazenamento e transferência
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- GFRP – Compósitos reforçados com fibra de vidro
- HDPE – Polietileno de alta densidade
- HTS – *High tensile strength*
- Hz – Hertz
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MO – Microscopia óptica
- MODU – Amarração permanente em águas profundas e ultraprofundas
- N – Número de ciclos (*Cycles number*)
- NACC – Cabos de fibra de carbono avançada
- OH – Grupo hidroxila
- PAN – Poli(acrilonitrila)
- PET – Poli(tereftalato de etileno)
- PVC – Poli(cloreto de vinila)

S – *Stress*

SBS – *Short-beam strength*

SS – Flutuante semissubmersível

Tan δ – Coeficiente de perda

Tg – Temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

TLP – *Tension-leg platforms*

UTS – *Ultimate tensile strength*

UV – Radiação ultravioleta

V – Fibra de vidro

ΔE – Variação de cor

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
PUBLICAÇÕES RELACIONADAS	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xiv
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 <i>Compósitos pultrudados</i>	7
3.2 <i>Cabos de materiais compósitos pultrudados</i>	9
3.3 <i>Resinas termorrígidas em compósitos pultrudados</i>	17
3.4.1 Degradação térmica.....	20
3.4.2 Degradação química.....	21
3.4.3 Degradação mecânica.....	22
3.3.4 Degradação por radiação.....	23
3.3.5 Degradação biótica ou biodegradação	25
3.4 <i>Envelhecimento em compósitos poliméricos</i>	25
3.4.1 Efeitos ambientais no desempenho do compósito	26
3.4.2 Efeito da fadiga mecânica.....	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Materiais empregados.....	42
4.2 Métodos de exposição	44
4.2.1 Água destilada	44
4.2.2 Água salina.....	45

4.2.3 Radiação ultravioleta	46
4.2.4 Carregamento mecânico cíclico nas hastes pultrudadas	48
4.3 Caracterização das resinas termofixas isoladamente	49
4.4 Caracterização das hastes pultrudadas.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Comportamento das resinas isoladas em relação ao envelhecimento acelerado	57
5.2 Hastes pultrudadas de fibras de vidro	67
5.2.1 Hastes não expostas e parcialmente envelhecidas.....	67
5.2.2 Hastes expostas por 3000 h	73
5.3 Hastes de fibras de carbono	82
5.3.1 Hastes não expostas e parcialmente envelhecidas.....	82
5.3.2 Hastes expostas por 3000 h	89
5.3.3 Efeito na resistência short-beam e à fadiga.....	104
6. CONCLUSÃO	114
7. TRABALHOS FUTUROS	117
REFERÊNCIAS.....	118

RESUMO

Entre os produtos confeccionados com polímeros reforçados com fibras, as hastes pultrudadas têm sido utilizadas em um número crescente de aplicações devido a características como baixa massa, elevada resistência mecânica, baixo custo de manutenção e alta resistência à corrosão, em particular quando comparadas com hastes confeccionadas em materiais convencionais equivalentes. Porém, os mecanismos de envelhecimento e de degradação dos compósitos poliméricos reforçados com fibras precisam ser mais bem compreendidos, particularmente os mecanismos de dano em condições de serviço, em aplicações de engenharia civil ou em águas profundas. Neste trabalho, foi avaliada a exposição de hastes pultrudadas produzidas a partir de fibras de carbono e vidro e resinas epóxi e éster-vinílica após 3000 horas em diferentes ambientes, como exposição à radiação UV, exposição à água do mar e exposição à água a 60 °C. Os principais aspectos microestruturais, físicos, térmicos, químicos, mecânicos e de vida útil das hastes foram avaliados antes e após as exposições. As hastes com fibras de carbono apresentaram maior resistência residual de forma geral quando comparadas às hastes de fibra de vidro, as quais perderam mais de 50% da sua resistência original após exposições de curta duração (744 h). Quando expostas à radiação UV, as hastes com fibras de carbono apresentaram maior resistência residual à tração, assim como quando submetidas a esforços combinados nos ensaios de SBS. O ambiente mais agressivo entre os estudados definitivamente foi a imersão em água destilada. Os resultados dos ensaios de *short-beam* apresentaram melhor relação com os efeitos de degradação do que os ensaios de resistência à tração. Através das análises microestruturais (MO e MEV) foi possível identificar alguns tipos de mecanismos de degradação atuantes em cada condição de envelhecimento acelerado. Após analisar uma combinação de fatores envolvidos, a resina epóxi, dentre as resinas estudadas, foi a que apresentou melhores propriedades de *interface* quando utilizada com fibras de carbono.

Palavras-chave: hastes, pultrudados, durabilidade, águas profundas, envelhecimento, radiação, água salina.

ABSTRACT

Among products made with fiber-reinforced polymers, pultruded rods have been used in an increasing number of applications, due to such features as low weight, high strength, low maintenance costs, and high corrosion resistance, particularly when compared with rods manufactured with equivalent conventional materials. However, the ageing and degradation mechanisms of these polymer composite materials still need to be better understood, particularly the damage mechanisms under various service conditions, such as civil engineering or in deep water applications. This thesis presents an experimental study that evaluates the ageing of pultruded rods produced from reinforced carbon and glass fibers and epoxy and vinyl ester resin matrices when exposed to UV radiation, seawater and distilled water at 60 °C for 3000 hours. The degradation assessment in the different environments was made by analyzing and comparing the microstructural, physical, chemical, thermal and mechanical aspects and the lifespan of the pultruded composite rods before and after accelerated ageing. The carbon fiber rods presented a higher residual resistance considering all the aforementioned aspects when compared to the glass fibers rods, which lost more than 50% of their original resistance after short exposure (744 h) to weathering. When exposed to UV radiation, the carbon fiber rods showed higher residual resistance as compared with other types of degrading conditions. Distilled water was undoubtedly the most aggressive ageing factor in respect to all the evaluated properties and characteristics of the tested rods. The short-beam test results showed higher correlation with the degradation effects than the results of the tensile test. By means of microstructural analysis (SEM and OM), it was possible to identify some types of degradation mechanisms for each kind of applied accelerated ageing. After analyzing a combination of factors involved, it was possible to reach the conclusion that the epoxy resin incorporated with carbon fibers displayed the best overall performance among all possible resin/fiber couples.

Keywords: Rods, pultruded materials, durability, deep water, ageing, radiation, seawater

1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras contínuas de alto desempenho mecânico têm sido utilizados em substituição aos materiais tradicionalmente utilizados na área da engenharia. As principais vantagens que impulsionam o uso dessa classe de compósitos estruturais são a elevada rigidez e a resistência mecânica específicas (razão propriedade mecânica/densidade) e a resistência à corrosão e à fadiga, além da estabilidade térmica [Correia et al., 2005].

Dentre as técnicas de manufatura aplicadas aos compósitos estruturais, destaca-se a pultrusão, que permite a obtenção de perfis, incluindo as chamadas hastes (*rods*), que possuem certa flexibilidade em função da sua espessura e do teor de fibras de reforço. As hastes têm elevada fração volumétrica do reforço e ótimo alinhamento das fibras contínuas na direção da aplicação do carregamento mecânico quando em serviço.

Os compósitos pultrudados vêm apresentando grande aceitação no setor da construção, como, por exemplo, em pontes de pequeno e grande porte [Correia et al., 2005]. Conforme é possível observar na **Figura 1**, a estrutura de apoio da ponte para pedestres na cidade de Ottawa, no Canadá, é feita de vergalhões pultrudados de fibra de vidro e resina epóxi [Composites Manufacturing Magazine, 2017]. Hastes de compósitos reforçados com fibra de vidro (GFRP) são largamente usadas em estruturas da engenharia devido ao seu baixo custo e ao desempenho satisfatório sob condições típicas de serviço.

Em função do aumento do uso de estruturas em GFRP, os estudos da durabilidade desses materiais são relativamente comuns na literatura [Carra et al, 2014; Xian et al, 2012; Cabral-Fonseca et al., 2012]. Cabral-Fonseca et al. [2012], estudando compósitos GFRP após 3000 horas de exposição à água destilada, água do mar, condensação contínua e radiação UV (ultravioleta), revelaram que as resistências à tração e *short-beam* foram levemente afetadas nos compósitos de éster-vinílica, enquanto a resistência à tração caiu drasticamente (~ 80%) nos compósitos de poliéster.

Hastes pultrudadas de compósitos reforçados com fibra de carbono (CFRP) têm sido cada vez mais utilizadas em aplicações estruturais em diferentes campos da

engenharia, devido a algumas características, tais como leveza, facilidade de manuseio e alta resistência à fadiga, fluência e corrosão [Wang et al., 2014]. Os compósitos de CFRP têm mostrado ampla aceitação particularmente no setor de construção civil, como em pontes, onde os CFRP exibem maior eficiência estrutural e durabilidade, maior rendimento, maior vida útil e menor manutenção em comparação com os materiais tradicionalmente usados, como os metálicos, e também quando comparados aos compósitos GFRP, embora ambos exibam restrições com relação à sua ancoragem [King et al, 2012; Canning e Luke, 2010; Tsai et al., 2009].

Hoje, no Brasil, na extração de petróleo em alto mar, são utilizados poços submarinos ou plataformas do tipo flutuante semissubmersível (SS) e unidade flutuante de produção de armazenamento e transferência (*Floating Production Storage and Offloading - FPSO*) (vide fotos na **Figura 2**). As SS são plataformas com estruturas flutuantes largamente empregadas para perfuração, completação e produção. Elas consistem em dois flutuadores compartimentados em tanques com a finalidade de oferecer lastro e flutuação à plataforma. As plataformas semissubmersíveis são ancoradas com Quadros de ancoragem em catenária convencional, *taut-leg* ou *semi-taut-leg* [Girón et al., 2009].



Figura 1. Imagens da ponte de pedestres sendo substituída por uma ponte de FRP na cidade de Mapledurham – UK [Composites Manufacturing Magazine, 2017].

A **Figura 3** mostra um desenho esquemático dos cabos de ancoragem usados na fixação de plataformas. Em serviço, esses cabos estão sujeitos a carregamentos mecânicos estáticos e cíclicos, aplicados na forma de tração e de flexão [Girón et al., 2009].

Os materiais atualmente empregados na confecção de cabos de ancoragem de plataformas são as fibras termoplásticas sintéticas de poli(tereftalato de etileno) (PET), de polietileno de alta densidade (PEAD) [Davies et al, 2011] e de poliamida, assim como de aço [Chaplin et al., 1998]. Uma desvantagem do cabo sintético de amarração de poliéster para águas ultraprofundas, em comparação com o cabo de aço, é que o primeiro é significativamente maior em diâmetro para uma dada capacidade de carga. Outra desvantagem do cabo sintético de fibras termoplásticas é que o custo de manuseio durante a instalação aumenta substancialmente. Cabos CFRP, por outro lado, apresentam eficiência muito superior do ponto de vista estrutural (resistência e rigidez por unidade de massa e volume) em comparação com os cabos sintéticos de fibras termoplásticas.

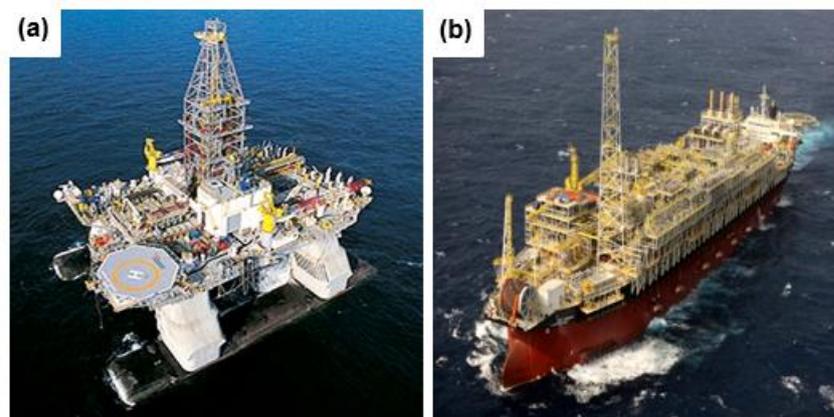


Figura 2. Imagem de plataforma flutuante semissubmersível (a) e de unidade flutuante de armazenamento e transferência (b) [Diário do pré-sal, 2017].

Um fator que pode contribuir para diminuir a vida útil dos materiais utilizados em aplicações *offshore* é o meio ambiente. As condições ambientais definem grande parte do tempo de vida útil dos materiais para aplicações *offshore*. Um ambiente corrosivo, como é o caso daquele em que se encontram os cabos de ancoragem expostos à radiação solar e à água do mar, pode reduzir significativamente a sua

integridade estrutural. A absorção de água e a exposição à salinidade causam alterações microestruturais consideráveis em compósitos de CFRP, invariavelmente diminuindo a sua resistência mecânica, devido à degradação de interface fibra-matriz [Jiang et al., 2014]. Essas mudanças podem se tornar irreversíveis devido à interação química entre moléculas de água e grupos funcionais da resina para o envelhecimento em longo prazo. A radiação também induz a alterações microestruturais notáveis, dependendo do comprimento de onda, da intensidade e da disponibilidade de oxigênio, levando à quebra das cadeias do polímero [Wang et al., 2016; Keller et al., 2016].

Outro efeito importante é a fadiga mecânica, que tende a diminuir a resistência e a rigidez residuais da maioria dos materiais convencionais, tal como o aço, devido à geração e à propagação de trincas. Danos por fadiga são indesejáveis porque podem causar falhas catastróficas nos materiais, em níveis de tensão muito abaixo do seu limite de resistência em carregamento monotônico quase-estático. Quando o material está sujeito a deformações cíclicas e, simultaneamente, a ambientes agressivos, como é o caso de cabos de ancoragem expostos à radiação solar e à água salobra do mar, pode haver redução significativa da integridade do componente estrutural em uso.

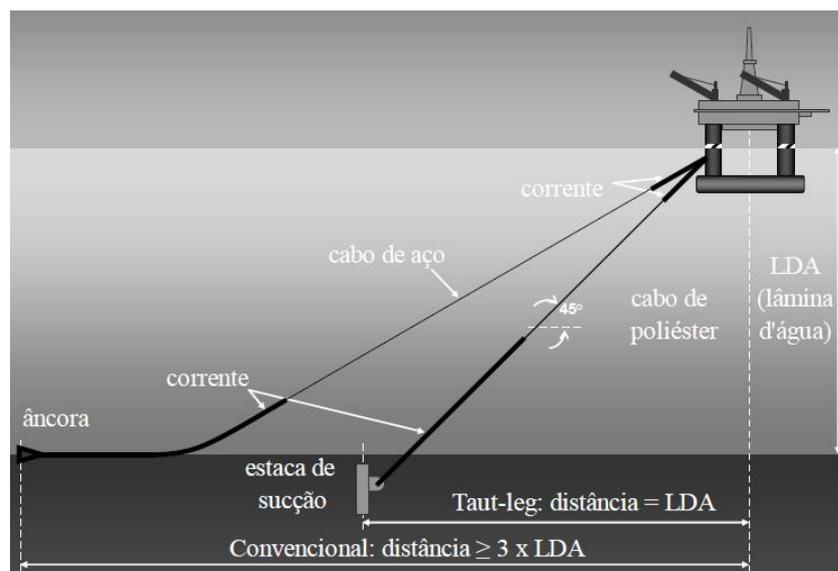


Figura 3. Ancoragem de plataformas em catenária convencional e configuração *taut-leg* [Girón et al., 2009].

Para todo material candidato a uma aplicação estrutural com elevada exigência técnica, é preciso ter uma boa compreensão das suas propriedades e do seu desempenho em condições que simulem, o mais apropriadamente possível, aquelas a que esse material estará sujeito em serviço [Cabral-Fonseca et al., 2012].

Neste trabalho, para explorar o potencial completo de cabos de CFRP como amarras em plataforma *tension-leg* em águas profundas, hastes pultrudadas de fibra de carbono (subelementos de um cabo CFRP) foram avaliadas sob condições que simulam aquelas em serviço, com o objetivo de investigar os efeitos de envelhecimento no desempenho em longo prazo dos cabos de compósitos. Quatro tipos de hastes foram estudadas (sendo elas fabricadas em fibras de carbono ou em fibras de vidro, utilizando-se dois tipos de resina, epóxi ou resina éster-vinílica) sob três condições de envelhecimento (água destilada, água do mar sintética quente e radiação UV combinada com spray de água). Por fim, o sistema mais promissor foi avaliado por intermédio da aplicação de um envelhecimento mecânico (ciclos de fadiga).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese é avaliar as reações químicas e os mecanismos de degradação desenvolvidos nas hastes pultrudadas de material compósito, produzidas a partir de duas fibras (vidro e carbono) e de duas resinas termorrígidas (epóxi e éster-vinílica) quando submetidas a condições tipicamente encontradas em ancoragem de plataformas de extração de petróleo. Essa investigação foi realizada por meio de propriedades térmicas, físicas, químicas e mecânicas. Para tal, este trabalho tem como objetivos específicos:

- Avaliar os efeitos de degradação, por meio de envelhecimento acelerado em diferentes ambientes agressivos, tais como água salina, água destilada aquecida e radiação ultravioleta, nas propriedades de resistência à tração e *short-beam*;
- Determinar os fatores operantes nos ambientes de envelhecimento, avaliando as hastes submetidas a fatores mecânicos, tais como ciclagem em níveis elevados de tensão (aplicação de carregamento em fadiga após exposição ambiental), e estudando os efeitos observados nas curvas $S \times N$;
- Caracterizar os diferentes danos gerados pelos efeitos de degradação dos compósitos nas diferentes formas e estágios de decaimento por meio de análises microestruturais;
- Determinar o compósito ou o sistema fibra/matriz mais promissor, considerando a sua aplicação estrutural em águas profundas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Compósitos pultrudados*

No processo de manufatura de compósitos poliméricos fibrosos, denominado pultrusão, feixes ou fitas de fibras de reforço contínuo são impregnados por uma resina líquida e tracionados, através de uma matriz aquecida que dá formato ao produto (perfilado), por intermédio de lagartas situadas no final da linha de produção. A seção emergente na matriz passa subsequentemente por um forno e é inteiramente curada e fica pronta para o corte no comprimento adequado ou então para o bobinamento. O processo básico para compósitos com resina termofixa é apresentado na **Figura 4**.

Certos parâmetros, juntamente com as matérias-primas, podem ser variados a fim de obter um produto com um conjunto definido de especificações. O processo de pultrusão é simples no conceito, principalmente quando comparado a outras técnicas de fabricação, mas é complexo nos detalhes operacionais. Cabe a cada empresa produtora de perfis pultrudados estabelecer um procedimento de produção pelo qual tais parâmetros sejam bem definidos e controlados [Silva, 2000].

Assim como em outras técnicas empregadas para a produção de compósitos, um dos maiores atributos no processo de pultrusão é a ampla variedade de materiais (reforço e resinas) que podem ser empregados para prover propriedades adequadas aos materiais compósitos, além de uma excelente razão custo-benefício [Lechkov e Prandzheva, 2011].

Na seleção de um reforço, alguns fatores devem ser levados em consideração, incluindo o tipo do reforço, as suas propriedades físicas, mecânicas e químicas, a forma, a distribuição, a orientação e a proporção. No Brasil, o mercado de pultrudados trabalha essencialmente com fibras de vidro, com pouco desenvolvimento tecnológico de aplicações de alta resistência com as demais fibras, como carbono e aramida.

Resinas termofixas (poliéster, epóxi, éster-vinílica, poliuretano e fenólica) e termoplásticas (poli(sulfeto de fenileno) - PPS, acrilonitrilo butadieno estireno - ABS, nylon 6 e poli(metil metacrilato - PMMA)) têm sido usadas no processo de pultrusão. Elas possuem características importantes, como adequada viscosidade, tempo de gel prolongado dentro do tanque de impregnação (*pot life*), alta reatividade e boa “molhabilidade” da superfície das fibras.

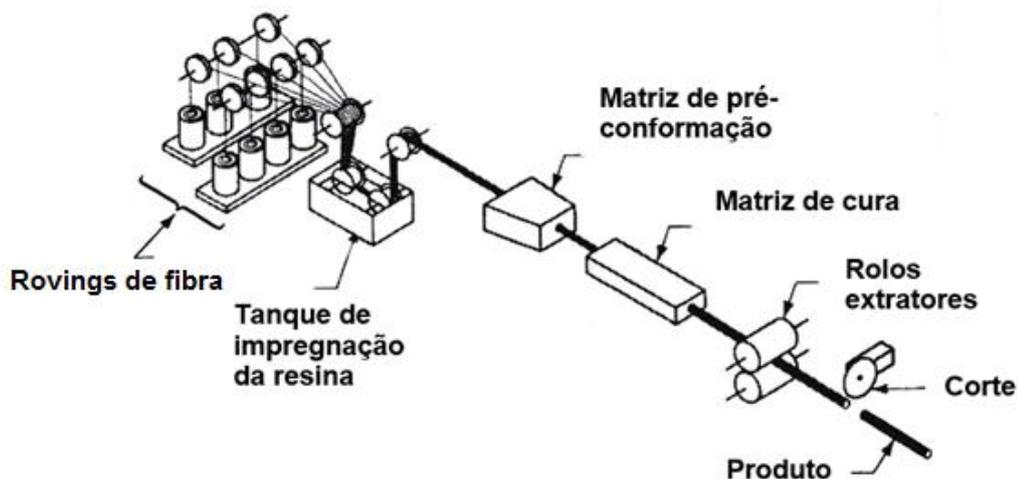


Figura 4. Esquema básico do processo de pultrusão tradicional [adaptado de Campbell, 2004].

A durabilidade limitada de estruturas de engenharia utilizando materiais tradicionais como o aço e o concreto, juntamente com o aumento dos custos de manutenção dessas estruturas convencionais, tem possibilitado o uso desses compósitos pultrudados [Bakis et al., 2002; Hollaway, 2003]. Eles têm sido muito úteis e cumprido um papel proeminente no desenvolvimento de tecnologias avançadas de construção civil. Entretanto, os compósitos reforçados com fibra de vidro estão propensos a se degradar quando expostos a condições ambientais severas, por exemplo, com a influência de base alcalina encontrada na composição do concreto [Kim et al., 2008].

Nas últimas quatro décadas, a durabilidade dos compósitos reforçados com fibra tem sido amplamente investigada, sobretudo para aplicações na indústria civil [Liao et al., 1999; Hollaway, 2001; Micelli e Nanni, 2004; Sun et al., 2012]. A degradação ambiental dos materiais compósitos nos vários tipos de ambientes, como úmidos, alcalinos, salinos, de alta temperatura, molhados e com ciclos de secagem, é o principal interesse de estudo.

As hastes de materiais compósitos pultrudados na forma de perfis cilíndricos têm sido utilizadas em um número crescente de aplicações. Há muitos exemplos de

pontes e edifícios que se utilizam destas hastes como elementos estruturais [Keller, 2001; Noisternig, 2000]. Essas aplicações estruturais foram inicialmente conduzidas no âmbito de projetos-piloto ou de pesquisa no setor de engenharia civil [Al-Mahmoud et al., 2011; Nanni, et al., 1996; Nanni et al., 1994], mas agora estão encontrando o seu próprio caminho em termos de perspectiva para outros setores, tais como o setor elétrico, em linhas de transmissão de energia [Kar et al., 2012] e o de *offshore*, nas plataformas de petróleo [Sparks et al., 2003]. Isso se aplica principalmente a hastes pultrudadas à base de fibra de carbono, que, além de leves e de alta resistência específica, são capazes de resistir à pressão externa da água sem colapsar, além de sua resistência a cargas estáticas e à fadiga ser significativamente superior à do aço [Sparks et al., 2003]. Para aplicações *offshore*, os materiais estruturais utilizados necessitam de uma elevada resistência a ambientes agressivos (como o salino), operando em temperaturas relativamente altas (na transição da linha d'água do mar, em que o sol incide diretamente no componente estrutural) e sob a ação de cargas de fadiga.

No Brasil, a empresa STRATUS Compostos Estruturais Ltda. trabalha basicamente com perfis pultrudados. Ela os produz reforçados com fibras de carbono desde 2012 e vem investindo na aceitação de produtos com esse material por um mercado mais amplo.

3.2 Cabos de materiais compósitos pultrudados

Os estudos de cabos de compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono estão normalmente direcionados ao setor de engenharia civil [Noisternig, 2000; Motoya et al., 2002], sendo cada vez mais usados, por exemplo, em cais de pontes (*bridge piers*), onde esses materiais têm de suportar ambientes agressivos denominados *salty breezes*. Outro tipo de esforço crítico frequentemente verificado nesses cabos são as altas taxas de deformação a que são submetidos em serviço. Motoya et al. [2002] investigaram cabos 1x7 de hastes compósitas de resina epóxi reforçada com teor volumétrico de fibras de carbono, V_f , de 68%, com cada haste contendo 12.000 fibras de carbono (precursor PAN –poliacrilonitrila) e 3 mm de diâmetro. O cabo final possuía 10,5 mm de diâmetro, como mostrado na **Figura 5**. No

estudo, foi observada redução da carga de ruptura do cabo em diferentes taxas de deformação aplicadas.

O interesse nos cabos em material compósito vem crescendo e visa seu uso para extração de petróleo em águas profundas e ultraprofundas. O IFP (Institut Francais du Petrole) e a empresa Freyssinet iniciaram estudos em 2002 [Odrú e Geffroy, 2002] com o intuito de aplicá-los nesse setor, devido à evolução da produção no Golfo do México, na África Ocidental e no Brasil, em faixa de profundidades de 1.000 a 3.000 m. A principal motivação é o alto peso dos sistemas de subida e de amarração, que aumenta com a profundidade. Uma solução seria utilizar materiais mais leves, como os compósitos poliméricos avançados.

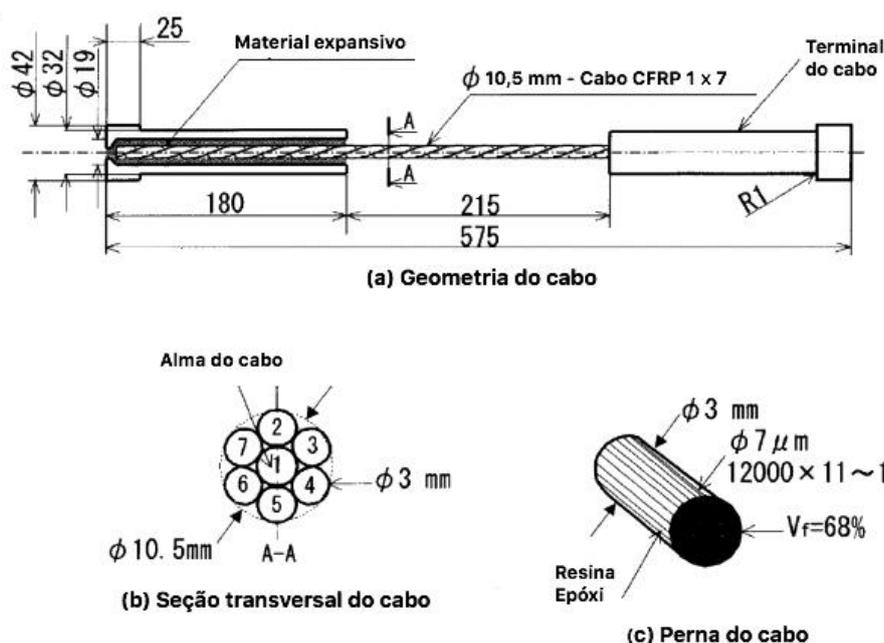


Figura 5. Desenho esquemático de um cabo 1x7 confeccionado com hastes pultrudadas de resina epóxi reforçada com fibras de carbono (a), seção transversal do cabo (b) e haste, subelemento do cabo (c) [adaptado de Motoya et al., 2002].

O desenvolvimento tecnológico das linhas de compósitos é, em grande parte, centrado em torno de hastes, tendões e cabos *stranded* para aplicações na engenharia civil, tais como concreto pré- e pós-tensionados e pontes estaiadas. Os cabos de compósito de fibra de carbono (CFCC) foram desenvolvidos pela empresa

Tokyo Rope, enquanto os cabos de fibra de carbono avançada (NACC) foram desenvolvidos pela Nippon Steel, conforme exemplifica a **Figura 6**. Implantaram-se, assim, esses produtos em diversas aplicações da engenharia civil ao redor do mundo [Karbhari, 1998].

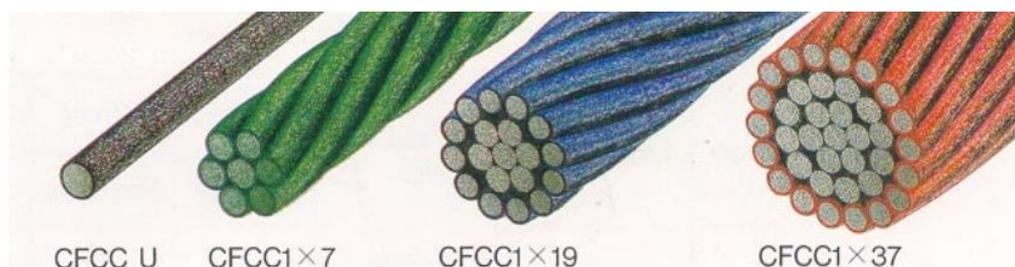


Figura 6. Exemplos de cabos de fibra de carbono: (a) CFCC - Carbon Fiber Composite Cable [Karbhari, 1998].

Outras tecnologias que utilizam fibra de carbono como elemento de reforço em aplicações estruturais de engenharia civil incluem as hastes e os tendões *leadline* desenvolvidos pela Mitsubishi Chemical Company. Elementos *leadline* reforçados são hastes circulares pultrudadas de fibras de carbono unidirecionais e resina epóxi, em que 65% da fração volumétrica do compósito correspondem às fibras. As hastes tipo *leadline* fabricadas pela Mitsubishi Chemical foram utilizadas na ponte Birdie Bridge, reforçada com materiais compósitos. A **Figura 7** mostra um exemplo de ponte usando tendões CFCC (Birdie Bridge em Ibaraki Prefecture, Japão).

Os sistemas de linhas de amarração de poliéster existentes para águas ultraprofundas são significativamente maiores em diâmetro para uma dada capacidade de carga se comparados com as linhas de aço. Outra desvantagem é que são necessárias embarcações de manuseio para facilitar a instalação, aumentando assim os custos de implantação do sistema. Nesse sentido, os cabos de compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono têm a vantagem de poder utilizar as frotas existentes, equipadas para lidar com linhas de aço sem que seja necessária quase nenhuma modificação.



Figura 7. Ponte Birdie, fabricada com tendões CFCC (Ibaraki Prefecture, Japão) [Karbhari, 1998].

As vantagens da associação das TLP (*tension-leg platforms*) com os materiais compósitos se baseiam no fato de que, quanto mais leve o material da TLP, maior estabilidade ele terá a grandes profundidades. As TLP atualmente produzidas e instaladas no Golfo do México e no Mar do Norte foram feitas a partir de aço e projetadas para ter flutuação neutra. Com o espessamento da lâmina d'água, a influência da pressão de colapso requer um acréscimo na espessura das tubulações/tendões de aço, exigindo um aumento do tamanho da TLP para suportar o seu peso, com custos adicionais significativos. Na **Figura 8** é apresentado um esquema de uma típica estrutura TLP, onde estão indicados os tubos de aço (*steel pipe tendons*) que suportam a plataforma.

As fibras de carbono são excelentes candidatas para enfrentar o desafio da confecção de amarras leves. A Soficar, uma fabricante de fibras contínuas de carbono, desenvolveu um método para pultrudar hastes com diâmetro de 6 mm, exibindo um desempenho mecânico em tração muito próximo do valor ideal. A Freyssinet, empresa líder mundial em protensão e especialista em pontes estaiadas, desenvolveu o sistema de ancoragem que permitia a transmissão de cargas entre a estrutura de aço e as amarras de fibra de carbono. O cabo de compósito foi constituído com 19 hastes (subelementos) em um agrupamento hexagonal, sendo que cada haste é revestida por uma camada de HDPE com 2 mm de espessura. Espaços vazios entre as hastes foram preenchidos com um polímero impermeável para ajudar o compósito a resistir a altas pressões hidrostáticas e a protegê-lo contra os efeitos do atrito.

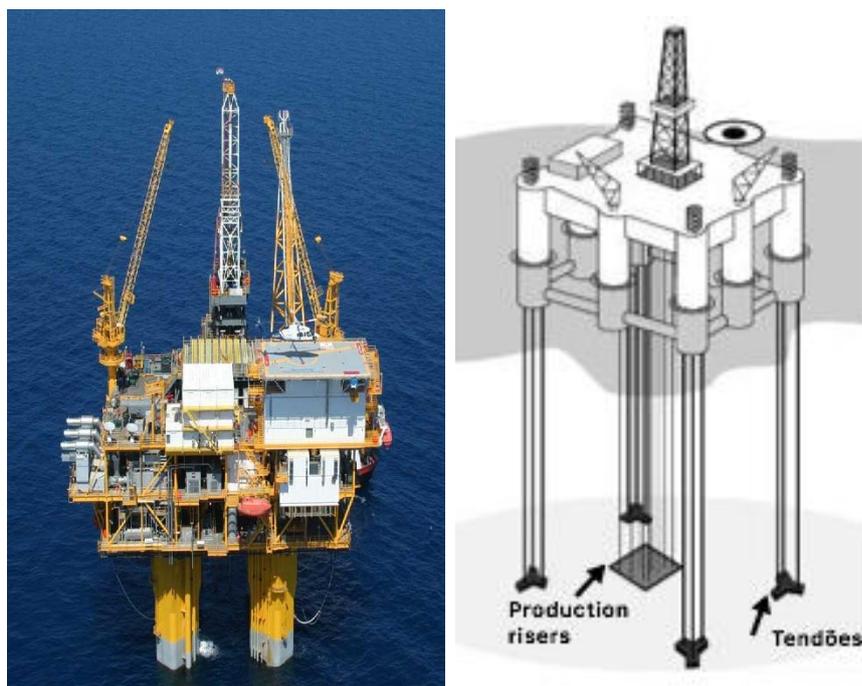


Figura 8. Desenho esquemático da estrutura de uma plataforma TLP [Petro gas News, 2017; adaptado de seasoft.org, 2017].

O cabo final em forma hexagonal também foi revestido por uma camada de HDPE com 35 mm de espessura, sendo os espaços vazios preenchidos com polímero não compressível. Esse estudo apresentou as seguintes vantagens de trabalhar com materiais pultrudados unidirecionais com os subelementos de cabos: alto nível de flexibilidade para projetar a capacidade necessária do cabo; elevado nível de segurança, visto que cada subelemento funciona individualmente, sem a propagação de defeitos que ocorreria em uma estrutura monolítica/integral; e inexistência de limite de tamanho para o sistema de amarração. As características obtidas em ensaios dos subelementos individuais foram representativas do conjunto do cabo como um todo.

O primeiro cabo foi ciclado a uma amplitude de tensão de 400 MPa, o que corresponderia à chamada onda de cem anos. O segundo e o terceiro ensaios foram realizados para uma amplitude de 600 MPa, o que corresponderia à onda de mil anos. Quando o cabo foi submetido a um nível de carga de 45% de ruptura, suportou cerca de 2,1 milhões de ciclos. A principal conclusão desse estudo foi que não houve efeitos detectáveis de fadiga, seja durante a aplicação das cargas cíclicas, seja durante os ensaios de ruptura residual subsequente em tração monotônica quase-estática. Em

todos os casos avaliados, a tensão trativa última (de ruptura) foi muito próxima da tensão de falha dos cabos não fadigados.

Na sequência, a Freyssinet, a Soficar e a Doris Ingénierie propuseram tendões de compósitos com fibras de carbono para a ancoragem de TLP em águas profundas. Nesse estudo, investigaram o produto 3C-Tendons[®], confeccionado a partir de subelementos compostos de 19 hastes paralelas de 6 mm de diâmetro cada uma e montados sem torção. As hastes foram fabricadas por pultrusão e com uso de resina epóxi e fibra de carbono T700 (**Figura 9**) [Sparks et al., 2003].

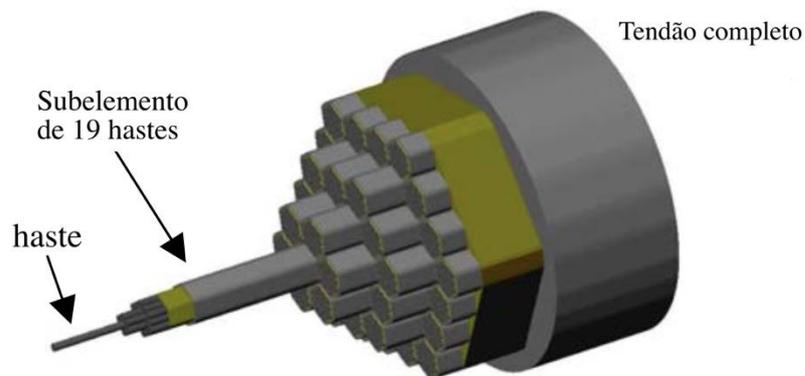


Figura 9. Ilustração da construção típica do tendão de compósito, com 37 subelementos [adaptado de Sparks et al., 2003].

Cada subelemento foi protegido por uma capa de PEAD (poli(etileno) de alta densidade), e os vazios entre eles foram preenchidos por um polímero incompressível à prova d'água. O tendão incluía 37 subelementos no total. Não houve torção destes ou das hastes, melhorando assim a distribuição da carga entre as hastes e evitando a fricção entre eles. Atualmente, esses cabos são utilizados em pontes, como, por exemplo, a Laroin Footbridge. Tanto os cabos com hastes desprotegidas como os com hastes protegidas pelo HDPE e submetidos a carregamento severo em fadiga mantiveram a resistência à tração original e também resistiram bem aos ensaios de envelhecimento com água do mar, sem perda de resistência. Esse produto mostrou um grande potencial de aplicação em linhas de amarração permanente em águas profundas e ultraprofundas (*MODU*).

Jackson et al. [2004] iniciaram as investigações de cabos de compósitos para aplicá-los nesse setor. Jackson et al. [2005] mostraram o potencial de aplicação dos cabos compósitos por meio de um projeto conjunto entre as empresas DeepSea e PETROBRAS. Foram produzidos três protótipos de cabos com capacidade de 180 ton. ensaiados em tração monotônica quase-estática, fadiga trativa e dobramento cíclico. A configuração dos cabos era análoga ao cabo de aço espiral (*strand wire rope*) apresentado na **Figura 10**. As terminações para as linhas de amarrações foram feitas com soquetes do tipo aberto, em que as hastes são banhadas por uma resina conhecida como *wirelock* [Wirelock manual, 2017].

Sob carregamento em tração, o cabo de carbono falhou com 96.7% da carga projetada (174 toneladas) e os cabos submetidos previamente a carregamento dinâmico romperam com cargas acima da carga de ruptura estimada (205 toneladas). As ciclagens (140 mil ciclos) foram realizadas em 10 e 40% da carga de ruptura em tração originalmente calculada para o cabo [Jackson et al., 2005].

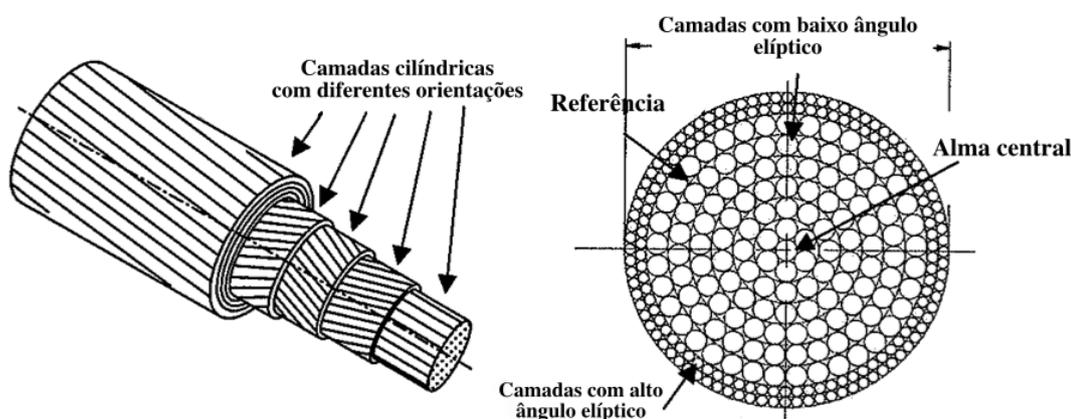


Figura 10. Imagens de um cabo de compósito de FC em matriz polimérica [adaptado de Jackson et al., 2005].

A **Figura 11** compara os materiais utilizados como linhas de ancoragem, nos quais estão presentes os compósitos de fibras de carbono e matriz polimérica e linhas de aço e de poliéster, em termos de resistência e módulo específicos [Karbhari, 1998]. É possível notar os altos valores para os compósitos com fibra de carbono e pultrudados, apresentando grandes vantagens quando comparados aos demais materiais.

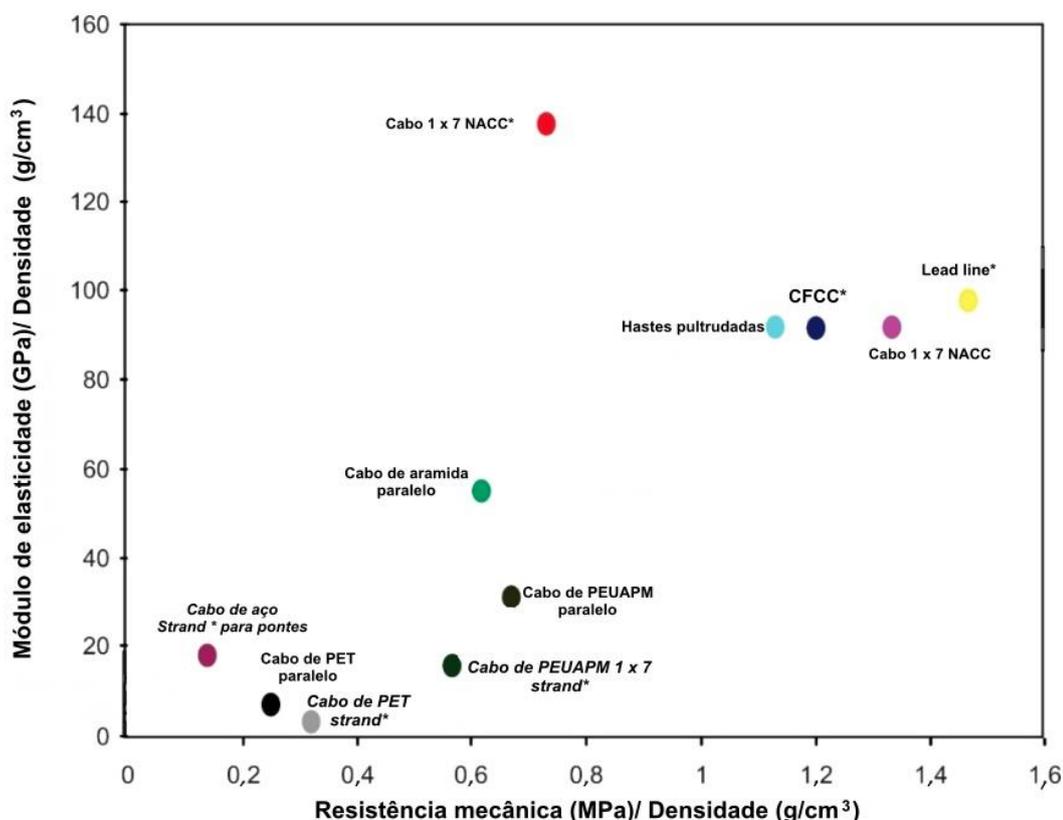


Figura 11. Resistência *versus* módulo específico dos materiais utilizados em linhas de ancoragem [adaptado de Karbhari, 1998].

Na indústria do petróleo e gás, dois consórcios de empresas, Aker Kvaerner/ConocoPhillips e Freyssinet/Soficar/Doris Ingénierie, têm pesquisado tecnologia de tendão civil aplicado aos requisitos de amarração de *tension-leg platforms*. Kvaerner/Conoco patentearam um produto chamado “Comptether”, dedicado à prática de ancorar TLP. O cabo é formado por 781 hastes fabricadas por pultrusão, cada uma delas com 6 mm de diâmetro, agrupadas em 13 pernas, cada qual contendo 31 ou 85 unidades. Um perfil de PVC (poli(cloreto de vinila)) é usado para separar as pernas, e um revestimento exterior de HDPE é empregado para proteger a perna do perfil em PVC (Figura 12). A terminação proposta foi baseada em *casting*, utilizando uma resina epóxi [Botker et al., 2002].

Em resumo, a tecnologia de produção de cabos a partir de materiais compósitos pultrudados apresenta enorme potencial de aplicação, tanto em setores de engenharia civil quanto em águas profundas. A partir das comparações feitas com

linhas de aço e linhas sintéticas, as hastes invariavelmente mostram-se uma alternativa viável. As hastes dos diferentes estudos avaliados apresentaram propriedades mecânicas homogêneas, embora ainda não existam estudos aprofundados sobre a durabilidade desses materiais.



Figura 12. Produto chamado “Comptether” da Kvaerner/Conoco [Botker et al., 2002], ilustrando o corpo (a) e o armazenamento do cabo (b).

3.3 Resinas termorrígidas em compósitos pultrudados

A Integridade estrutural e o desempenho dos compósitos poliméricos são fortemente dependentes da estabilidade interfacial fibra/matriz [Murthy et al., 2009], que é diretamente ligada ao desempenho das resinas poliméricas. Além de ter o papel importante de transferir carga para a fibra, essas resinas protegem as fibras dos ataques ambientais [Choqueuse and Davies, 2008].

Atualmente, os sistemas de resinas termofixas de alto desempenho comumente usados na produção de compósitos pultrudados são as resinas epóxi e éster-vinílica, com maior resistência mecânica a ambientes agressivos [Marouani et al., 2012]. A resina éster-vinílica se distingue por apresentar maior estabilidade química, devido aos grupos menos polares na cadeia principal e também aos grupos fortes do agente de cura, quando comparada à resina epóxi [Choqueuse and Davies, 2008].

A resina epóxi ou poliepóxido é um termofixo que contém pelo menos dois grupos epóxi terminais quando misturada ao agente de cura; esse polímero apresenta

cadeias longas constituídas de grupos epoxídicos em suas extremidades, tal como mostrado na **Figura 13** [Lacerda, 2010]. A resina mais utilizada é a produzida baseada no éter de diglicidil bisfenol A (DGEBA).

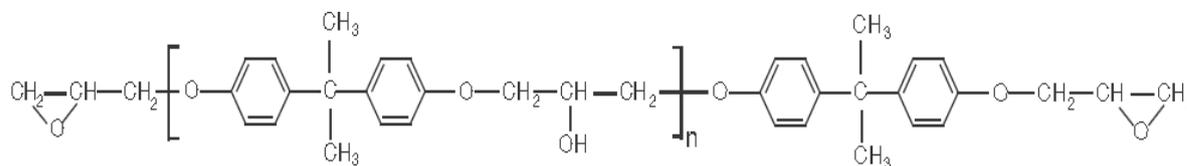


Figura 13. Estrutura de uma resina epóxi do tipo DGEBA [Lacerda, 2010].

O desempenho e as características – tais como tenacidade, rigidez e resistência a altas temperaturas – das resinas epóxi são controladas pela quantidade de bisfenol A; a resistência química é mais afetada pelas ligações químicas feitas pelo éter e as propriedades adesivas, pelos grupos hidroxila e epóxi presentes. As resinas poliéster e epóxi são as resinas termofixas mais utilizadas do mundo, com características superiores a maior parte das demais resinas termofixas [Kersting, 2004].

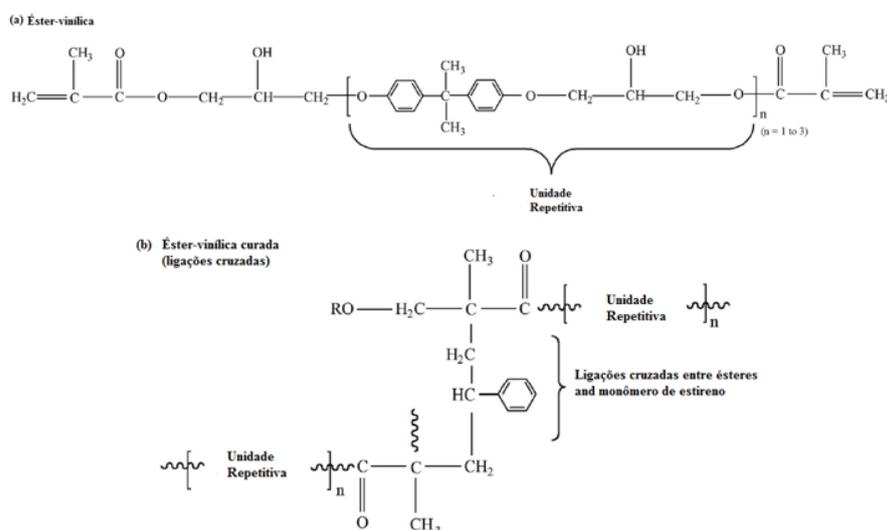


Figura 14. Estrutura de uma resina éster-vinílica antes (a) e após (b) a formação das ligações cruzadas [adaptado de Sawpan et al., 2014].

Já as resinas éster-vinílicas são produtos de um poliéster insaturado sintetizado por meio de polimerização entre o ácido metacrílico e o diglicidil éter do bisfenol A

(DGEBA) [Kersting, 2004]. A éster-vinílica (**Figura 14(a)**) é dissolvida em um monômero ou em um diluente reativo, normalmente o estireno, e o resultado é um líquido de baixa viscosidade (resina éster-vinílica). O estireno participa ativamente da reação de cura para formar um polímero reticulado de éster-vinílica (**Figura 14(b)**). As resinas éster-vinílicas diferem dos poliésteres insaturados convencionais por conterem apenas um grupo éster em cada extremidade da molécula de polímero e também um grupo metil que ocupa muito espaço com relação aos outros grupos, dificultando, assim, o acesso de moléculas maiores, sendo, portanto, menos susceptíveis ao ataque químico [Sawpan et al., 2014]

3.4 Degradação de resinas poliméricas

A degradação é qualquer reação química intra e intermolecular que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto orgânico. Pode ser causada por diferentes tipos de agentes físicos e químicos, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso/ambiente. Pode modificar irreversivelmente as propriedades dos materiais [Chandra, 1998; De Paoli, 2008].

A degradação de um material polimérico pode ter sua origem em diferentes aspectos combinados, implicando em uma análise mais complexa dos resultados e dos produtos gerados nas correspondentes reações químicas. A degradação do polímero depende da natureza e das condições a que ele é submetido, podendo variar a partir de fatores abióticos (sol, calor, umidade) até a assimilação por micro-organismos (bactérias e fungos).

As reações de degradação abiótica das resinas poliméricas podem ser classificadas como degradação térmica, mecânica e química (fotodegradação, termo-oxidação e foto-oxidação); por outro lado, a degradação biológica é conhecida como biótica [Azwa et al, 2013, Catto, 2015; Rosmary, 2008].

Os diferentes tipos de degradação podem ser analisados, segundo Kelen [1983], pelos seguintes aspectos:

- Em relação à severidade da degradação, pode ser superficial ou estrutural (mássica);
- Em relação aos mecanismos gerais das reações de degradação, pode ocorrer com e sem a cisão da cadeia principal dos polímeros;

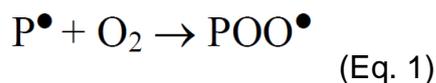
- De acordo com a atuação dos agentes de degradação, pode ter como causa o processamento do polímero, as condições de uso do polímero/produto ou após o uso do material polimérico;
- Por fim, em relação aos agentes ou fatores causadores da degradação polimérica, pode ocorrer pela ação de agentes físicos (radiação solar, temperaturas, atrito mecânico), agentes químicos (água, ácidos, bases, oxigênio, solventes, ozônio e outros poluentes atmosféricos) e biológicos (micro-organismos, tais como fungos e bactérias).

3.4.1 Degradação térmica

O termo degradação térmica se refere aos processos químicos e físicos que ocorrem em temperaturas superiores suportadas pelas estruturas poliméricas, podendo induzir à mudança das mesmas quanto às suas estruturas químicas. O aumento da temperatura acelera os processos de degradação nos polímeros, tais como oxidação, ataque químico e *creep*.

A sensibilidade térmica dos polímeros provém do fato de que as cadeias são formadas por átomos ligados por ligações covalentes, cujas energias de dissociação estão na faixa de 300-850 kJ.mol⁻¹. Essas ligações podem ser quebradas se energia igual ou superior for fornecida em forma de calor, em um período curto ou longo. Outro fator que pode ter influência direta são as ligações inter e intramoleculares, que irão determinar diretamente a temperatura de início de decomposição térmica. A molhabilidade a uma determinada temperatura também afetará a sua estabilidade térmica.

Em qualquer um dos casos de quebra de ligações químicas homolíticas, provocadas por iniciação térmica, haverá a produção de radicais livres. Na presença de O₂ ocorrerá a oxidação. A oxidação é geralmente considerada o mais sério dos problemas quando se utiliza polímeros em altas temperaturas. A estrutura do polímero está diretamente ligada à influência da temperatura nos processos oxidativos. A termo-oxidação é iniciada pela reação dos radicais livres com o oxigênio para formar radicais peróxidos, como apresentado abaixo:



A concentração de radicais livres nos polímeros pode ser aumentada com a luz ultravioleta, com a radiação ionizante (raios-X) ou pela presença de metais de transição. Uma vez que os radicais de peróxido são formados, os polímeros sofrem reações mais lentas de propagação que quebram as cadeias de polímero. Durante a degradação da matriz, muitos processos ocorrem simultaneamente: difusão de oxigênio no polímero, difusão de produtos da degradação para fora do mesmo, reação de oxigênio com o polímero, reação de degradação térmica no polímero e, por fim, reações de degradação e oxidação pelos produtos formados pela matriz e por produtos formados com oxigênio [Martim, 2008]. Um esquema do início do processo de oxidação no polímero está apresentado na **Figura 15**.

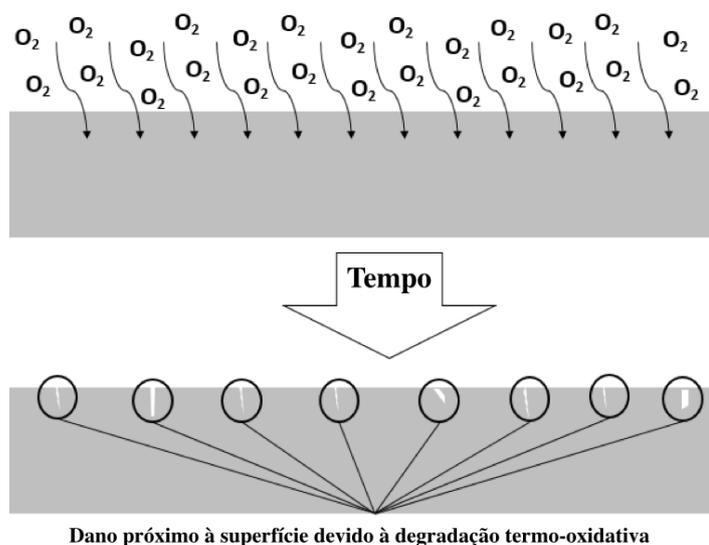


Figura 15. Esquema da difusão do oxigênio na resina polimérica devido à degradação térmico-oxidativa [adaptado de Martin, 2008].

3.4.2 Degradação química

A transformação química é outro parâmetro importante na degradação abiótica. Poluentes atmosféricos e agroquímicos podem interagir com os polímeros, mudando as propriedades macromoleculares. Entre os produtos químicos que provocam a

degradação dos materiais, o oxigênio é o mais poderoso. Sua forma atmosférica (O_2 e O_3) ataca as ligações covalentes produzindo radicais livres [Catto, 2015].

A hidrólise é outra maneira através da qual os polímeros podem ser submetidos à degradação química. Esse ataque envolve reações químicas do polímero (termoplástico ou termofixo) com o fluido. Ésteres, amidas, imidas e carbonatos são particularmente susceptíveis; quando esses grupos estão localizados na cadeia principal em vez da cadeia lateral, se segue a cisão da cadeia. Um esquema de hidrólise pode ser observado na **Figura 16**.

Em polímeros termofixos, a reação de hidrólise geralmente ocorre quando eles são imersos em soluções aquosas. O equilíbrio dessa reação depende da dissolução dos produtos de hidrólise. Componentes de baixa massa molecular, formados pela reação de hidrólise ou já presentes na resina polimérica, são lixiviados da resina, resultando em uma deterioração das propriedades. Esse efeito é especialmente visto nos compostos expostos à água destilada [Van de Velde et al., 2001].

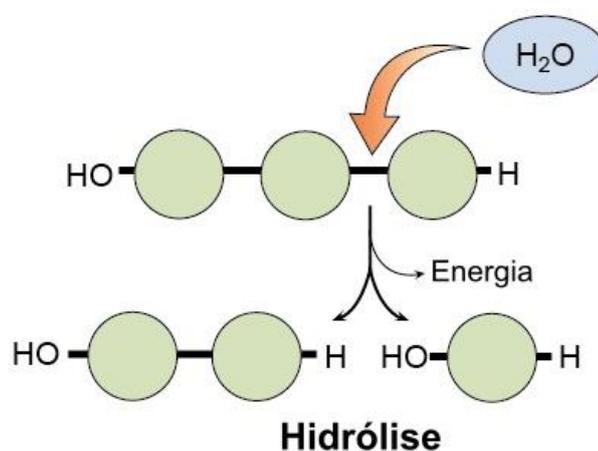


Figura 16. Esquema de uma reação de hidrólise [adaptado de online.science.psu.edu, 2017].

3.4.3 Degradação mecânica

O mecanismo de fadiga em polímeros depende de variáveis, incluindo a frequência e a amplitude do ciclo de tensão mecânica e a característica viscoelástica dos polímeros. Dentre os modos de fadiga em polímeros estão a fadiga térmica e a fadiga mecânica. O fato de os polímeros apresentarem características viscoelásticas

faz com que, sob carregamento cíclico, haja histerese, causando dissipação de energia durante a deformação, gerando calor. Esse aumento de temperatura depende de fatores tais como a temperatura do ambiente, a frequência e a amplitude de aplicação do carregamento. Outros fatores que também influenciam são o atrito interno do material, a condutividade térmica e o calor específico. Quando há geração de calor, o polímero falha devido à deformação plástica, em termos macroscópicos. Essa é a chamada fadiga térmica.

Se a tensão é reduzida, a geração de calor também é reduzida e o número de ciclos até a falha final aumenta. No entanto, durante o carregamento cíclico, o modo de falha do polímero não será fadiga térmica e sim fadiga mecânica, com iniciação e propagação de trincas. Ao contrário dos metais, nos polímeros a falha térmica é o mecanismo de maior potencial de falha quando são feitos ensaios de fadiga mecânica. Nesse caso, a falha que acontece não é necessariamente por fratura do corpo de prova, ou seja, por fratura mecânica, mas a falha pode acontecer devido a uma excessiva deformação plástica (fadiga térmica). O polímero falhará, portanto, pela baixa rigidez atingida [Olivier, 2007; De Paoli, 2008].

3.3.4 Degradação por radiação

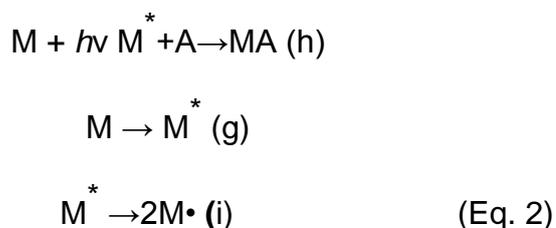
Os processos fotoquímicos se referem a mudanças químicas e físicas que ocorrem quando radiação é absorvida pelo polímero [Martin, 2008]. A foto-oxidação é iniciada pela radiação solar, que resulta da absorção de radiação UV pelos cromóforos e dos estados de excitação das macromoléculas.

Considerando especificamente os polímeros, também temos que distinguir entre dois tipos diferentes de sistemas que absorvem luz, ou dois tipos de cromóforos: intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são os cromóforos presentes na cadeia da macromolécula, ou seja, são intrínsecos ao polímero. Em outras palavras, o polímero possui, em sua estrutura, grupos químicos que sofrem transições eletrônicas ao absorver luz nas faixas de comprimento de onda abrangidas pelo espectro solar ou pelo espectro das lâmpadas usadas em iluminação artificial. Já os elementos do segundo grupo, os extrínsecos, são causadores dos processos de reações fotoquímicas nos polímeros, pois são contaminações ou defeitos na cadeia que absorvem luz na região do espectro solar.

Os principais processos que ocorrem durante a absorção de luz e imediatamente após a mudança para o estado excitado com a absorção do fóton são as transições não radiativas e, por fim, as transições radiativas. Os grupos químicos mais comuns, presentes nos polímeros ou nas suas contaminações, que serão responsáveis pela absorção de luz na região do espectro solar, são: as ligações duplas C=C conjugadas, os anéis aromáticos (C₆H₅) ou a ligação C=O [De Paoli, 2008].

O estado em que ocorre a maioria das reações fotoquímicas é diretamente influenciado por três importantes características: tempo longo de vida excitado, estado de maior energia entre elétrons desemparelhados e distância interatômica em relação ao estado fundamental. Esses fatores favorecem a quebra homolítica da ligação química no estado excitado, levando à formação de radicais livres. Pode, então, haver dois tipos básicos de reações fotoquímicas em macromoléculas, mostrados na Equação 2. [Maxwell et al., 2005; Woo et al., 2007].

O processo *g* representa a absorção de luz por qualquer cromóforo presente no polímero (intrínseco ou extrínseco), gerando um estado excitado M*. Em *h* esse estado excitado reage com uma molécula A no estado fundamental (oxigênio ou um aditivo, por exemplo), gerando um produto MA. Uma macromolécula no estado excitado sofre uma quebra homolítica de uma ligação química localizada no cromóforo, gerando dois macroradicais livres, M•. No caso de um cromóforo extrínseco, o processo *i* pode gerar radicais livres que irão abstrair hidrogênios da macromolécula, iniciando a reação radicalar em cadeia. No caso de um cromóforo intrínseco, os radicais livres produzidos no processo *i* poderão iniciar a oxidação ou mesmo causar reticulação, dependendo do ambiente e do polímero, gerando o processo de foto-oxidação.



Dois fatores podem agravar ainda mais a degradação: (a) as moléculas de água potencializam as reações de foto-oxidação devido ao aumento de íons de OH⁻ e H⁺; e

(b) as moléculas de água podem se alocar nos espaços de volume livre entre as moléculas do polímero, aumentando a mobilidade dos radicais livres com as camadas da superfície, acelerando a foto-oxidação [Maxwell et al., 2005]. Com a profundidade, a intensidade da radiação UV diminui; por isso, o processo de degradação tende a ser um processo superficial. Somente quando há oxigênio no processo é que existe também um balanço entre a radiação UV e a difusão do oxigênio no material e na temperatura, o que acelera essa difusão.

3.3.5 Degradação biótica ou biodegradação

A biodegradação é uma transformação bioquímica de compostos na mineralização por micro-organismos. A mineralização de compostos orgânicos produz CO₂ e água sob condições aeróbicas e metano e CO₂ em condições anaeróbicas. Os processos de hidrólise, foto-oxidação e desintegração física de polímeros podem aumentar a biodegradação dos polímeros, aumentando a sua área superficial microbiana ou reduzindo a massa molecular [Catto, 20015; Singh et al., 2008].

A degradação de compósitos polímeros com resinas termofixas é um pouco diferenciada dos compósitos com resinas termoplásticas, pois estes últimos não apresentam alta sensibilidade à mineralização. O foco desse estudo será os processos abióticos apresentados.

3.4 Envelhecimento em compósitos poliméricos

Os mecanismos de perda do desempenho de pultrudados poliméricos reforçados com fibras de carbono em ambientes *offshore* e em águas profundas, sejam eles de envelhecimento térmico, físico e químico ou de danificação mecânica, ainda precisam ser mais bem compreendidos e considerados na fase de projetos de componentes estruturais que operarão nessas circunstâncias [Correia et al., 2005; Cabral-Fonseca et al., 2012].

Alterações irreversíveis das propriedades dos compósitos fibrosos de matriz polimérica podem ser induzidas por diversos agentes de degradação, listados abaixo, os quais podem agir isoladamente ou simultaneamente [Maxwell et al., 2005]:

- Envelhecimento térmico em temperatura constante elevada ou subzero ou decorrente de ciclos e choques térmicos;
- Exposição à umidade (incluindo alta temperatura);
- Imersão em água à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas;
- Ciclos de congelamento/descongelamento e seco/molhado;
- Imersão em água salgada de modo contínuo ou intermitente, além de aspersão;
- Chuva ácida e erosão por partículas de areia;
- Carregamento e exposição combinados, como, por exemplo, tração estática ou fadiga trativa em ambiente agressivo;
- Envelhecimento químico por contato com combustíveis, ácidos, álcalis, solventes e oxigênio;
- Fotoenvelhecimento via radiação ultravioleta ou raios- γ ;
- Envelhecimento por descargas elétricas atmosféricas ou por reações galvânicas;
- Micro-organismos (por exemplo, fungos).

3.4.1 Efeitos ambientais no desempenho do compósito

- ***Efeito da umidade e da água:***

A maioria dos compósitos poliméricos absorve relativamente pouca umidade, mas grandes teores de umidade no ambiente circundante são potencialmente prejudiciais, sendo que o nível de degradação do compósito é diretamente proporcional à quantidade de umidade por ele absorvida. A água absorvida pode afetar adversamente o material de várias maneiras:

- a) *Variação dimensional*

Macroscopicamente, essa variação de forma da resina polimérica pode ser vista como um inchaço causado pela presença de água, a qual provoca deformação das zonas ricas em resina. Estas, por sua vez, ficam mais sujeitas a tensões mais elevadas e, portanto, mais propensas a falhar [Dewimille e Bunsell, 1983]. Dewimille e Bunsell [1983] apresentaram um estudo relacionando temperatura e absorção de água (**Figura 17**), alcançando valores de absorção de água a 100 °C

aproximadamente 170% superiores à absorção quando a água estava à temperatura ambiente.

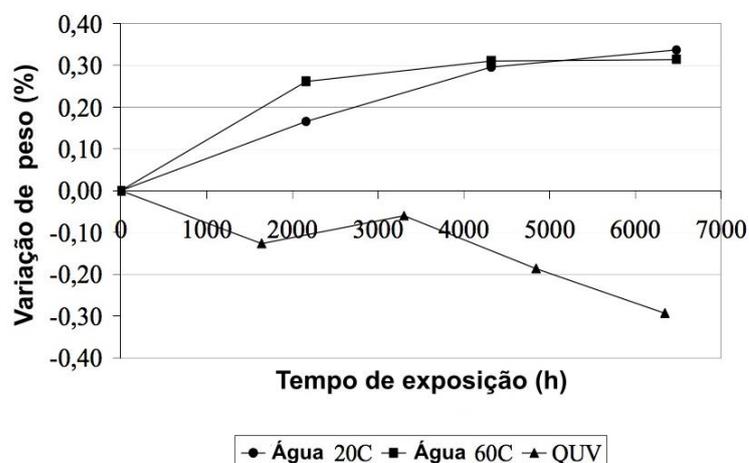


Figura 17. Variação de massa em função do tempo de exposição e dos diferentes ambientes [adaptado de Correia et al., 2005].

Correia et al. [2005] estudaram pultrudados de poliéster com fibra de vidro e observaram que, dependendo da temperatura utilizada no envelhecimento acelerado, o material tinha uma absorção de água variável, tal como notado na **Figura 17**, enquanto o envelhecimento por UV levou a uma perda de massa mais acentuada.

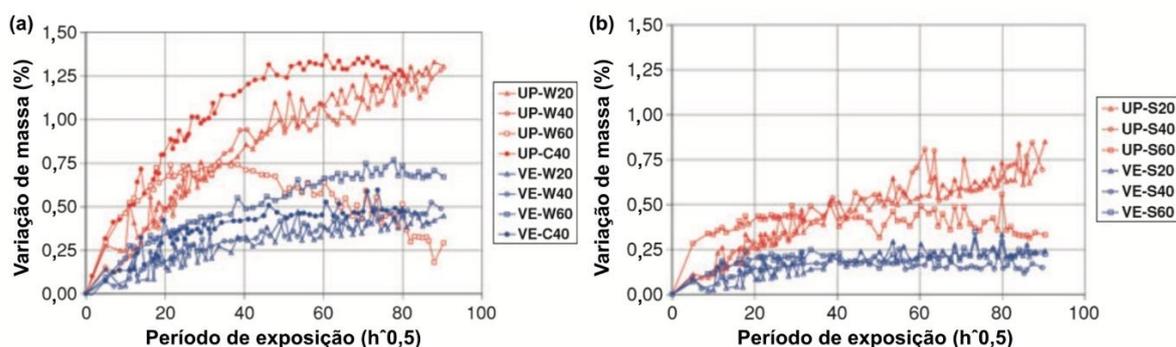


Figura 18. Variação de massa dos perfis com poliéster UP (a) e éster-vinílica VE (b) após a imersão em água [adaptado de Cabral-Fonseca et al., 2012].

Cabral-Fonseca et al. [2012], estudando compósitos pultrudados com fibra de vidro em resina poliéster e resina éster-vinílica, encontraram menor grau de absorção de água nas resinas éster-vinílicas (**Figura 18**) com 0,5% em 18 meses contra 1,3%

das resinas poliésteres. Resultados similares foram encontrados em água salina. A difusão de umidade na matriz polimérica ocorre por diferentes caminhos, dependendo do teor de umidade, da taxa de ingresso da água, da espessura da peça e da capacidade de absorção; são, também, dependentes dos aspectos microestruturais e moleculares, tais como a polaridade da estrutura da molécula e a densidade de ligações cruzadas.

Em um estudo feito por Gu [2009] para pultrudados envelhecidos em água do mar, foram encontradas mudanças significativas nas frações volumétricas em longo prazo (após 60, 90 e 120 dias de exposição), indicando mudança na massa molar do polímero. Durante a exposição em água do mar por 30 dias, partículas brancas foram liberadas das amostras, o que foi atribuído à extração de materiais solúveis; assim, as reações de hidrólise causariam a extração de produtos de baixa massa molar (estireno e glicol) na água do mar. Com a lixiviação desses produtos para fora da resina, a fração volumétrica do reforço aumentou.

b) Temperatura de transição vítrea da resina

Com a entrada de água no compósito, ocorrem as reações de hidrólise e, conseqüentemente, a plastificação da matriz polimérica. Por isso, a temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz diminui com o tempo de imersão e, em alguns casos, também pela perda de aditivos orgânicos. A **Figura 19** mostra os resultados de Yu et al. [2006] para a imersão de pultrudados de fibras de carbono/éster-vinílica em uma solução aquosa salina a 3% NaCl (Cloreto de Sódio) a 95 °C. Devido ao processo de plastificação pela água, a temperatura de transição vítrea da amostra seca, que era de 132 °C, diminuiu drasticamente para 106 °C nas primeiras 100 h de imersão.

Uma explicação seria a rápida absorção de água por parte dos segmentos da matriz e o efeito que essas moléculas de água causam, aumentando o espaçamento entre os segmentos, resultando em uma maior mobilidade das cadeias. No entanto, com o aumento do tempo de imersão, a T_g aumentou lentamente sob condições de saturação isotérmica.

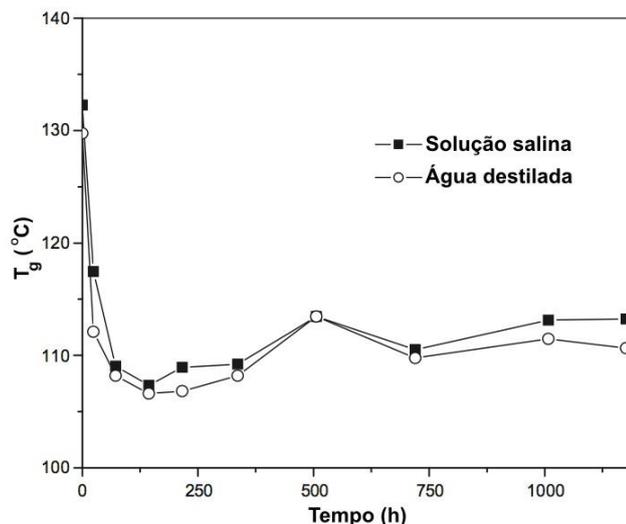


Figura 19. T_g de compósitos pultrudados *versus* diferentes tempos de imersão em solução aquosa a 3% de NaCl a 95 °C [adaptado de Yu et al., 2006].

Já no caso do estudo de Gu [2009] em compósitos de fibra de vidro com poliéster, verificou-se uma queda de 10% da T_g em 120 dias de exposição em água salina. Foi realizado uma relação do *damping* no Tan δ com a matriz e a degradação da interface do sistema, tal como apresentado na **Figura 20**. No sistema vidro/poliéster, o vidro é o material elástico que vai armazenar energia e evitar a dissipação da mesma; já o poliéster é considerado um material visco-elástico, em que, quando deformada, uma parte da energia pode ser armazenada (energia potencial) e outra parte dissipada na forma de calor.

Isso poderia explicar o aumento do *damping* no Tan δ no sistema vidro/poliéster com o tempo prolongado em água salina, causado pela energia de dissipação da matriz. Outro resultado relevante foi que, com a secagem após os 120 dias de absorção em água salina, a matriz secou, apresentando valores medianos de energia de dissipação entre o material não exposto e o material exposto. Nesse caso, o processo de plastificação da matriz foi considerado um processo reversível após a secagem.

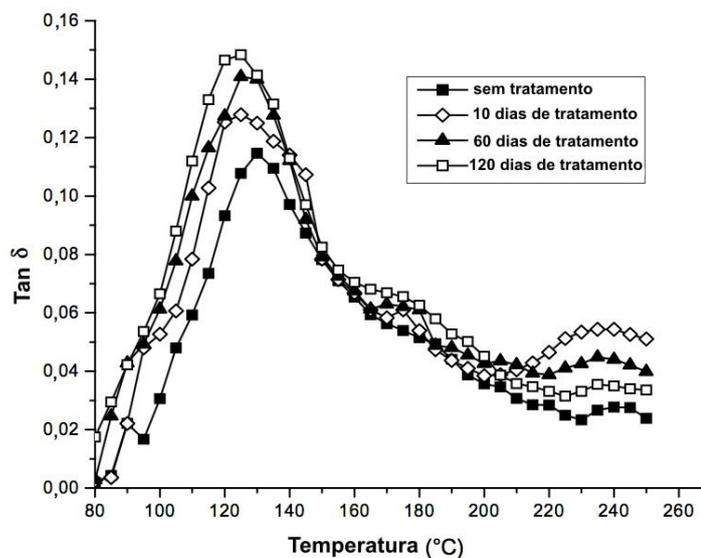


Figura 20. T_g indicado pelo pico da curva da $\text{Tan } \delta$ de compósitos pultrudados *versus* os diferentes meios de exposição [adaptado de Gu, 2009].

c) *Varição de propriedades mecânicas e físico-mecânicas*

A despeito dos fenômenos de absorção de umidade e de desorção nas camadas superficiais ocorrerem quase imediatamente a partir do contato do compósito com o meio ambiente, geralmente a difusão da umidade para o interior do material é um processo lento. Nesse sentido, a umidade também causa a quebra hidrolítica da interface fibra-matriz, resultando em uma baixa eficiência na transferência de carga da matriz para o reforço de fibra. Liao et al. [1999] estudaram pultrudados poliméricos de fibras de carbono em diferentes ambientes aquosos. O envelhecimento em soluções salinas resultou em uma grande diminuição na resistência à flexão se comparada à água destilada na temperatura ambiente, como mostra a **Figura 21**. Entretanto, o ambiente com água destilada aquecida a 75 °C foi, dentre os avaliados, o que mais degradou a propriedade de resistência à flexão.

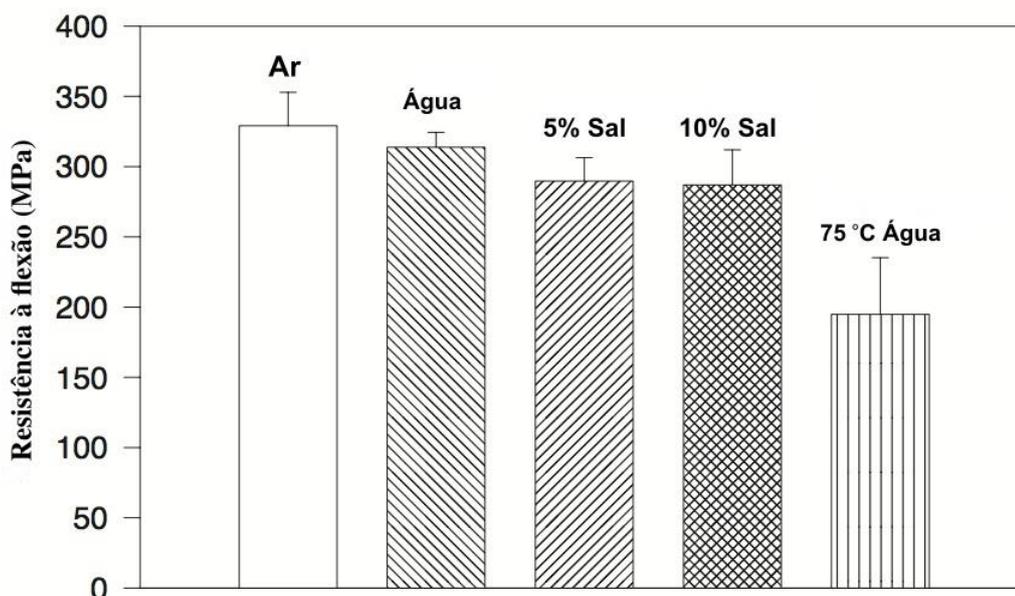


Figura 21. Resistência à flexão de corpos de prova antes e após o envelhecimento ambiental [adaptado de Liao et al.,1999].

A água aquecida acelera a difusão da água no material, intensificando ainda mais os processos de degradação. Geralmente, processos de degradação em altas temperaturas podem causar perda de massa e estão relacionados aos processos de hidrólise, à separação de grupos laterais da cadeia principal ou ainda à dissociação do material que fica entre a região interfásica entre a fibra e a matriz polimérica [Liao et al.,1999].

Aniskevich et al. [2012], estudando perfis pultrudados de poliéster com fibra de vidro envelhecidos em água destilada à temperatura ambiente, relataram queda de 8% e 16,5% para o módulo e a resistência à flexão, respectivamente. Já nas propriedades em tração dos compósitos, não houve um grande efeito.

Kim et al. [2008], estudando hastes pultrudadas (0,7 mm de diâmetro) de fibra de vidro/éster-vinílica, observaram que as hastes envelhecidas em água destilada e secas posteriormente apresentaram uma maior perda de resistência à tração (**Figura 22**), comparadas aos ambientes contendo cloreto de sódio e cloreto de cálcio. Novamente, é possível verificar que a mudança influencia diretamente nas diferentes propriedades do compósito. Os íons de sais da solução de NaCl naturalmente diminuem a difusão da água no material, e isso dificulta a degradação precoce do material.

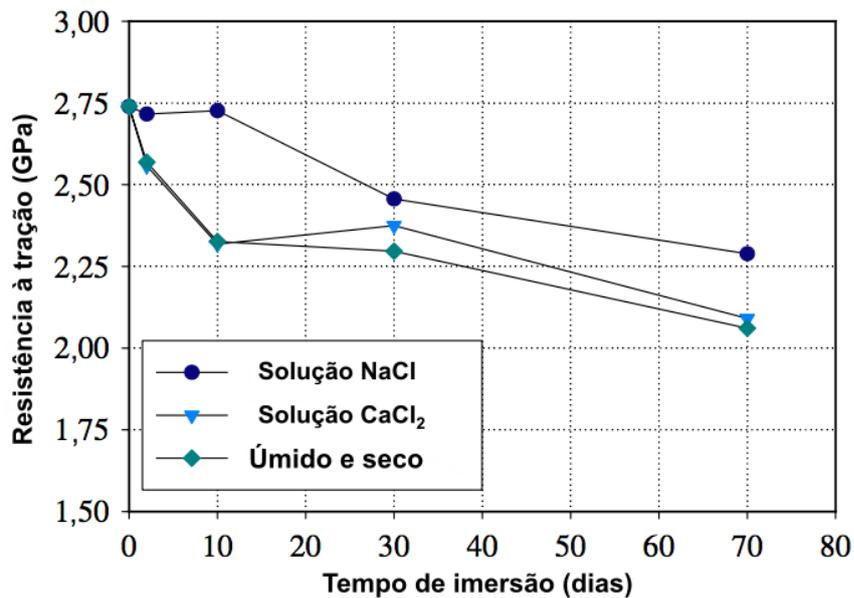


Figura 22. Resistência à tração *versus* tempo e condições ambientais [adaptado de Kim et al., 2008].

- **Efeito da temperatura elevada:**

A degradação hidrolítica nos compósitos se dá devido à difusão de água no material. A difusividade de um compósito polimérico é uma função da geometria, da concentração de umidade, da temperatura e do tempo. Essa difusividade é frequentemente modelada pela primeira lei de Fick, a qual relaciona o fluxo de partículas com o gradiente de concentração [Martin, 2008]. A taxa de absorção de umidade por um compósito depende diretamente da umidade relativa do ambiente, do tempo de exposição ao meio, do carregamento mecânico aplicado e também da temperatura.

A energia de ativação para difusão de água pode ser determinada a partir do coeficiente de difusão *versus* a temperatura de imersão. Para um material não homogêneo, a difusão no material pode variar conforme a concentração de água de uma região para outra na amostra. A concentração não uniforme ou o comportamento não fickano podem impor tensões no material, e estas podem agravar o dano interno na forma de trincas na matriz polimérica [Martin, 2008; Maxwell et. al., 2005].

Em temperaturas elevadas, a taxa de absorção e a degradação das propriedades do material são aceleradas. Muitas vezes, a exposição prolongada e até mesmo uma exposição a temperaturas elevadas em curto prazo, produzem mudanças físicas e químicas irreversíveis. A oxidação é o processo de degradação primária a elevadas temperaturas, sendo que a taxa de degradação aumenta com a quantidade de oxigênio presente [Maxwell et. al., 2005].

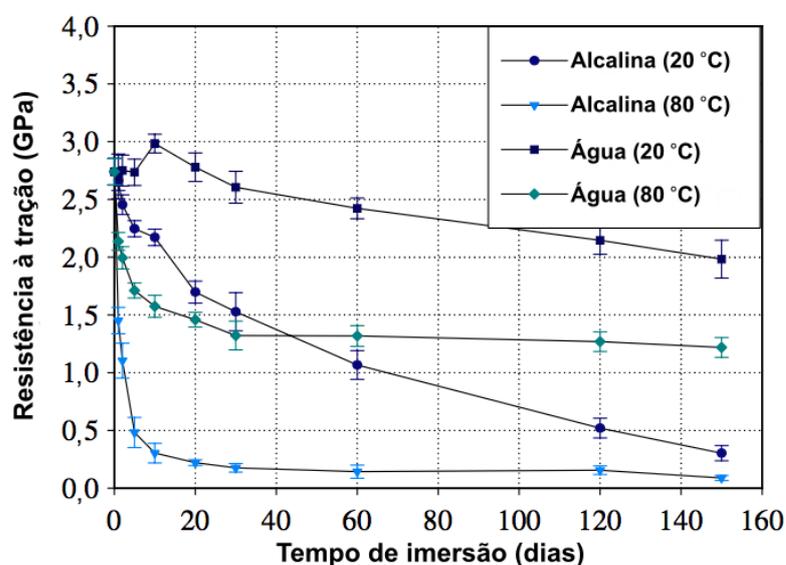


Figura 23. Resistência à tração *versus* tempo e condições ambientais [adaptado de Kim et al., 2008].

Kim et al. [2008] estudaram hastes pultrudadas (0,7 mm de diâmetro) de fibra de vidro/éster-vinílica, avaliando a temperatura da solução alcalina e da água destilada na resistência à tração, tal como apresentado na **Figura 23**. Embora a difusividade seja similar, a resistência à tração caiu bastante quando as hastes foram imersas em solução alcalina (pH ~ 12,8) e o efeito foi acelerado com o aumento da temperatura. O efeito foi ainda mais intensificado devido ao ataque do ambiente alcalino, que não ocorre somente na matriz polimérica, mas também nas fibras, ou seja, as fibras de vidro são mais susceptíveis ao meio alcalino. Nesse caso, reações da fibra com íons de hidróxido ocorrem quebrando as ligações de sílica; com o tempo, as fibras perdem peso e resistência. A taxa de degradação, portanto, não estará mais relacionada à taxa de difusão, mas sim à atividade de dissolução da SiO_2 .

- ***Efeito da radiação UV:***

Materiais poliméricos sofrem degradação por raios ultravioleta. O reforço do compósito está embebido e protegido dos raios de sol; entretanto, quando armazenados em ambientes externos (expostos) ou aplicados como reforço externo, eles podem sofrer exposição direta à radiação UV. Os mecanismos de degradação pela radiação UV são complexos e geralmente dependentes da configuração de teste e do material específico sob investigação. É necessária extensa caracterização experimental de mecanismos fundamentais de degradação antes do desenvolvimento de modelos generalistas para prever o comportamento dos materiais e de ter confiabilidade em longo prazo.

A matriz em um compósito serve para transferir as cargas aplicadas ao mesmo às fibras de reforço, ao passo que a interface fibra-matriz regula as características de transferência de carga e a tolerância aos danos. Assim, esses dois componentes representam elos fracos em compósitos e, quando se degradam, levam a uma reduzida tolerância ao dano e, portanto, à baixa performance em longo prazo.

A radiação solar por raios UV incidente sobre a superfície da terra ocorre na faixa de 290-400 nm. A energia dos fótons de radiação UV e as energias de dissociação de ligações covalentes do polímero são tipicamente 290-460 kJ.mol⁻¹. Assim, os fótons da radiação UV nos polímeros resultam em reações foto-oxidativas que alteram sua estrutura química, ocorrendo deterioração do material [Cabral-Fonseca et al., 2012]. A quebra da cadeia reduz a massa molar do polímero, levando à redução da resistência mecânica e ao calor. Por outro lado, a cadeia reticulada conduz à fragilidade excessiva e pode resultar em microtrincas. Reações foto-oxidativas podem também resultar na produção de espécies químicas (cromóforos) que podem causar descoloração do polímero, caso absorvam comprimentos de onda visíveis. Além disso, um processo de degradação autocatalítico é estabelecido se cromóforos que absorvem UV são produzidos.

Muitas vezes, a formação dos cromóforos serve como um meio conveniente para controlar o processo de deterioração. Vários fotoestabilizadores podem ser adicionados aos polímeros para retardar a degradação. Mesmo assim, a exposição prolongada à radiação UV pode conduzir a uma deterioração significativa das

propriedades mecânicas, em particular sob condições que envolvam temperaturas elevadas.

Os efeitos de deterioração pela umidade em uma matriz polimérica não são tão graves como a degradação pela radiação UV [Shen e Springer, 1976; Weitsman, 1991; Jones, 1999]. Kumar et al. [2002], estudando compósitos carbono/epóxi expostos a ambientes com raios UV e a condições de condensação, observaram que, nas 500 h iniciais de radiação UV a 60 °C, os compósitos perderam 0.27% de massa. Tal perda foi atribuída à eliminação dos voláteis e da umidade residual. Alterações na morfologia não foram observadas em baixas ampliações de imagem para as amostras expostas somente a 500 h de radiação UV. No entanto, imagens em maiores ampliações revelaram a formação de microtrincas na resina epóxi. Esse fenômeno ocorre pois a matriz polimérica torna-se excessivamente frágil devido ao aumento da reticulação resultante de reações de foto-oxidação induzidas pela radiação UV. Em outro estudo, após 2500 h de radiação UV, os compósitos com fibras de vidro perderam cerca de 10% da resistência à tração. Já para os compósitos com fibra de carbono, a perda foi desprezível [Cosenza et. al., 2001]. A resistência à tração longitudinal é uma propriedade dominada pelas fibras. Como as fibras de carbono não são sensíveis à radiação UV ou à condensação, houve baixa queda nos valores de resistência à tração.

Correia et al. [2005], investigando a durabilidade de pultrudados de fibra de vidro com poliéster para aplicações no setor de engenharia civil, expuseram amostras em diferentes ambientes com água e com radiação UV e em ambientes com radiação produzida por lâmpadas de xenônio com curtos intervalos de aplicação de água entre os ciclos de radiação. A exposição por radiação durante 2000 h apresentou maior efeito de degradação sobre os pultrudados, com perda de resistência de 13%, como apresentado na **Figura 24**.

Esse maior grau de degradação, comparado com o induzido pelo equipamento QUV (câmara de intemperismo artificial acelerado com lâmpadas fluorescentes), não ocorre somente devido à radiação UV fornecida de modo mais severo pelos equipamentos, mas provavelmente devido ao efeito cinético da água (em sprays) na superfície das amostras, que pode ter acelerado a degradação do material. De fato, comparando a radiação UV induzida por ambos os equipamentos, a câmara de

lâmpadas de xenônio apresenta um maior espectro, alcançando radiações solares, UV, luz visível e infravermelho (IR). Por outro lado, a câmara QUV não reproduz a luz solar, somente os efeitos do sol em uma pequena faixa de comprimento de onda 300 nm - 400 nm, que constitui a parte mais prejudicial do espectro do sol para a descolagem da interface fibra/matriz de materiais, enquanto a câmara com lâmpadas de xenônio proporciona uma radiação espectral mais ampla [Q-lab.com, 2017].

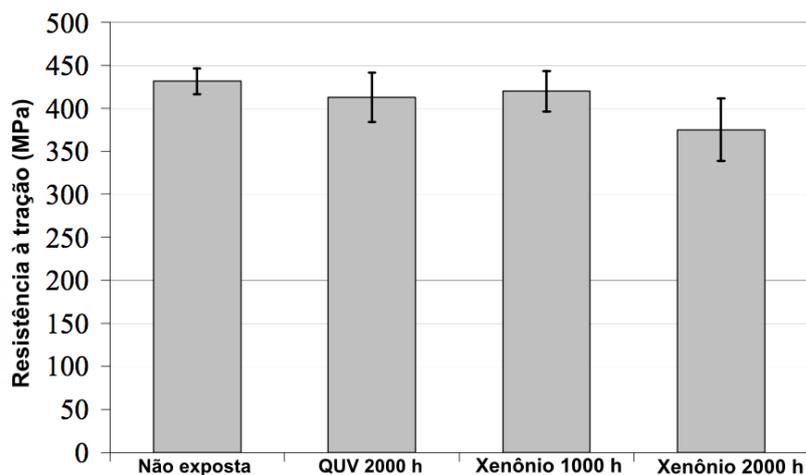


Figura 24. Tração em função dos diferentes ambientes de exposição e durações [adaptado de Correia et al., 2005].

Cabral-Fonseca et al. [2012] investigaram pultrudados de fibra de vidro com resina poliéster (perfis UP) e com éster vinílico (perfis VE) imersos em água destilada, água do mar, expostos em condensação contínua e à radiação UV por até 3000 h. Além de apresentarem baixa absorção de água, os perfis com éster-vinílico mostraram baixas flutuações nos valores de T_g em função do tempo de exposição no envelhecimento por QUV, como pode ser visto na **Figura 25**.

Os efeitos do envelhecimento artificial acelerado QUV na câmara sobre as propriedades mecânicas dos dois perfis foram menos significativos em comparação com o envelhecimento higrotérmico. Após 3000 h de exposição, as propriedades de resistência à tração e *short-beam* dos perfis com éster-vinílico foram levemente afetadas. Para os perfis com poliéster, a resistência *short-beam* não foi afetada. A resistência à tração, por outro lado, sofreu uma significativa redução de 79%.

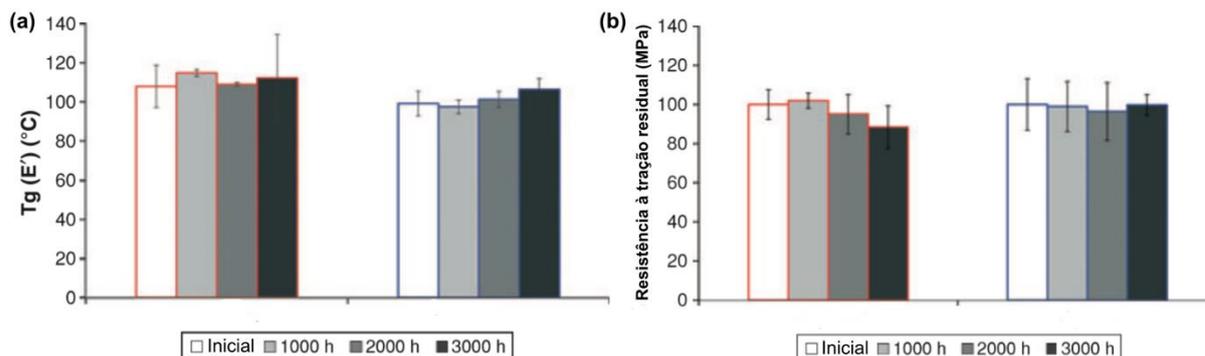


Figura 25. (a) Temperatura de transição vítrea dos perfis com poliéster insaturado (UP) e com éster-vinílico (VE) durante o envelhecimento QUV; (b) resistência residual à tração dos perfis [adaptado Cabral-Fonseca et al., 2012].

3.4.2 Efeito da fadiga mecânica

Conhecer o mecanismo de dano e sua progressão é uma chave para entender o comportamento dos materiais compósitos. Os materiais estruturais, sem exceção, são propensos, em maior ou menor grau, a danos por fadiga quando submetidos a cargas cíclicas durante o serviço.

A resistência à fadiga é uma medida da oposição do material à formação e ao crescimento de trincas sob um carregamento cíclico de relativa baixa intensidade. A iniciação e o crescimento de trincas (mecanismos de danos) são fenômenos muito mais complexos em materiais compósitos fibrosos (fibras contínuas) em comparação com os materiais monolíticos (por exemplo, materiais metálicos) devido à notável não homogeneidade composicional (química) dos primeiros, assim como devido ao fato de que a heterogeneidade se verifica nas escalas micro, meso e macroscópicas. Tudo isso favorece o desenvolvimento de características anisotrópicas, particularmente no que concerne às suas propriedades mecânicas [Whitworth et al., 1997]. Danos por fadiga em compósitos poliméricos fibrosos iniciam-se com a geração de microtrincas na matriz e também com o descolamento interfacial entre a matriz e a fibra [Agarwal, 1990]. Esse processo de dano progride até um nível de saturação, caracterizado por um padrão estável de trincas regularmente espaçadas, seguido pela ruptura das fibras na região de concentração de tensão produzida pelas trincas primárias. Também são geradas trincas secundárias, causadas pelas tensões internas ao longo do eixo da trinca, à frente das trincas primárias. O próximo dano gerado é a delaminação, que ocorre pelo cruzamento entre as trincas primárias e secundárias, devido às altas

tensões. O último estágio ocorre quando as taxas de todos os mecanismos de dano aumentam rapidamente e o componente sofre uma considerável perda de rigidez, alcançando um valor crítico de dano, ocorrendo a ruptura as fibras em larga escala, o que caracteriza a falha final [Silva, 2000].

A maioria dos materiais possui uma tensão limite de fadiga, abaixo da qual não ocorre a fratura. Devido à sua microestrutura particular, os materiais compósitos podem ou não apresentar um limite de fadiga, dependendo da combinação dos materiais constituintes. Compósitos reforçados vão apresentar danos por fadiga através da matriz, de coesão entre a matriz e a fibra, delaminação e fratura da fibra. Variáveis externas são importantes para o estudo em fadiga dos materiais compósitos. As variáveis mais críticas são tensão ou deformação máxima em tração ou compressão, variação na tensão ou deformação aplicada e número de ciclos de tensão ou deformação. Outras variáveis importantes que merecem consideração são concentradoras de tensão, temperatura, meio ambiente, variação na frequência de tensão, sobrecarga de tensão residual e combinação de tensões [Silva, 2000]. Basicamente, os estados de tensão incluem tração-tração (mais usados para compósitos), tração-compressão, compressão-compressão e flexão. O sentido da tensão aplicada é imperativo para o entendimento e a predição do dano que poderá ocorrer sob carregamento [Dieter, 1987].

A equação 3 apresenta terminologia básica de fadiga com amplitudes constantes e com as cargas padrões [Bunsell and Renard, 2005]. Os parâmetros comumente usados na descrição do carregamento em fadiga são: $\Delta\sigma$ = diferença entre a tensão máxima e a mínima aplicadas; σ_m = média algébrica das tensões aplicadas; valor R = razão entre a mínima e a máxima tensão: $R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$; e valor A = razão da tensão alternada σ_a pela tensão média;

$$\text{onde } \sigma_a = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2} \text{ (Eq. 3)}$$

O comportamento em fadiga dos materiais é basicamente expresso na forma de uma relação entre a tensão (S) e o número de ciclos para rompê-los. Em

compósitos, o comportamento da curva $S \times N$ depende diretamente do comportamento dos constituintes, principalmente da fibra envolvida.

Compósitos unidirecionais com fibra de carbono apresentam melhor desempenho em fadiga do que compósitos unidirecionais com fibra de vidro [Curtis, 1989; Bunsell e Renard, 2005]. Os compósitos unidirecionais com fibra de vidro, contudo, tem um módulo de elasticidade menor e maior deformação à ruptura. A principal característica em ambos é a falha na longitudinal paralela às fibras, as quais são induzidas pela anisotropia do material [Bunsell e Renard, 2005].

Em elevados níveis de tensão, as fibras podem exceder o seu limite inferior da banda de espalhamento de resistência. As fibras mais fracas rompem na primeira aplicação de tensão máxima. Altas concentrações de tensão nas extremidades das fibras rompidas podem gerar mais rompimentos de fibras em áreas próximas. O rompimento das fibras é o mecanismo dominante em elevados níveis de tensão, causando falhas catastróficas. Já em níveis mais baixos de tensão, a tensão na fibra pode ser menor que o limite inferior da banda de espalhamento da resistência das fibras, mas a deformação na matriz pode exceder o limite de deformação cíclica. Uma vez que a matriz está sujeita à fadiga controlada por deformação, pode ocorrer a iniciação de falhas por microtrincas na matriz devido à alta deformação em vez de trincas nas fibras. A elevada concentração de tensão nas trincas da matriz pode causar decoesão interfacial e falhas nas fibras, levando a uma falha por fadiga progressiva [Silva, 2000].

O dano sob fadiga dos compósitos poliméricos fibrosos é definido por muitos mecanismos locais. Existem cinco principais mecanismos de dano: trincamento da matriz, fratura da fibra, descolamento da interface, início da delaminação e crescimento da delaminação.

Na primeira fase, o dano consiste em trincas na matriz. Em geral, é uma fase curta que ocorre entre 10 a 25% de vida. A perda de rigidez é menor que 10% da rigidez original. É um dano fortemente ligado às propriedades da matriz. A segunda fase consiste principalmente na fratura de fibras, no descolamento da interface fibra-matriz (*local debonding*) e no início da delaminação e ocorre acima de 70% a 80% da vida do compósito. O dano progride a uma taxa menor que na primeira fase. Caso a carga aumente, os concentradores de tensão progridem nas intercessões das trincas.

Esses concentradores de tensão causam ruptura das fibras nas camadas adjacentes. A alta tensão de tração nas trincas da matriz induz ao crescimento de trincas na direção longitudinal (direção da fibra) e perpendicular às trincas (matriz), formando o dano combinado por trincas na matriz e na fibra, mais conhecido como *crack coupling*. Ainda nessa segunda fase, o início da delaminação se torna o mecanismo de dano dominante. Fortes tensões interlaminares progridem nas intercessões, gerando uma situação favorável ao início da delaminação [Schaff, 2001].

Na terceira e última fase de dano por fadiga, tensões internas causam o aumento e a progressão dos mecanismos de dano, isolando, assim, as fibras na direção de 0°. Além disso, as delaminações continuam a crescer entre as interfaces, separando a principal lamina e uma série de sublâminas. Nessa fase, uma queda rápida da rigidez é observada, e a resistência do compósito é reduzida suficientemente para causar a falha catastrófica [Schaff, 2001].

Kar et al. [2012], estudando o comportamento em fadiga de hastes pultrudadas híbridas (com fibras de vidro na camada externa da haste e fibra de carbono na alma), concluíram que o modo de aperto das garras utilizadas influenciou os modos de falha do compósito investigado. Ocorreram falhas em que a alma de carbono se separou da camada mais externa de vidro. A haste híbrida exibiu comportamento resistente à fadiga em altos níveis cíclicos de carga (60% UTS – *ultimate tensile strength*) para mais de um milhão de ciclos. A resistência à fadiga ficou diretamente relacionada à resistência ao dano da camada mais externa de fibra de vidro, que apresentava maiores deformações, enquanto o principal suporte de carga foi a alma de fibra de carbono, praticamente imune a danos de fadiga.

O processo de degradação dos compósitos é acelerado sob cargas mecânicas, sendo que a resistência mecânica de longo prazo dos laminados em ambientes hostis é basicamente controlada pela resistência à corrosão/degradação sob tensão do reforço fibroso. A ruptura pela chamada fadiga estática (baixa temperatura/temperatura ambiente) ou por fluência (alta temperatura), que são processos de falha do material dependentes do tempo sob a aplicação de carga (tensão) constante, é utilizada como uma medida da resistência relativa do reforço fibroso em ambientes quimicamente agressivos.

A aplicação de cargas cíclicas trativas acelera a absorção de umidade através da abertura de cavidades ou de vazios internos pré-existentes, contribuindo assim para a geração de microtrincas. O compósito contendo microtrincas irá absorver muito mais umidade do que na condição não danificada, dando início, assim, a um círculo vicioso de danificação progressiva. O ambiente úmido pode diminuir drasticamente a vida útil dos compósitos, visto que a umidade aumenta os movimentos moleculares das cadeias e descola as interfaces.

Bunsell e Renard estudaram o comportamento à fadiga de um compósito unidirecional com fibras de carbono antes e após o envelhecimento em água [Bunsell e Renard, 2005]. Dos três níveis de carregamentos avaliados, dois mostraram uma diminuição da vida útil após o envelhecimento. Somente no menor nível de carregamento ($r = 0,1$), a umidade teve um efeito contrário, aumentando a vida útil do compósito, devido à plastificação da resina já que, em baixos níveis de deformação, é desejável flexibilidade, pois os níveis de deformação são altos. Assim, a umidade se torna um elemento desejável.

O efeito combinado de fatores de degradação, como o envelhecimento sob deformação constante, foi recentemente investigado por alguns autores, pois está sendo considerado um assunto crítico para as aplicações em engenharia civil, podendo se estender às demais aplicações [Xian et al., 2012; Kafodya et al. 2015].

Em um estudo feito por Xian et al. [2012], pultrudados de fibra de vidro com resina epóxi-poliéster foram submetidos a uma deformação em flexão constante. Após exposição apenas ao ar, a resistência à tração das amostras pultrudadas foi reduzida gradualmente de 7,9% e 16,9%, com a deformação em flexão constante de 25% e 40% em seis meses. Quando imersas em água destilada sob deformação constante, a redução foi cerca de 9,6% para 25% de deformação constante e de 26,2% para deformação constante de 40%. Para as amostras imersas em solução alcalina sob deformação constante, a redução foi drástica: em seis meses, a resistência à tração das amostras diminuiu 41% (sobre 25% de deformação constante) e 48,7% (sobre 40% de deformação constante).

A deformação constante acelera a taxa de difusão e aumenta a absorção da água. Um alto nível de deformação constante aplicado pode gerar uma alta taxa de deslocamento interfacial e delaminação. Ou seja, uma deformação constante no

material reduz sua vida útil devido à geração antecipada de dano ao compósito. Kafodya et al. [2015] também divulgaram recentemente um estudo sobre a durabilidade de pultrudados de fibra de carbono unidirecionais imersos em água destilada e em água do mar à temperatura ambiente, aplicando tensão de flexão correspondente a 30% e a 50% da deformação final. A resistência à tração para as amostras com 50% de nível de tensão reduziu, nas duas primeiras semanas, em cerca de 18% para imersão em água e em cerca de 13% para imersão em água do mar. As amostras sem aplicação de deformação constante mostraram ligeira diminuição da resistência, cerca de 9% e 12%, quando imersas em água destilada e em água do mar, respectivamente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais empregados

A fim de fornecer uma avaliação mais profunda e complementar ao estudo das hastes compósitas pultrudadas, amostras das respectivas resinas termofixas empregadas neste estudo foram produzidas para serem examinadas após a exposição aos diferentes tipos de envelhecimento acelerado. As amostras de resina epóxi e resina éster-vinílica (epóxi) foram produzidas por vazamento (*casting*) em moldes de silicone para as análises de caracterização. Os sistemas de cura das resinas são apresentados na **Tabela 1**. Os dados desta foram obtidos diretamente dos fabricantes.

Com relação aos sistemas de resinas termorrígidas empregados, utilizou-se epóxi da empresa Huntsman, especificamente elaborado para a produção de perfis fabricados por pultrusão. O sistema exibe viscosidade média (950 cP a 25 °C) e resistência térmica até 155 °C. O sistema epóxi foi formado pelos seguintes componentes: resina Araldite MY750, agente de cura (*hardener*) Aradur HY2918 e catalisador (*accelerator*) DY062, atingindo propriedades mecânicas satisfatórias (resistência à tração = 61 MPa, módulo de elasticidade = 3627 MPa). O outro sistema utilizado foi de resina éster vinílica (epóxi) conhecido como DION IMPACT 9102 GP. Essa resina *premium* éster-vinílica de bisfenol-A exibe cor clara e baixa viscosidade (350 cP a 25 °C). É uma resina não acelerada para uso com naftenato de cobalto,

exibindo ótimas propriedades mecânicas (resistência à tração = 80 MPa, módulo de elasticidade = 3172 MPa).

Tabela 1. Resinas poliméricas usadas e sistemas de cura.

Resina	Sistemas de resina	Proporção	Agente de cura	Cura e pós-cura
Epóxi	MY 750/HY 2918/DY 062	100/85/2,5	1,3% Luperox	2 h 80 °C+ 2 h 120 °C
Éster-vinílica	Dion Impact 9102 GP	100/2	0,2% Cobalto 6%	4 h 71 °C+ 2 h 82°C

* *Dados retirados das especificações dos fabricantes*

A **Tabela 2** apresenta a especificação dos quatro tipos de hastes pultrudadas com fibras de carbono (C) e de vidro (V) avaliados neste trabalho. Esses dados foram fornecidas pelo fabricante nacional Stratus Compostos Estruturais Ltda. em duas diferentes matrizes, epóxi éster-vinílica (V) e epóxi (E). Cada haste tinha 3 mm de diâmetro.

Tabela 2. Especificações das hastes pultrudadas estudadas.

Nomenclatura	Fibra	Matriz
CE30	Carbono	Epóxi
CV30	Carbono	Éster-vinílica
VE30	Vidro	Epóxi
VV30	Vidro	Éster-vinílica

As fibras de carbono HTS 5631 (HTS = classic Tenax® *high performance carbon fiber*/Toho Tenax®, resistência à tração = 4300 MPa, módulo de elasticidade = 238 GPa) utilizadas foram obtidas de precursor PAN e adquiridas na forma de filamentos contínuos. As fibras vidro SE 1200 (TYPE 30®) empregadas foram fabricadas pela Owens Corning® e são de nova geração, conhecidas como FV de alto desempenho.

4.2 Métodos de exposição

O envelhecimento natural é um ensaio muito demorado e, como consequência, de alto custo e/ou ineficiente para soluções de curto prazo. Assim, costumam-se realizar ensaios de envelhecimento acelerado em equipamentos que simulam o intemperismo e/ou em aparatos que simulam diferentes condições ambientais específicas à aplicação do material em teste. Esses envelhecimentos acelerados não fornecem resultados confiáveis para avaliar a durabilidade do material, mas são excelentes para comparar diferentes materiais.

Neste trabalho, as hastes pultrudadas foram expostas a distintos ambientes agressivos: água destilada aquecida, água salina aquecida e foto-oxidação (radiação UV). Essas condições foram escolhidas para simular o armazenamento, o transporte e as condições de serviço experimentadas pelos cabos empregados em *offshore* e em plataformas *tension-leg* em águas profundas.

Como análises complementares ao estudo realizado nas hastes, as resinas termofixas também foram submetidas aos mesmos ambientes agressivos. As próximas sessões mostram os métodos usados em cada tipo de exposição (ambientais e também o método mecânico por fadiga), além das formas de caracterização dos mecanismos de degradação das hastes pultrudadas e das respectivas resinas termofixas envelhecidas.

4.2.1 Água destilada

O envelhecimento acelerado por água destilada quente (60 °C) das hastes foi baseado na norma ASTM D570 (2010). Água destilada fresca foi utilizada para reposição quando havia perda excessiva por evaporação. Um termômetro digital foi usado para monitorar a temperatura da estufa. A imersão completa das hastes em água destilada fria também foi realizada para verificar os efeitos da temperatura na degradação do compósito imerso em água.

Para a imersão completa das hastes na solução aquosa de água destilada, as extremidades dessas hastes foram lacradas com um sistema de resina epóxi Araldite LY 1316/ ARADUR 951. Após 24 h, as hastes foram dispostas paralelamente,

empregando apoios em suas extremidades, que foram protegidas através da introdução em um suporte, como visto na **Figura 26(a)**.

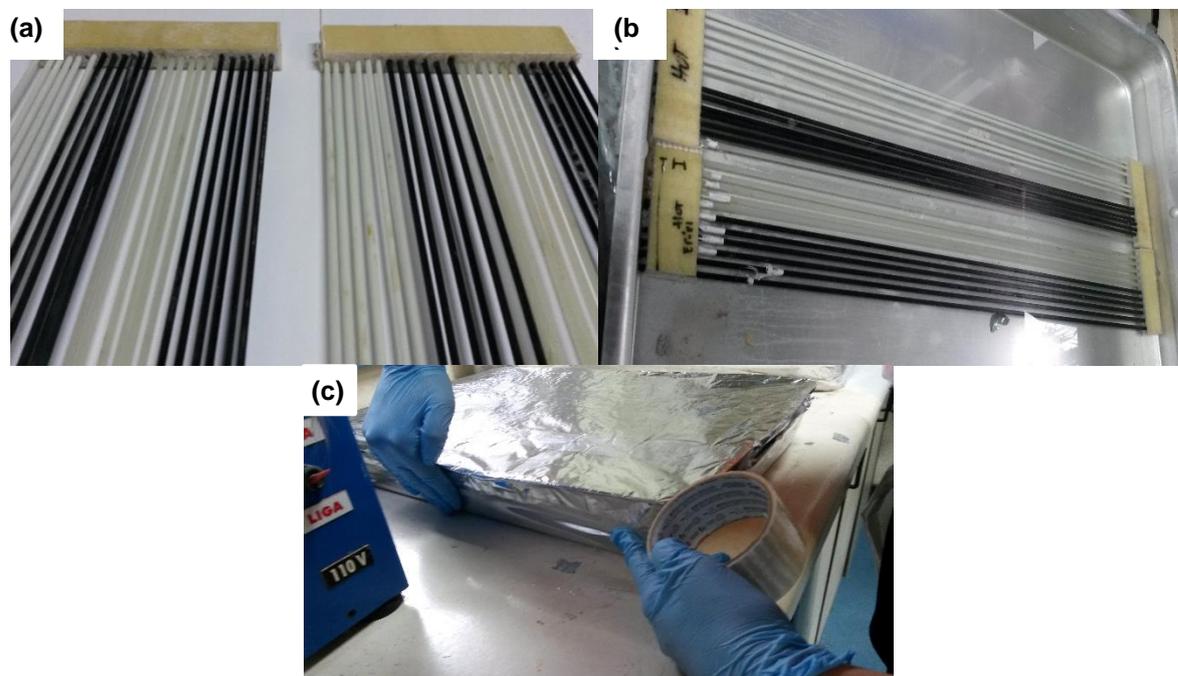


Figura 26. Fotos da disposição e do acoplamento das hastes em apoios (a), hastes imersas em água destilada (b) e cobertura da bandeja com folha de alumínio antes da inserção do conjunto na estufa pré-aquecida (c).

As hastes acopladas ao suporte foram imersas em água destilada em uma bandeja de alumínio, conforme mostra a **Figura 26(b)**. A bandeja foi inserida em uma estufa (Marca Deleo®) previamente aquecida à temperatura de 60 °C. Nas primeiras 744 h, foram retiradas as amostras de hastes parcialmente envelhecidas para análise dos efeitos do envelhecimento. Após 3000 h, um segundo lote de amostras das hastes foi retirado da solução para análise de efeitos simulados de longo prazo.

4.2.2 Água salina

A solução salina sintética de água do mar com metais pesados foi preparada de acordo com a norma ASTM D1141 (*substitute ocean water*) (2013) utilizando reagentes químicos de laboratório. Três tipos de soluções aquosas (a partir de água desmineralizada) foram inicialmente preparadas em volumes de sete e 10 litros pela adição dos compostos. Obedecendo a norma citada, cloreto de sódio ($\text{NaCl} = 24,53$

g/L) e sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4,09 \text{ g/L}$) anidro foram dissolvidos em água e adicionados com as devidas proporções das soluções 1, 2 e 3, sendo o produto final vigorosamente agitado. A composição química completa esperada da solução salina sintética de água do mar obtida é apresentada na **Tabela 3**.

Tabela 3. Compostos químicos empregados na obtenção das soluções aquosas sintéticas de água do mar com metais pesados.

Solução 1	Solução 2	Solução 3
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (555.6 g/L)	KCl (69.5 g/L)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0,0000994 g/L)
CaCl_2 (57.9 g/L)	NaHCO_3 (20.1 g/L)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0000340 g/L)
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.1 g/L)	KBr (10.0 g/L)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,0000308 g/L)
	H_3BO_3 (2.7 g/L)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0000096 g/L)
	NaF (0.3 g/L)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,0000066 g/L)
		AgNO_3 (0,0000049 g/L)

Para a imersão completa das hastes na solução salina sintética de água do mar com metais pesados, as suas extremidades foram lacradas com o mesmo sistema de resina epóxi Araldite LY 1316/ ARADUR 951. Após 24 h, as hastes foram dispostas paralelamente, empregando apoios em suas extremidades, que foram protegidas introduzindo-as em um suporte. Ou seja, foi seguida a mesma metodologia utilizada nas amostras expostas à água destilada para o envelhecimento em estufa. Foi usada água salina sintética fresca para reposição quando havia perda significativa por evaporação. O pH da solução foi permanentemente monitorado utilizando papel indicador de pH (8,2), e um termômetro foi usado para monitorar a temperatura da estufa.

4.2.3 Radiação ultravioleta

Para simular condições de intemperismo (radiação UV + aspensão de água), foi utilizada uma câmara de envelhecimento acelerado com lâmpadas de xenônio da marca Q-SUN, modelo Xenon Test Chamber Xe-3® (**Figura 27**), que simula ciclos de radiação UV, umidade, temperatura e água borrifada/aspergida, seguindo diretrizes

da norma ISO 4892-2. Os ensaios de envelhecimento acelerado das hastes foram baseados no ciclo 1 dessa norma, que especifica:

- a) Luz do dia (*daylight*) com $0.35 \text{ W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$ - 340 nm, por 102 min a $63 \text{ }^\circ\text{C}$ (*black panel temperature*);
- b) Luz e pulverização de água (com temperatura ambiente não controlada) por 18 min.



Figura 27. Imagens da câmara de envelhecimento acelerado (*weatherometer*) do LAPOL/UFRGS, com a apresentação da janela de radiação: hastes expostas e espelhos no interior da câmara.

Um esquema simplificado do funcionamento da câmara ambiental é apresentado na **Figura 28**. A câmara possui três lâmpadas principais de xenônio que emitem radiações que são controladas pelos diferentes tipos de filtro. A radiação é aplicada nas amostras em todas as direções, pois a câmara possui um recobrimento interno espelhado. Ela também possui dois canais de pulverização de água (*sprays* de água), além de sensores de temperatura. As hastes foram viradas na metade do tempo estipulado para cada estágio de análise, de forma a garantir que suas áreas

fossem submetidas à mesma condição de envelhecimento. Os outros procedimentos foram similares aos citados anteriormente.

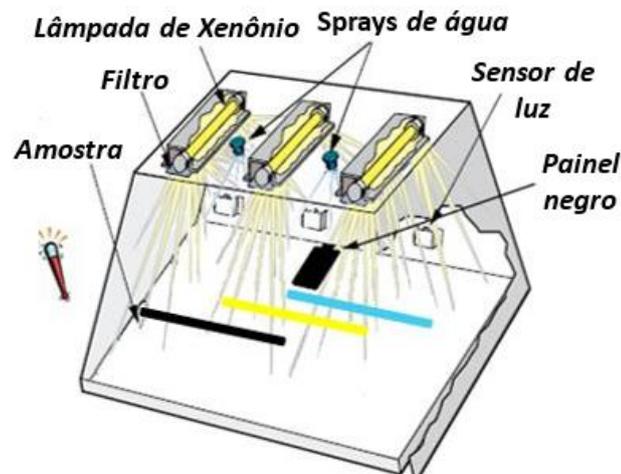


Figura 28. Desenho esquemático da câmara de envelhecimento ambiental Q-Sun com lâmpadas de xenônio [adaptado do catálogo da câmara da Q-Lab - q-lab.com, 2017].

Nas primeiras 1000 h, foram retiradas amostras (seis amostras de 600 mm para cada família) de hastes para uma análise preliminar dos efeitos do envelhecimento por intempéries. Após 3000 h, um segundo lote de amostras de hastes (seis amostras de 600 mm para cada família) foi retirado da câmara para análise de efeitos esperados de longo prazo.

4.2.4 Carregamento mecânico cíclico nas hastes pultrudadas

Para simular as condições de serviço das hastes de fibra de carbono com epóxi (CE30), a vida em fadiga dessas hastes foi investigada após exposição em água destilada por 2000 h. Elas foram ensaiadas em dois níveis de tensão (70% e 75%) da carga de ruptura com razão de 0,3 e frequência de 5 Hz [Kar et al., 2012]. As amostras de hastes de epóxi/fibra de carbono foram avaliadas antes e após a imersão por 2000 h. Os níveis de tensão foram configurados a partir das médias dos dados de resistência à tração obtidos nos ensaios de tração, mais especificamente das médias dos valores de carga de ruptura. Foram fadigadas sete amostras para cada nível. Os ensaios foram executados até a ruptura final das amostras.

O número de ciclos em cada nível de tensão foi avaliado para uma comparação antes e após o envelhecimento em água destilada (agente mais agressivo). A ciclagem foi executada na máquina servo-hidráulica universal da MTS Systems®. As amostras para os ensaios de fadiga foram preparadas da mesma forma que para os ensaios de tração.

4.3 Caracterização das resinas termofixas isoladamente

A degradação das resinas termofixas epóxi e éster-vinílica foi investigada por imersão em curto prazo (1000 h) em água destilada (60 °C) e em água salina (60 °C), nas mesmas condições apresentadas anteriormente para as hastes. Para as análises, as amostras de resinas foram removidas periodicamente das imersões e pesadas para obter os dados em massa (%) de absorção de água. As superfícies externas das amostras de resinas foram investigadas por análise visual e por microscopia ótica (microscópio ótico Carl Zeiss, modelo Axio Scope A.1), modo de luz refletida, antes e após as imersões.

Os espectros de infravermelho das amostras de resina foram obtidos com um espectrômetro Spectrun 1000 da Perkin Elmer®, em uma gama de 4000 a 400 cm^{-1} (pastilhas de KBr).

A estabilidade térmica das resinas foi avaliada em um analisador termogravimétrico TGA Q50 de TA Instruments®, em uma velocidade de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. A análise foi realizada da temperatura ambiente até 900 $^{\circ}\text{C}$. Também utilizou-se um calorímetro diferencial de varredura DSC Q20 da TA Instruments®, com cerca de 15-20 mg de amostra em uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ entre 30 $^{\circ}\text{C}$ a 300 $^{\circ}\text{C}$ (primeira curva de aquecimento). Pelos termogramas de DSC, foram realizadas medidas de T_g das amostras antes e após o envelhecimento.

Uma análise comparativa das propriedades dinâmico-mecânicas das resinas também foi realizada, utilizando um analisador dinâmico mecânico Q800 da TA Instruments®, no modo de *single cantilever*, da temperatura ambiente (30 $^{\circ}\text{C}$) até 200 $^{\circ}\text{C}$, em uma taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com uma frequência de 1 Hz e amplitude de 15 μm .

As medidas colorimétricas das amostras de resina epóxi e epóxi éster-vinílica foram obtidas utilizando um colorímetro BYK modelo Garden Spectro-Guide (**Figura**

29(a)) que usa o sistema de cor CIE-LAB (**Figura 29(b)**). A cor foi medida de acordo com a norma ASTM D2244 (2014). São obtidos os parâmetros do espaço cromático L^* , a^* , b^* , que quantificam as cores, onde L^* é uma medida da magnitude do brilho de preto (0) ao branco (100).

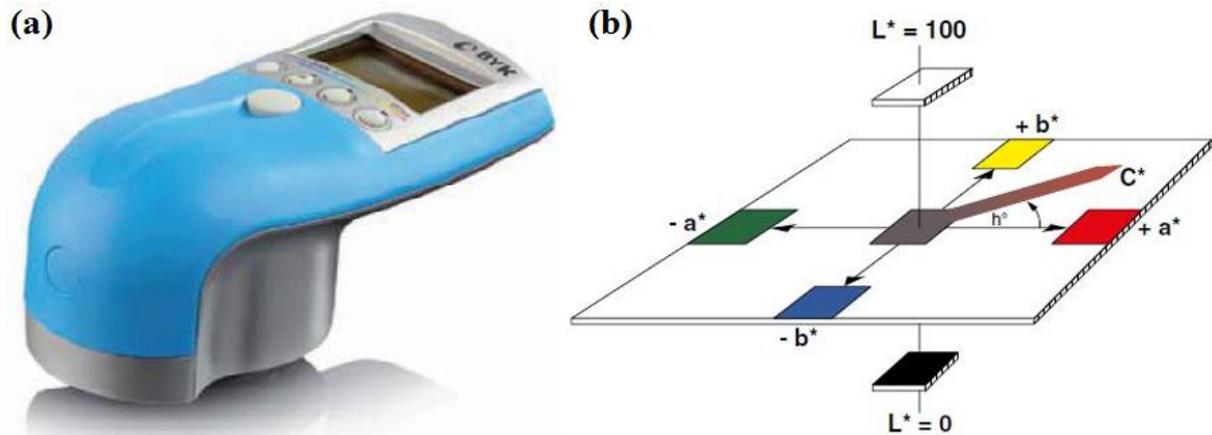


Figura 29. Colorímetro (a) e o sistema de cor CIE-LAB (b).

O parâmetro a^* descreve as quantidades relativas de vermelho e verde. Um valor a^* positivo indica avermelhamento e valores a^* negativos indicam esverdeamento. O parâmetro b^* descreve as quantidades relativas de cor amarela e azul, com b^* positivo indicando amarelamento e b^* com valores negativos indicando azulamento [Sarıkaya e Güler, 2011]. O cálculo da ΔE (diferença de cor) entre as três medições (L^* , a^* e cor b^*), antes e depois do envelhecimento, como apresentado na seguinte equação (3):

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (\text{Eq. 4})$$

Nesse cálculo, L_0 , a_0 e b_0 representam os valores de cores para as amostras de resina epóxi e epóxi éster-vinílica não envelhecidas e L^* , a^* e b^* representam os valores de cores para as amostras envelhecidas. Os valores de diferença de cor (ΔE) abaixo do valor 3,7 são considerados uma mudança na coloração imperceptível [Sarıkaya, 2011; Ghasemi-Kahrizsangia et al., 2015].

4.4 Caracterização das hastes pultrudadas

As propriedades físicas, térmicas, termomecânicas e mecânicas das hastes pultrudadas foram determinadas segundo as normas ASTM antes e após o envelhecimento.

As hastes com FV (VE30 e VV30) foram calcinadas a 650 °C em mufla (marca Sanchis Fornos Elétricos®) com atmosfera controlada, de acordo com a norma ASTM D2584 (2011). A fração volumétrica das hastes de FC (CE30 e CV30) foi determinada por digestão ácida seguindo a norma ASTM D3171 (2015), que consiste em dissolver a matriz em um meio adequado, em que a fibra não é atacada quimicamente. Empregou-se o procedimento B dessa norma (**Figura 30**), indicado para matrizes epóxi, fenólica, poliamida, termoplástica ou outras digeríveis em mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio.

As medidas de massa específica das hastes foram realizadas (picnômetro de volume 50 mL) em triplicata de acordo com a norma ASTM D792 (2013).

As análises de absorção de água das hastes pultrudadas foram realizadas em água destilada (60 °C) e em água salina (60 °C) por um tempo de 1000 h, nas mesmas condições de imersão apresentadas anteriormente. As amostras de hastes foram removidas periodicamente das imersões e pesadas em balança analítica PRECISA®, modelo XT 220 A, para obter os dados de absorção de água. Para cada condição, foram realizadas cinco amostras, aumentando assim a precisão dos resultados.

Todos os perfis pultrudados foram analisados em microscópio óptico (mesmo microscópio citado anteriormente), para a determinação de dimensões e controle da qualidade das amostras recebidas e para investigar os efeitos do processo de fabricação. As alterações em nível microscópico e os defeitos gerados pelos diferentes métodos de exposição ambiental também foram examinados por essa técnica. Amostras de seção de corte transversal das hastes foram seccionadas com 15 mm de comprimento, embutidas a frio, lixadas e polidas. As micrografias foram capturadas no microscópio e editadas no programa AxionVision, também da Carl Zeiss®. As análises de microscopia das hastes foram obtidas somente para amostras não envelhecidas e após 3000 h das condições citadas anteriormente.

Espectros de absorção das hastes na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer® modelo Spectrum 1000, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr (brometo de potássio), o mesmo equipamento citado anteriormente. As pastilhas são preparadas a partir da amostra fragmentada (nesse caso, a fragmentação é realizada por meio de lâminas de aço inox) e misturada com KBr (na proporção em que o espectro obtido fique de preferência com transmitância entre 10 a 90%), colocada no molde e prensada (8 t). Os espectros de absorção foram obtidos somente para amostras não envelhecidas e após 3000 h das condições citadas anteriormente.

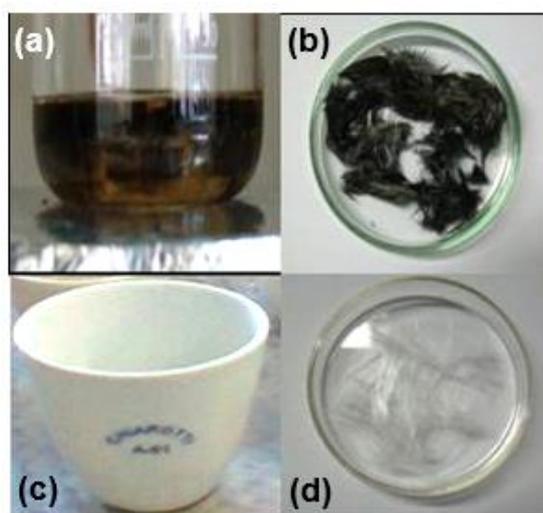


Figura 30. Imagens da digestão ácida da haste de FC (a, b) e da calcinação da haste de FV (c, d).

Foram realizadas análises de perda de massa por termogravimetria (TG). As hastes, antes e após as diferentes exposições, foram avaliadas em um analisador termogravimétrico da Shimadzu®, Modelo TGA-50, na faixa de temperatura de 20 a 900 °C, sob uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ em atmosfera inerte até 600 °C. Nessa temperatura, foi realizada uma troca de ambiente para ar sintético até 900 °C, para oxidação total da fibra.

Os ensaios de resistência à tração das hastes pultrudadas foram realizados segundo as normas ASTM D3916 (2016) e ASTM D7205 (2016) para seleção do procedimento de ancoragem das extremidades das hastes e para determinação das

propriedades propriamente ditas. O material escolhido para a ancoragem (ou material de soquetagem) das hastes foi o sistema de resina epóxi Araldite XAW 1395 / Aradur 951. As hastes foram lixadas nas áreas de ancoramento (100 mm - extremidades das hastes) e limpas com solvente à base de acetona/álcool etílico, sendo, na sequência, ancoradas por soquetagem. Após a secagem do sistema de resina epóxi por 24 h, as hastes foram condicionadas e ensaiadas (**Figura 31**).

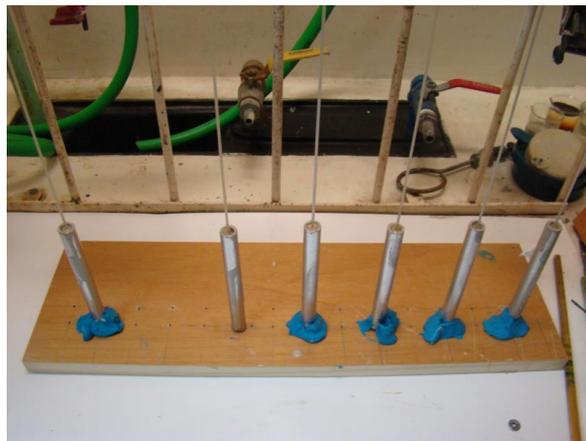


Figura 31. Imagens da preparação dos corpos de prova: cura à temperatura ambiente do sistema epóxi empregado na ancoragem das extremidades das hastes.

Os ensaios de resistência à tração das hastes foram executados em uma máquina servo-hidráulica universal da MTS Systems®, modelo Landmark Servohydraulic Standard 370, com capacidade máxima de 100 kN (**Figura 32**). A velocidade de deslocamento entre garras empregada nos ensaios foi de 5 mm. min⁻¹. O comprimento livre do corpo de prova foi de 305 mm, e o comprimento de ancoragem foi de 100 mm em cada extremidade. A pressão de aperto hidráulico definido para as hastes com fibra de vidro foi de 8 MPa e para as hastes com fibra de carbono foi de 10 MPa.

Cabe mencionar que as extremidades dos corpos de prova foram ancoradas apenas após a exposição, não tendo sido observados quaisquer problemas quanto à integridade dos soquetes e à aderência destes à superfície das extremidades das hastes durante o ensaio. Os corpos de prova foram retirados dos diferentes ambientes, secos em estufa a 40 °C por 24 h e, após a secagem, ancorados e

condicionados à temperatura ambiente previamente à realização dos ensaios de resistência à tração.



Figura 32. Imagem da máquina de ensaios MTS utilizada (a) e corpo de prova de tração imediatamente antes do ensaio (b).

As medidas de módulo de elasticidade e de coeficiente de Poisson foram realizadas na máquina de ensaios universal INSTRON® modelo 3382, com capacidade de 100 kN, empregando extensômetros analógicos axial e transversal, para um nível de deformação axial máxima de 0,5%. Na sequência, os ensaios de ruptura destas amostras foram executados na MTS, determinando a resistência à tração das hastes.

A fim de investigar mais diretamente os efeitos da degradação nas propriedades das hastes pultrudadas com fibra de carbono e seus mecanismos de degradação, ensaios *de short-beam* foram realizados em amostras não expostas e expostas. As amostras foram avaliadas em dois tempos (curto e longo prazo). Para as amostras imersas em água destilada ou em água salina, os tempos de avaliação foram 1500 h e 3000 h. Para as amostras envelhecidas via radiação UV, os tempos de avaliação foram 1000 h e 3000 h.

Os ensaios de *short-beam* foram realizados na máquina de ensaios universal Instron® 3382, utilizando uma célula de carga 5 kN. A velocidade de deslocamento utilizada foi de 1,3 mm/min, e o *span* foi de $6 \times d$ (d = diâmetro das amostras), seguindo a norma ASTM D4475 (2016), específica para medidas de resistência *short-beam* de pultrudados. O punção de força usado foi produzido e adaptado de acordo com a requisição da norma ASTM para realização dos ensaios em amostras de 3 mm (como apresentado na **Figura 33(a-b)**).

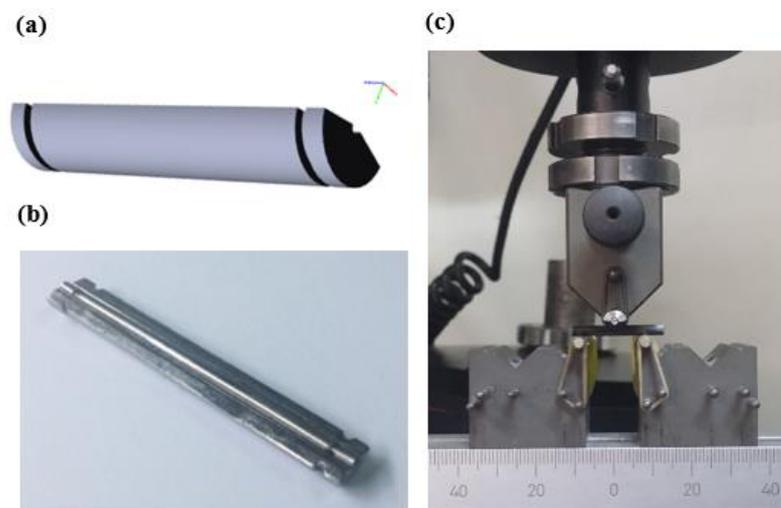


Figura 33. Imagens do projeto do punção desenvolvido para adaptação da norma ASTM D4475 (a), punção de força (b) e ensaio de *short-beam* das hastes (c).

A secção transversal das hastes ensaiadas (não envelhecidas e envelhecidas) por *short-beam* foi observada via microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio eletrônico JEOL® modelo JSM 6060 (sem metalização das amostras). Essas amostras também foram embutidas para análise em microscópio óptico modelo Axio Scope A.1 Carl Zeiss®, seguindo o mesmo modo de preparação das amostras citado anteriormente. É necessário deixar claro que, até aqui, foram citadas metodologias de ensaios mecânicos para comparar as resistências residuais das hastes e investigar os mecanismos de degradação nas mesmas.

A fim de verificar os efeitos dos diferentes ambientes e tempos de exposição nos vários materiais estudados, foram realizadas análises de variância de múltiplos fatores ANOVA e também análises de variância de um único fator em função das

médias obtidas pelas análises fatoriais ANOVA. Essas análises foram realizadas nas médias dos valores de resistência à tração e do módulo de elasticidade e também nas médias dos valores de resistência *short-beam*, a fim de analisar e comparar o efeito da degradação nas diferentes propriedades.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Comportamento das resinas isoladas em relação ao envelhecimento acelerado

Na **Tabela 4**, são mostrados os dados de absorção de água das amostras de resinas epóxi e éster-vinílica puras, em água destilada e em água salina. Foi possível verificar o aumento da absorção de água para a resina éster-vinílica com valores de saturação próximos a 0,9% e um comportamento contrário ao encontrado em literatura para pultrudados com resina éster-vinílica, quando comparado com o comportamento da resina epóxi [Murthy et al., 2009]. Foi possível observar um comportamento diferencial para as resinas isoladas. Quando imersas em água salina, elas não apresentam uma tendência de diminuição da absorção de água em função da presença dos íons, ao contrário de estudos relatados anteriormente [Zafar et al, 2012.; Yu et al., 2006]. Provavelmente esse comportamento não está somente atribuído à taxa de difusão das moléculas de água no compósito ou à taxa de reações de hidrólise, e sim aos defeitos que essas amostras possuem, facilitando a entrada da água sem e com soluto.

Tabela 4. Absorção de água das resinas após imersão durante 1000 h.

Resina	Condições	Absorção de água (%)*
Epóxi	Água destilada a 60 °C	0,748 ± 0,105
Éster-vinílica		0,830 ± 0,060
Epóxi	Água salina a 60 °C	0,789 ± 0,063
Éster-vinílica		0,876 ± 0,068

* Valor médio. Os valores mínimos e máximos de cinco medições foram desconsiderados.

Amostras de resinas epóxi e éster-vinílica não expostas e expostas são exibidas na **Figura 34**. Não foi possível notar diferenças de coloração entre as amostras de resina epóxi como recebidas (a) e envelhecidas por água destilada (b) e por água salina (c). Já as amostras de resina éster-vinílica epóxi apresentaram uma cor esverdeada para a amostra sem envelhecimento (d), que, após 3000 h em água destilada (e), passou a uma coloração mais alaranjada, perdendo o brilho após 3000

h em água do mar (f). Dessa forma, é possível verificar que houve degradação por oxidação da resina indicada pela mudança de coloração [Zainuddin, 2011].

Além disso, as análises visuais podem ser complementadas com a análise dos valores dos parâmetros de cor e brilho L^* , a^* , b^* e ΔE , apresentados na **Tabela 5**, que indicam mudanças nas cores vermelha e verde e nas cores azul e amarelo e diferença de coloração, respectivamente [Zhao et al., 2010]. O processo de termo-oxidação pode ser manifestado também na mudança de coloração, pelo escurecimento e amarelamento da resina polimérica [Woo et al., 2007]. O efeito de escurecimento avaliado pelo parâmetro L, que apresentaram um maior grau no caso das resinas éster-vinílica epóxi (quanto menor o L, mais escuro é o material), com destaque para as amostras expostas em água destilada.

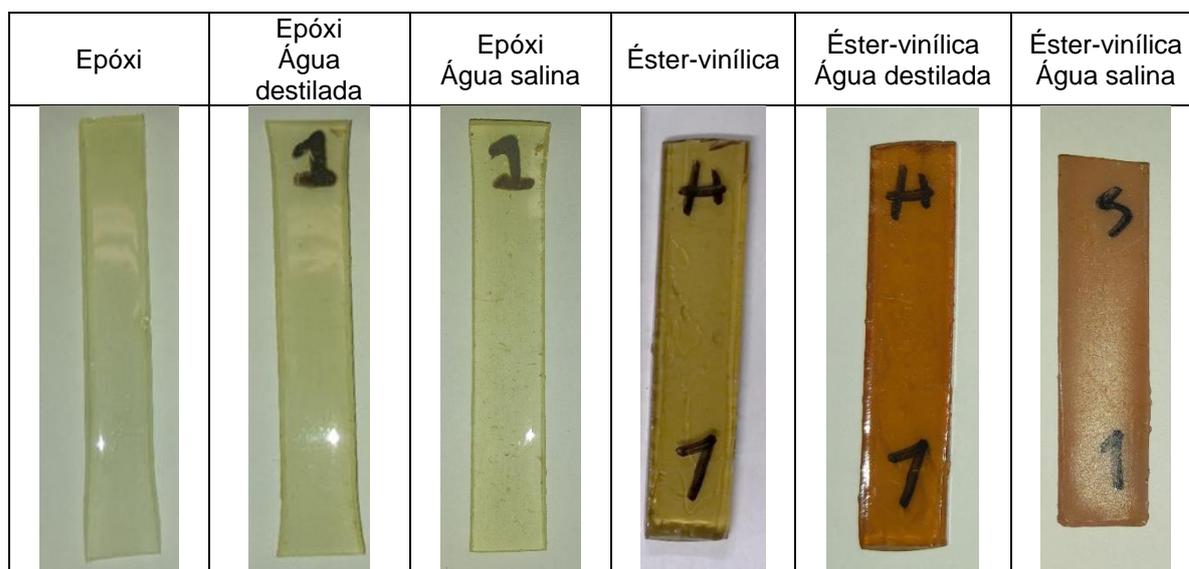


Figura 34. Comparação de imagens das amostras não expostas e expostas por 3000 h.

Esse efeito ocorre devido à absorção de radiação pelos cromóforos durante o processo de quebra de cadeias. A estrutura química é modificada por dois principais grupos de cromóforos: os intrínsecos, presentes na macromolécula, e os extrínsecos, que são os contaminantes ou os defeitos na cadeia, causadores das reações fotoquímicas. Nesse caso, provavelmente ocorreram reações fotoquímicas com a presença de contaminantes, que podem ser produtos não polimerizados. Além disso, pelo maior nível de absorção, é possível relacionar, também, um maior nível de reações por hidrólise. As amostras de resina epóxi se apresentaram imunes ao

escurecimento em função dos tipos de exposição, mostrando, indiretamente, maior estabilidade, ou seja, uma boa polimerização, sem reações fotoquímicas.

Foi possível notar que as mudanças com diferenças drásticas ocorreram para as amostras de resina éster-vinílica, com um aumento da cor avermelhada e escurecida (aumento de a^* e diminuição de b^*). As imagens das amostras apresentadas corroboram, com a diferença de coloração, valores de ΔE para as amostras de resina éster-vinílica, que foram cerca de três vezes maiores do que os valores de ΔE para as amostras de resina epóxi, especialmente as amostras expostas em água destilada. As amostras de resina epóxi obtiveram diferenças, com valores de ΔE próximo da faixa inicial do perceptível, indicando menor nível de degradação.

Além desses parâmetros, a perda de brilho pode ser avaliada pelo parâmetro brilho (também conhecido como *specular gloss*), obtidas por ambas as resinas. Há um maior efeito para as amostras expostas em água do mar. As amostras de éster-vinílica se destacam, com drástica perda de brilho (-93%). O brilho é um importante parâmetro para caracterizar as propriedades ópticas da superfície, definida como a habilidade de uma superfície de material refletir sobre uma determinada fonte de um determinado ângulo de incidência. Quando as amostras de resinas imersas degradam drasticamente, com a quebra de cadeias, trincas podem ser formadas, gerando aumento na rugosidade e enfraquecendo essa habilidade de reflexão da amostra [Zhao et al, 2010].

Tabela 5. Média e desvio padrão dos valores de L^* , a^* , b^* , ΔE e brilho para amostras de resina epóxi e de resina éster-vinílica epóxi não expostas e expostas.

Resina	Condição	L^*	a^*	b^*	ΔE	Brilho
Epóxi	Não exposta	71,1 ± 1,1	-3,8 ± 0,2	12,2 ± 0,3	-	89,9 ± 0,3
	Água destilada	74,0 ± 0,1	-1,7 ± 0,1	10,9 ± 0,3	3,8	77,9 ± 3,0
	Água salina	68,4 ± 0,3	-1,4 ± 0,2	10,2 ± 0,4	4,1	60,8 ± 11,2
Éster-vinílica	Não exposta	56,3 ± 2,8	5,3 ± 0,8	35,4 ± 0,8	-	58,2 ± 8,5
	Água destilada	45,0 ± 1,8	11,5 ± 0,8	19,2 ± 2,8	22,6	25,1 ± 10,2
	Água salina	50,1 ± 1,5	10,6 ± 1,0	14,4 ± 4,0	20,8	4,0 ± 1,5

A **Figura 35** apresenta as micrografias ópticas das amostras de resinas antes e após a exposição por 3000 h. Aparentemente, a morfologia das superfícies das resinas não expostas são mais lisas que as das amostras expostas, ou seja, exibem menor rugosidade. A resina éster-vinílica apresenta maior teor de vazios após o processamento, provavelmente devido ao maior número de reações químicas

envolvidas durante o processo de degradação e também à liberação de produtos relacionados a esse processo [Liu et al., 2012].

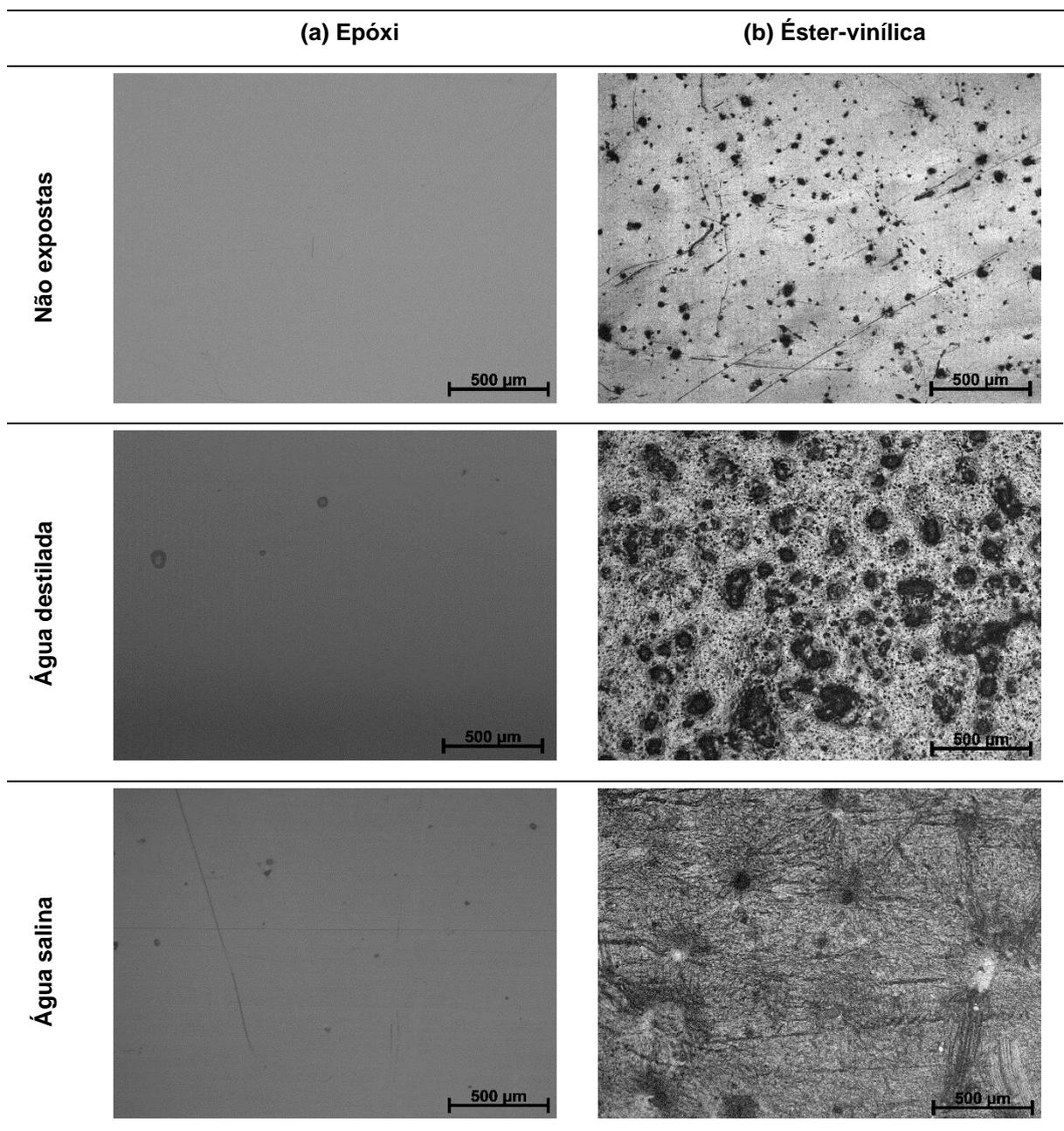


Figura 35. Micrografias (MO) da resina epóxi (a) e da resina éster-vinílica (b) antes e após 3000 h de exposição em água destilada e em água salina.

A superfície das amostras de resina epóxi (**Figura 35(a)**) praticamente não foi alterada em função dos diferentes tipos de exposição, com formação de poucos vazios distribuídos randomicamente. Um comportamento inverso foi observado pelas amostras de éster-vinílica, que já possuíam vazios originalmente e apresentaram

vazios ainda maiores e alta massa específica de microtrincas após a exposição, com destaque para as amostras de éster-vinílica expostas em água destilada, em que os vazios pré-existentes podem ter sido ocupados por água. Esta pode ter se acumulado nos vazios, aumentando a tensão ao longo do tempo, assim alargando o tamanho dos vazios e formando uma rede de microtrincas na superfície da amostra [Zhao et al., 2010], observada na **Figura 35(b)**.

Nas amostras de éster-vinílica expostas em água salina, a estrutura morfológica heterogênea se repete por toda a amostra, com pontos destacados que podem ter sido gerados devido a efeitos de concentração de tensão (ocorridos por penetração da água) nos vazios pré-existentes. Foi possível notar, também, um escurecimento da superfície, provavelmente devido a uma relação entre as microtrincas, que podem ter formado uma estrutura de rede, tornando a superfície mais rugosa. Assim, o brilho foi diminuindo [Zhao et al., 2010], como mostra a **Tabela 5**.

Na **Figura 36**, são apresentados os espectros de FTIR para as amostras de resina epóxi (a) e éster-vinílica (b) antes e após as condições de exposição. É possível observar a presença de grupos funcionais presentes nas resinas em: 3500-3400 cm^{-1} (estiramento O-H), 3100-3000 cm^{-1} (estiramento do anel benzênico =C-H e grupo vinílico), 3000-2800 cm^{-1} (estiramento C-H alifático de grupos CH, CH₂ e CH₃), 1750-1720 cm^{-1} (estiramento C=O), 1650-1450 cm^{-1} (estiramentos C=C de anel aromático e grupo vinílico), próximo a 1380 cm^{-1} (deformações das ligações CH₂ e CH₃), próximo a 1295 cm^{-1} (estiramento C-O), próximo a 1180 cm^{-1} (estiramento C-CO-C), 945-935 cm^{-1} (deformação da ligação C-H), próximo a 830 cm^{-1} (deformação do anel do grupo epóxi) [Sawpan et al., 2014; Socrates et al., 1994].

A partir dos espectros obtidos, verifica-se que, na resina epóxi, houve diferenças visuais na banda que ocorre em 1101 cm^{-1} , banda de deformação da ligação C-O [Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2015]., Todas as amostras expostas apresentaram um aumento de intensidade do pico, indicando deformações com a imersão. Após a exposição em água salina, a resina epóxi também apresentou uma mudança na banda de 3700 cm^{-1} , indicando um aumento de -OH, o que pode evidenciar um maior número de reações por hidrólise. Já na resina éster-vinílica ocorre uma diferença insignificante no formato das bandas na região de 1440-1350 cm^{-1} antes e após a exposição, o que pode indicar pequenas modificações na estrutura

química das amostras envelhecidas em relação às não expostas. As diferenças apresentadas são insignificantes. Por isso, não é fácil analisar mudanças químicas nas resinas através de análises via FTIR. Dificuldades como essas foram relatadas por outros pesquisadores em estudos anteriores [Sawpan et al., 2014; Mufti et al., 2007].

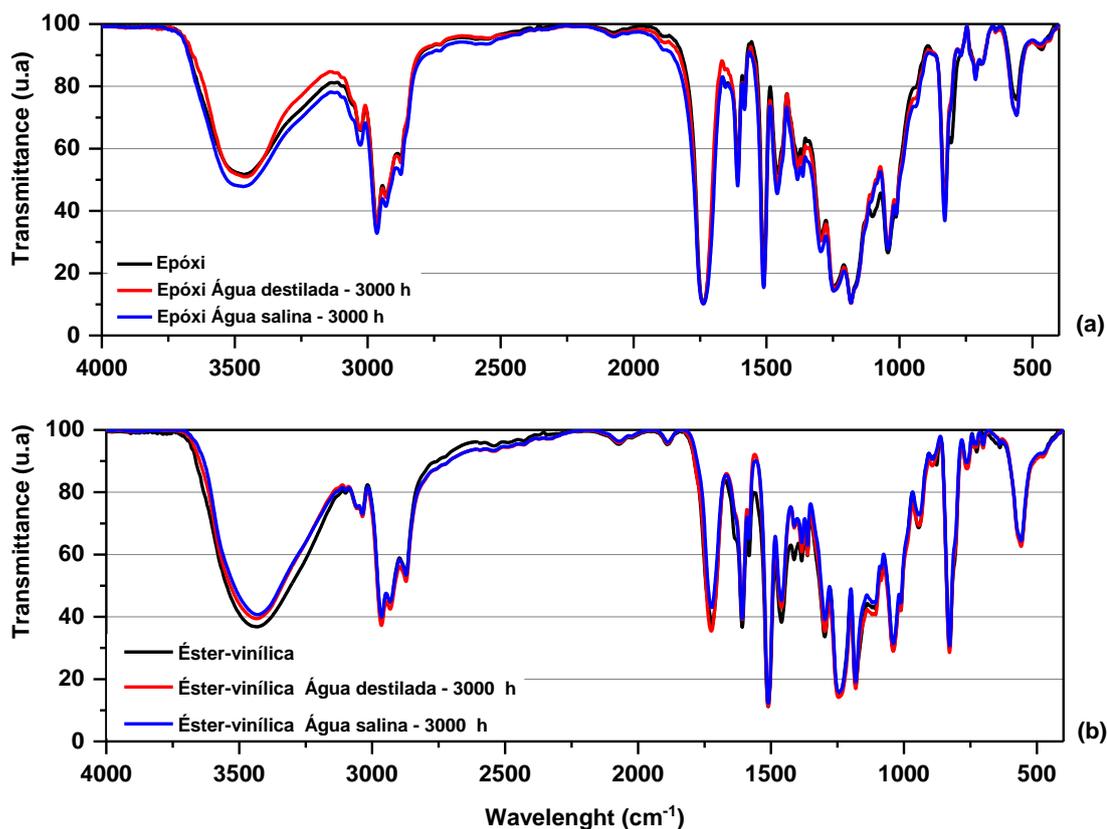


Figura 36. Espectros de FTIR de resina epóxi (a) e de resina éster-vinílica epóxi (b) antes e após as condições de exposição.

Na **Figura 37**, são apresentadas as curvas TG da resina epóxi (a) e da éster-vinílica (b) antes e após as exposições. Assim como nos pultrudados, nas amostras de resina epóxi imersas em água destilada e em água salina, a temperatura de início de degradação (T_i) se apresentou inferior à amostra não exposta, mostrando um efeito higrotérmico, especialmente para as amostras expostas à água destilada. Nas amostras de éster-vinílica, essa diferença foi insignificante.

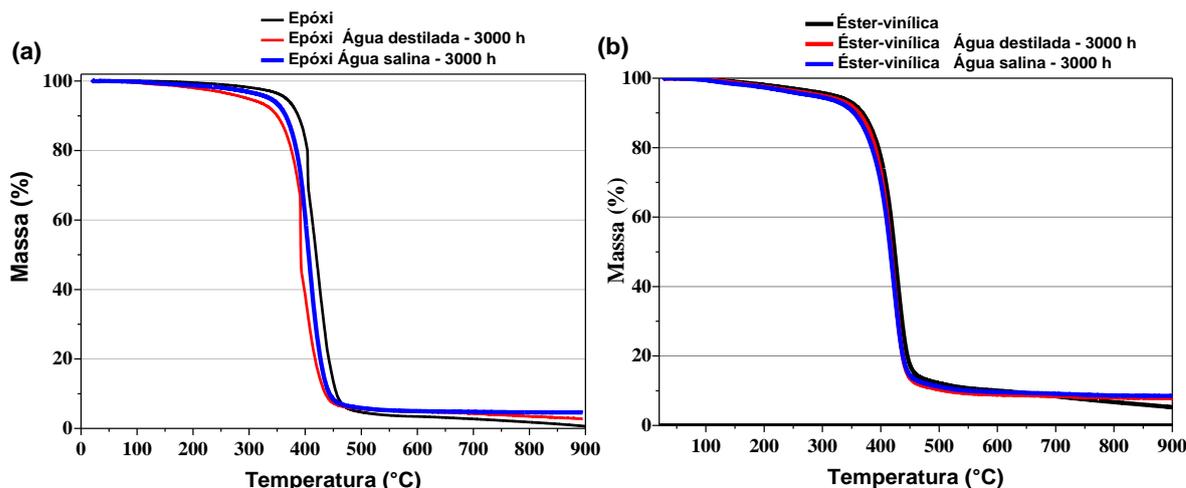


Figura 37. Curvas TG da resina epóxi (a) e da éster-vinílica (b) antes e após as exposições.

As curvas DSC mostradas na **Figura 38** indicam que a amostra de resina epóxi não exposta apresentou variações significativas na temperatura de transição vítrea (T_g) após a exposição, passando de 116 °C para 121 °C (exposta em água destilada) e para 123 °C (exposta em água salina). Para as amostras de resina éster-vinílica (**Figura 38(b)**), a T_g ficou praticamente inalterada, em torno de 122-125 °C. Entretanto, foi possível observar uma pequena relaxação das cadeias poliméricas devido à formação de um “semi-pico” na curva de T_g .

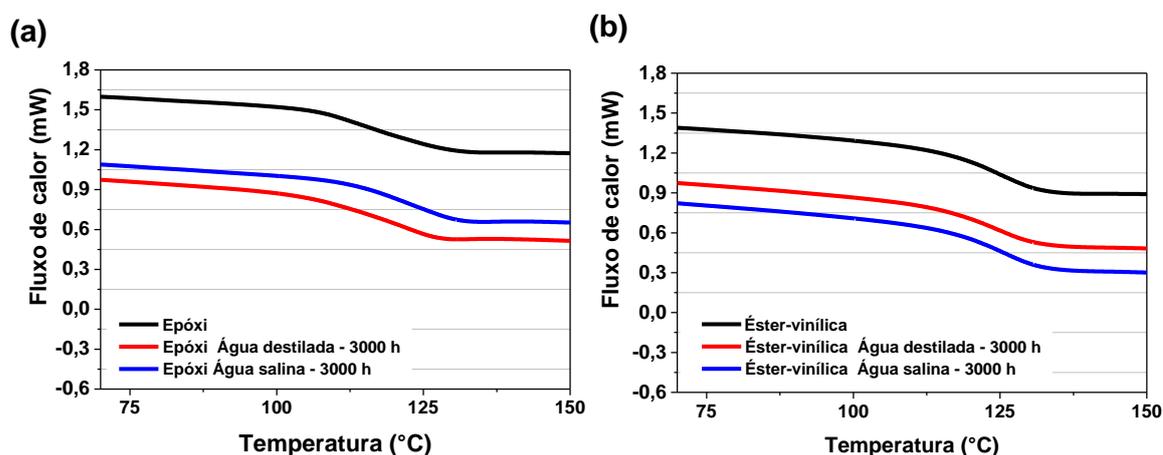


Figura 38. Curvas DSC da resina epóxi (a) e da éster-vinílica (b) antes e após o envelhecimento.

Os termogramas de DMA para as resinas epóxi (a) e éster-vinílica (b) antes e após as exposições são apresentados na **Figura 39**. Para as amostras de resina

epóxi, observa-se uma tendência de diminuição do módulo de armazenamento (E') quando analisado na temperatura de 30 °C, em função do tipo de exposição. Isso pode ser atribuído à entrada de água na estrutura da resina epóxi, que alarga o espaço entre as moléculas, aumentando a mobilidade das mesmas e diminuindo os tempos de relaxações entre as cadeias, conseqüentemente diminuindo E' , tal como observado na **Tabela 6**. Os valores de E' para as amostras éster-vinílica não expostas ($T = 30$ °C) foram inferiores aos valores de E' para as amostras de éster-vinílica expostas, chegando a uma diferença insignificante comparada ao que ocorreu para as amostras de resina epóxi. Ao comparar esses valores de E' com o TGA, as amostras de resina epóxi que apresentaram maior nível de hidrólise também apresentaram menor módulo, confirmando o evidenciado anteriormente.

Os comportamentos da combinação química das cadeias, ligação Van der Waals e a ligação de hidrogênio na construção molecular da resina polimérica são responsáveis pela capacidade do material para suportar a tensão externa. Quando as moléculas de água entram na resina, a quebra das moléculas por hidrólise e a plastificação da matriz alteram as diferentes propriedades do material. No caso de sofrer uma tensão pela entrada de moléculas de água, uma maior deformação pode ser induzida entre as cadeias com aumento do espaçamento entre elas, o que levaria a uma diminuição do módulo de armazenamento [Gu, 2009]. Se o material fica exposto por pouco tempo, ele será somente plastificado; mas, se ocorrem reações de hidrólise, inicia-se o processo de degradação desse material, com a conseqüente deterioração das propriedades.

Em ambos os casos, as curvas de $\text{Tan } \delta$ apresentam um pico bem definido atribuível ao relaxamento da resina. O valor de temperatura correspondente pode ser previsto como a temperatura de transição vítrea (T_g) da resina polimérica [Gu, 2009]. Após as exposições, um deslocamento para a esquerda do pico $\text{Tan } \delta$ pode ser observado nas amostras de epóxi, especialmente nas envelhecidas por água destilada.

De fato, os efeitos simultâneos da água e da temperatura causam um resultado sinérgico, induzindo vários fenômenos, tais como plastificação, reações de degradação molecular como hidrólises, reações de pós-cura e formação de pseudoligações cruzadas por várias ligações de hidrogênio com água. Todos esses efeitos podem produzir o alargamento do pico de $\text{Tan } \delta$ a baixas temperaturas (de

degradação e/ou plastificação) e, por vezes, em função do tempo de envelhecimento e de temperaturas elevadas [Alessi et al., 2014]. Uma combinação desses efeitos de pós-cura pode ter ocorrido nas amostras de resina epóxi expostas, devido aos valores de E' (na temperatura de 90 °C) superiores aos da amostra de éster-vinílica epóxi não exposta e também devido à área da curva $\text{Tan } \delta$ mais alargada, diferente da amostra não exposta, com área mais definida.

Destacando-se a área da curva de $\text{Tan } \delta$ das amostras de éster-vinílica expostas a água destilada que está alargada, foi observado um ombro na curva, que pode representar cadeias com maior mobilidade na estrutura da resina, devido à entrada de água e à interação com grupos hidrofílicos. Essa diferença de mobilidade em uma mesma estrutura interligada gera uma T_g secundária [Yunhua Yu et al., 2006].

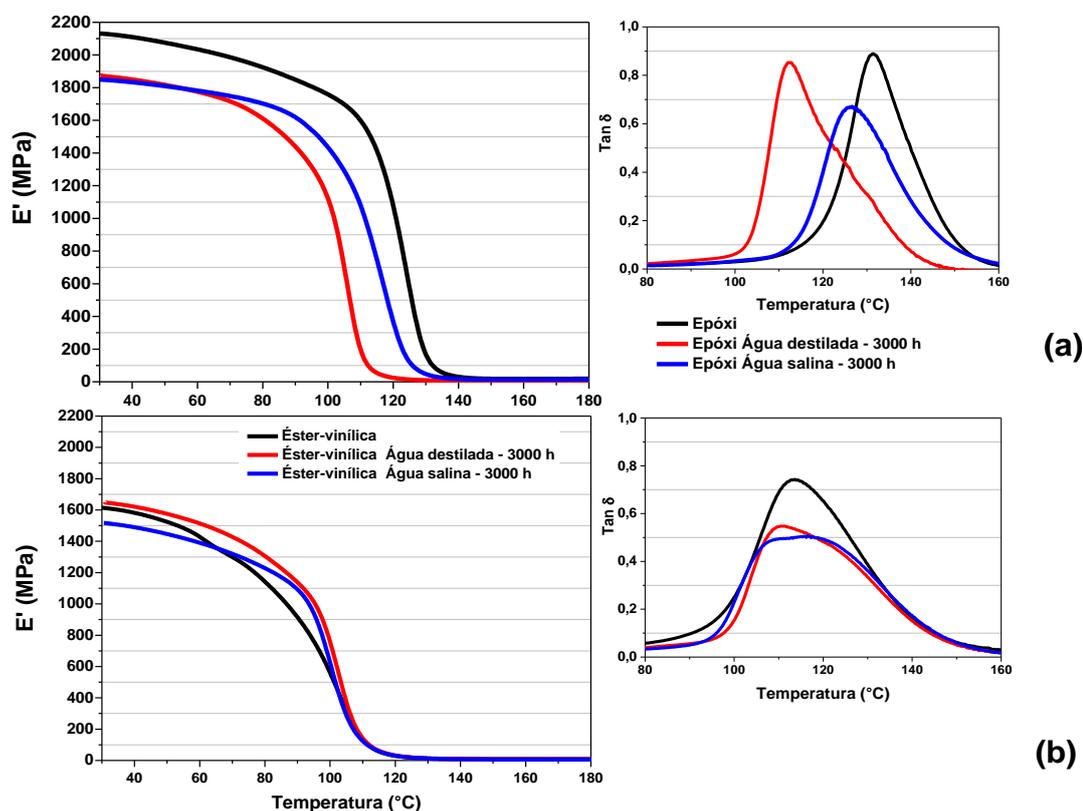


Figura 39. Termogramas de DMA de resina epóxi (a) e de éster-vinílica (b) antes e após o envelhecimento.

Tabela 6. Valores de T_g das amostras de resina epóxi e de éster-vinílica antes e após as exposições (Obtenção da T_g a partir das análises de DSC e de DMA).

Propriedades	Condições	Epóxi	Éster-vinílica
--------------	-----------	-------	----------------

T _g do DSC (°C)	Não exposta	116,5	122,2
	Água destilada	121,6	124,5
	Água salina	123,1	125,8
T _g do DMA (°C)	Não exposta	131,4	114,0
	Água destilada	112,2	110,0
	Água salina	126,6	116,5
E' (MPa) do DMA	Não exposta	2143	1613
	Água destilada	1877	1647
	Água salina	1850	1502

5.2 Hastes pultrudadas de fibras de vidro

5.2.1 Hastes não expostas e parcialmente envelhecidas

A **Tabela 7** apresenta os valores de diâmetro e de fração volumétrica das hastes de fibra de vidro antes das exposições. Os valores de diâmetro e de fração volumétrica são similares e apresentam baixo desvio, em torno de 0,4. Assim, foi possível compará-los frente aos diferentes ambientes agressivos.

Tabela 7. Valores do diâmetro e da fração volumétrica das hastes antes das exposições.

Amostra	Diâmetro (mm)	V _f (%)	Método
VE30	2,96 ± 0,05	74,38 ± 0,29	Calcinação
VV30	3,08 ± 0,03	71,71 ± 0,13	Calcinação

A **Figura 40** mostra a superfície de hastes de fibra de vidro VE30 expostas por 774 h em água do mar. Somente uma mudança foi notada: as hastes apresentaram bolhas osmóticas (regiões mais claras na superfície das amostras), tipicamente exibidas por estruturas laminadas, apresentando superfícies ricas em resina quando imersas em solução aquosa. A camada externa das hastes ricas em resina atua como barreira à entrada de umidade, protegendo as fibras da degradação. O fenômeno observado é explicado pelo efeito osmótico, em que a umidade (água) é constantemente eliminada do compósito, gerando danos com aspecto de bolhas.

Na **Tabela 8**, são apresentados os valores de massa específica das hastes antes e após os diferentes tipos de exposições. Inicialmente, para as hastes de vidro imersas (recobertas) em água destilada por 744 h, foi possível observar uma tendência de diminuição da massa específica, provavelmente devido à absorção inicial de água pela matriz nos poros dos compósitos.

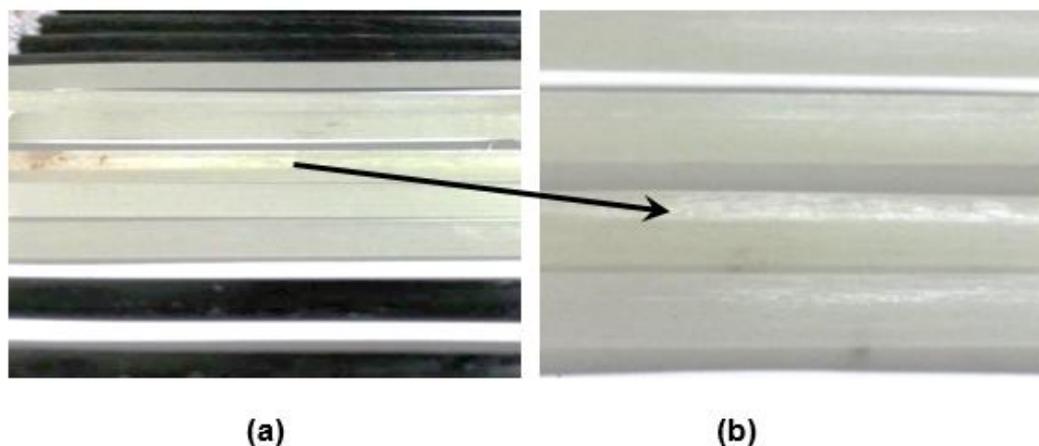


Figura 40. Imagens do aspecto visual das hastes VE30 após a exposição em água salina.

Estudos anteriores [Jones, 1999] relataram que a presença de sais, tais como o NaCl, em soluções aquosas resulta em uma redução da saturação. Essa tendência é observada no presente estudo. De acordo com estudos anteriores [Karbhari et al., 2002; Yu et al., 2006], a matriz reticulada atua como uma membrana permeável à água, mas impenetrável para íons inorgânicos. Como resultado, para que o sistema entre em equilíbrio, é gerada uma pressão osmótica, e esses íons inorgânicos funcionam como centros osmóticos.

Tabela 8. Valores de massa específica das hastes antes e após os diferentes tipos de exposição.

Amostras/ Exposição	ρ (g/cm ³) Como recebida	ρ (g/cm ³) Água destilada 744 h	ρ (g/cm ³) Água salina 744 h	ρ (g/cm ³) Radiação UV 1000 h
VE30	1,97 ± 0,10	1,95 ± 0,03	1,97 ± 0,03	2,25 ± 0,04
VV30	1,98 ± 0,13	1,88 ± 0,02	1,92 ± 0,06	2,22 ± 0,06

Nesse caso, o contato das hastes com a água salina por 774 h aumentou os valores de massa específica, provavelmente devido à perda de produtos não polimerizados presentes no compósito e também a produtos derivados do *sizing* (organo-silanos). A fração de fibra aumenta, e, conseqüentemente, a massa específica também, como observado na **Tabela 5**. O caso mais crítico foi observado nas hastes de vidro expostas na câmara de envelhecimento. Elas provavelmente

perderam a camada externa de resina, com o aumento, também, da fração volumétrica de fibra, aumentando, assim, a massa específica, além dos processos de fotoquímicos, como o aumento de ligações cruzadas devido ao processo de oxidação, o qual apresenta densidade maior do que as ligações simples.

A **Figura 41** apresenta as curvas termogravimétricas das hastes de fibra de vidro antes e após os diferentes tipos de exposição por 744 h. Todas as hastes apresentaram uma temperatura inicial de degradação (T_1) acima de 200 °C, com um segundo evento de degradação (T_2) em aproximadamente 350 °C.

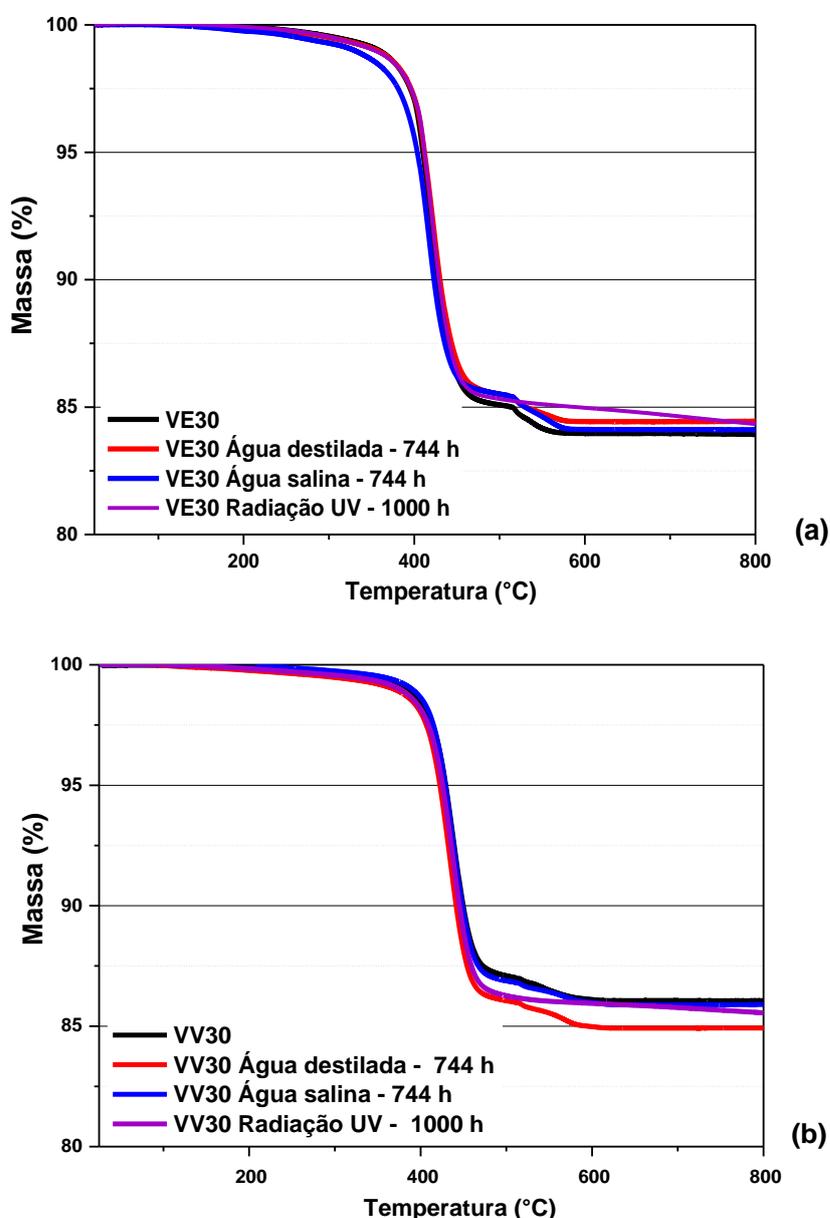


Figura 41. TG das hastes (a) VE30 e (b) VV30 antes e após a exposição em curto prazo.

Após 744 h em água salina, as hastes VE30 apresentaram T_1 ligeiramente inferior comparadas às outras hastes com resina epóxi nos diferentes ambientes. Ainda na **Figura 41**, após 500 °C, foi possível observar a degradação das fibras de vidro das hastes VV30 submetidas à água salina por 744 h. Em geral, as hastes não apresentaram grandes variações como resultado das diferentes exposições.

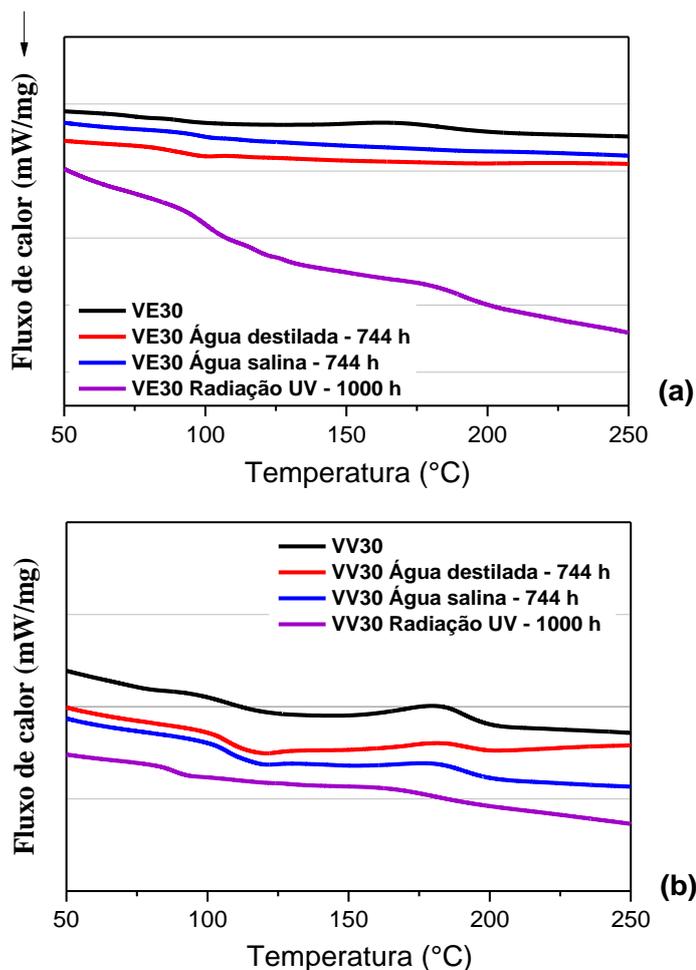


Figura 42. DSC das hastes de fibra de vidro antes e após os diferentes tipos de exposição: (a) VE30 e (b) VV30.

Um comportamento similar foi observado para as curvas calorimétricas das hastes de fibra de vidro expostas em curto prazo, apresentadas na **Figura 42**. Os valores de T_g das hastes VE30 são indicados pela variação da linha base da curva endotérmica entre as temperaturas de 85 e 100 °C. Já as hastes VV30 apresentaram duas T_g , uma com valor semelhante em três variações e outra com valores abaixo de

100 °C. Nesse caso, trata-se das amostras VV30 expostas à radiação por 1000 h, que apresentaram um deslocamento da T_g para a esquerda, ou seja, os valores de T_g diminuíram.

O comportamento térmico diferenciado apresentado pelas matrizes poliméricas (epóxi e éster-vinílica, respectivamente) está relacionado à interação química das cadeiras poliméricas de cada resina (e seus grupos funcionais) e também às diferentes interfaces com o *sizing* das fibras de vidro [Yu et al., 2006].

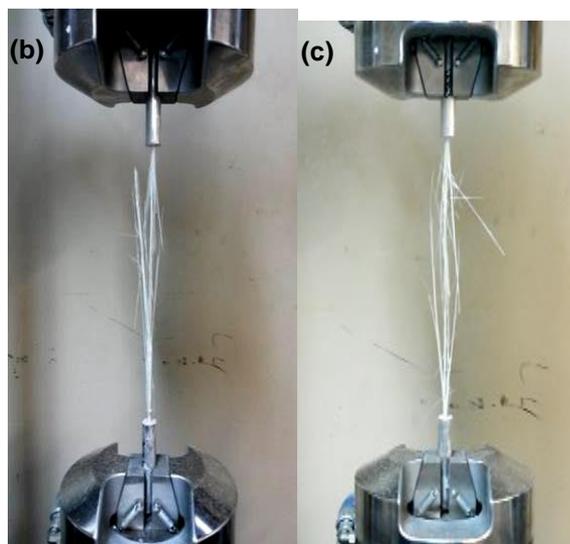
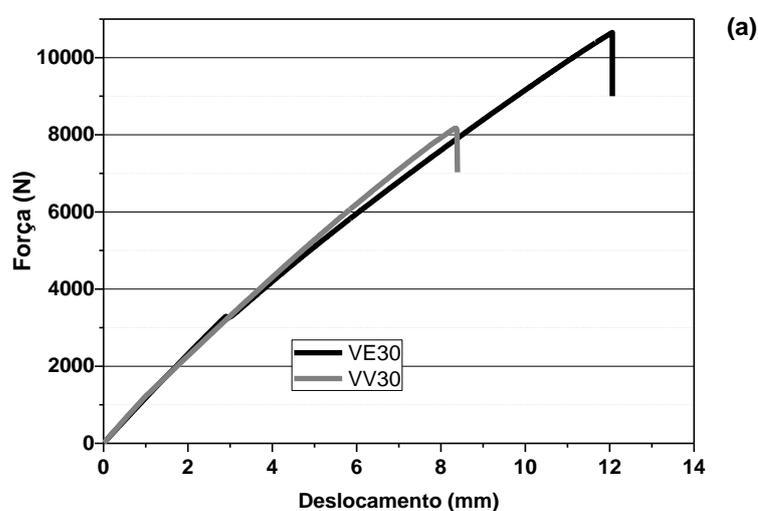


Figura 43. (a) Curvas de força versus deslocamento típicas das diferentes hastas de FV e (b) aspecto da fratura típica das hastas VE30 e (c) VV30.

A **Figura 43** apresenta os resultados dos ensaios de resistência à tração das hastas de vidro sem qualquer exposição. Na **Figura 43(a)**, estão apresentadas as

curvas de força *versus* deslocamento obtidas para as hastes. As hastes apresentam um comportamento elástico aproximadamente linear até a falha catastrófica, o que indica a relativa baixa tolerância ao dano desse tipo de material estrutural. As imagens da falha catastrófica das hastes de vidro para resina epóxi e éster-vinílico são mostradas nas **Figuras 43(b)-(c)**, respectivamente.

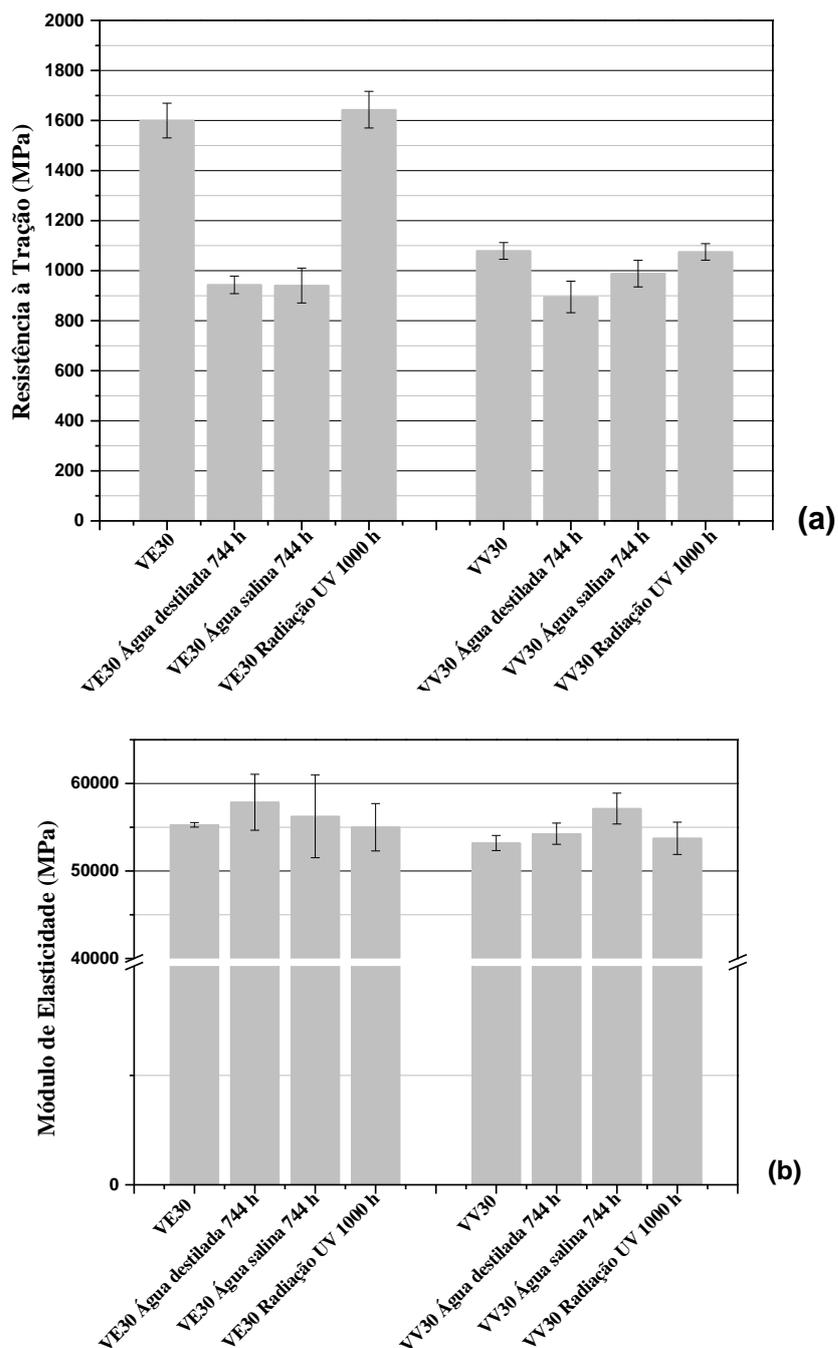


Figura 44. Resistência máxima à tração (a) e módulo de elasticidade (b) das hastes VE e VV originais e após o envelhecimento parcial (744-1000 h).

A **Figura 44** apresenta os valores de resistência mecânica e de módulo de elasticidade em tração das hastes de vidro originais expostas por um curto prazo. Em geral, a água destilada e a água salina aquecida foram mais agressivas que a radiação UV, principalmente para as hastes com resina epóxi, que apresentaram quedas drásticas nessas propriedades. A água aquecida mostrou ser um ambiente mais agressivo que a solução salina em um curto tempo de exposição para todos os sistemas compósitos testados, provavelmente devido aos processos de degradação térmica (hidrólise) mencionados anteriormente, corroborando os resultados encontrados nas resinas isoladas, onde o ambiente de água destilada degradou mais quando analisados os resultados de TGA, DMA e DSC e os aspectos visuais.

5.2.2 Hastes expostas por 3000 h

A degradação das hastes pode ser acompanhada pela mudança de coloração após a exposição, como pode ser visualizado nas imagens apresentadas na **Figura 45**. A variação de coloração mais evidente ocorreu nas hastes com fibra de vidro e matriz epóxi imersas em água salina (VE30 Água salina) expostas por 3000 h. O processo de degradação da matriz de compósitos por mudança na aparência superficial, como, por exemplo, coloração, perda de refletividade superficial, aumento de rugosidade e exposição das fibras, já foi evidenciado em outros estudos [Correia et al., 2005; Yu et al., 2006; Cabral-Fonseca et al., 2012].

Esse resultado não corrobora os resultados das resinas isoladas expostas também por 3000 h, indicando que existe um conjunto de reações quando estas são processadas com fibras. A diferença de coloração sempre indica degradação do compósito, seja degradação térmica com reações químicas envolvidas durante processos de oxidação. Tanto as hastes VE30 quanto as hastes VV30 envelhecidas por 3000 h em água salina apresentaram mudanças no aspecto da superfície, com aspecto semelhante à formação de bolhas em regiões mais esbranquiçadas.

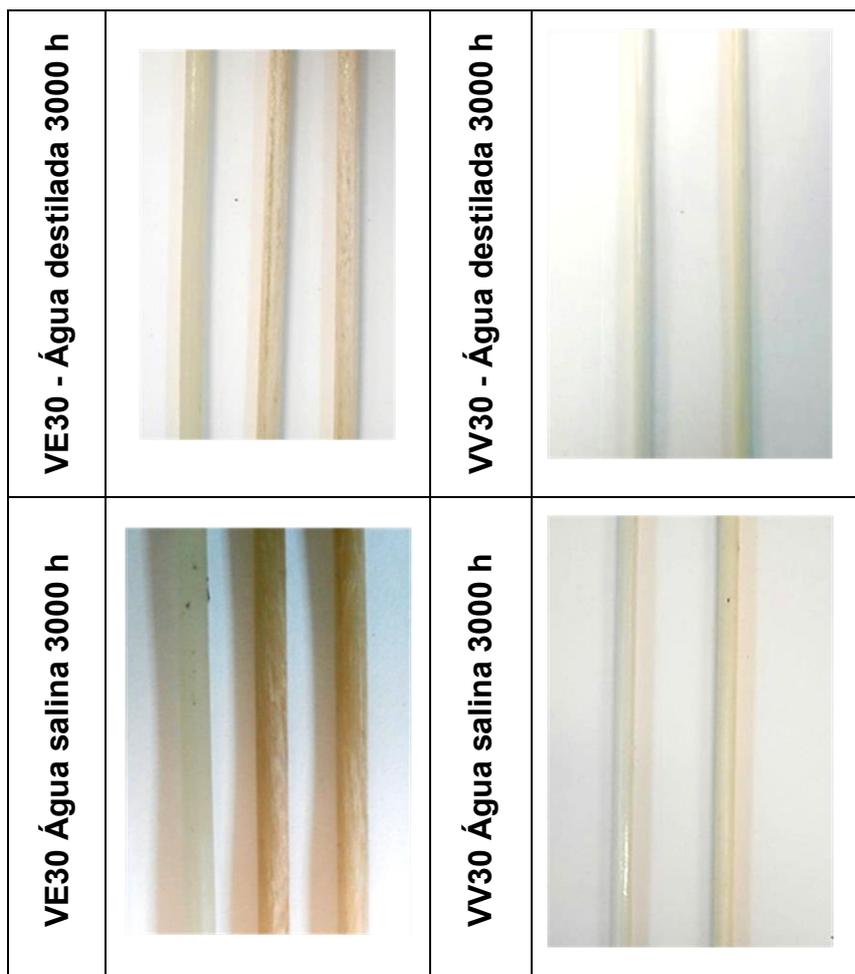


Figura 45. Aspectos das hastes de fibras de vidro, nas condições antes e após as diferentes exposições por 3000 h.

Como mostrado nas **Figuras 46 e 47**, as hastes de fibra de vidro apresentam uma estrutura típica de pultrudados tradicionais, em que as fibras estão todas alinhadas, distribuídas homogeneamente na resina e bem compactadas, revelando boa infiltração da resina no processo de manufatura. Essas características são desejadas porque estão diretamente relacionadas a melhores propriedades mecânicas, térmicas, físicas e químicas.

As hastes com resina epóxi apresentaram defeitos após a exposição por 3000 h em água destilada e em água salina (ver **Figura 46**). As hastes VE30 imersas em água destilada por 3000 h apresentaram descolamento fibra-matriz na interface, sendo que o mesmo ocorreu para as hastes VE30 em água salina (3000 h). As trilhas mais escuras se apresentaram como caminho, evidenciando a entrada de umidade (moléculas de água) no interior do compósito, similar aos resultados encontrados em

pultrudados com resina epóxi em estudos anteriores [Dewimille e Bunsell, 1983]. Esse descolamento de interface é iniciado pela geração de microtrincas no compósito, em zonas ricas em resina, devido aos efeitos da distribuição heterogênea de fibra e à diferença nos coeficientes de expansão higrotérmicos dos componentes do compósito [Dewimille e Bunsell, 1983, Kim et. al., 2008]. Nas hastes VE30 expostas à radiação UV (3000 h), representadas na **Figura 46.d**, não foram observados danos gerados com a exposição, somente os defeitos derivados do processo de fabricação, o que pode ser avaliado quando comparadas ao material não exposto.

As micrografias das hastes de fibra de vidro com resina éster-vinílica, antes e após as diferentes exposições, estão apresentadas na **Figura 47**. Nas hastes VV30, antes mesmo das exposições, foi observado um alto teor de vazios, o mesmo observado e discutido no processo de fabricação da resina isolada. As hastes VV30 imersas em água por 3000 h apresentaram descolamento fibra-matriz pela quebra da interface, como ocorrido nas hastes com epóxi, tanto nas imersas em água destilada como em água salina. As hastes VV30 expostas à radiação UV após 3000 h se mostraram mais sensíveis ao ambiente de radiação, com um alto teor de microtrincas, indicando um maior nível de descolamento de interface fibra-matriz.

As altas temperaturas, com a radiação e com pequenos intervalos de sprays de água entre cada ciclo de radiação, podem ter gerado efeitos cinéticos que podem ter acelerado a degradação do material. Esses efeitos são decorrentes da fragilização da matriz, com o aumento da densidade de ligações cruzadas a partir do processo de oxidação intensa [Kumar et al., 2002].

Os valores de massa específica antes e após os diferentes tipos de exposições são apresentados na **Tabela 9**. As massas específicas das hastes com fibra de vidro apresentam um ligeiro aumento após os processos de exposição, sendo este aumento maior para as hastes com resina epóxi expostas em água destilada (VE30 água destilada – 3000 h).

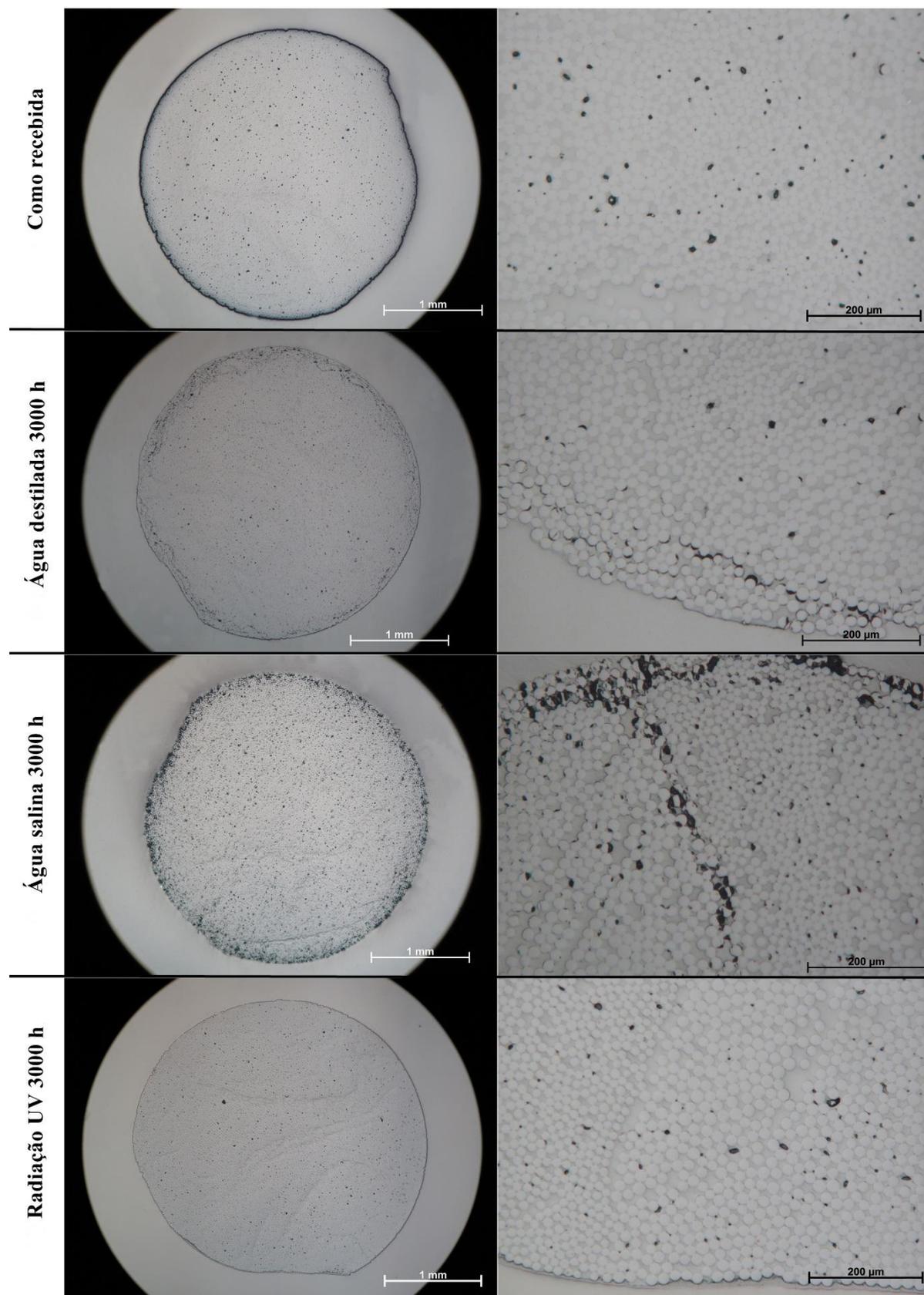


Figura 46. Micrografias (MO) das seções transversais das hastes de fibra de vidro e matriz epóxi (VE30) antes e após o envelhecimento e em diferentes magnitudes.

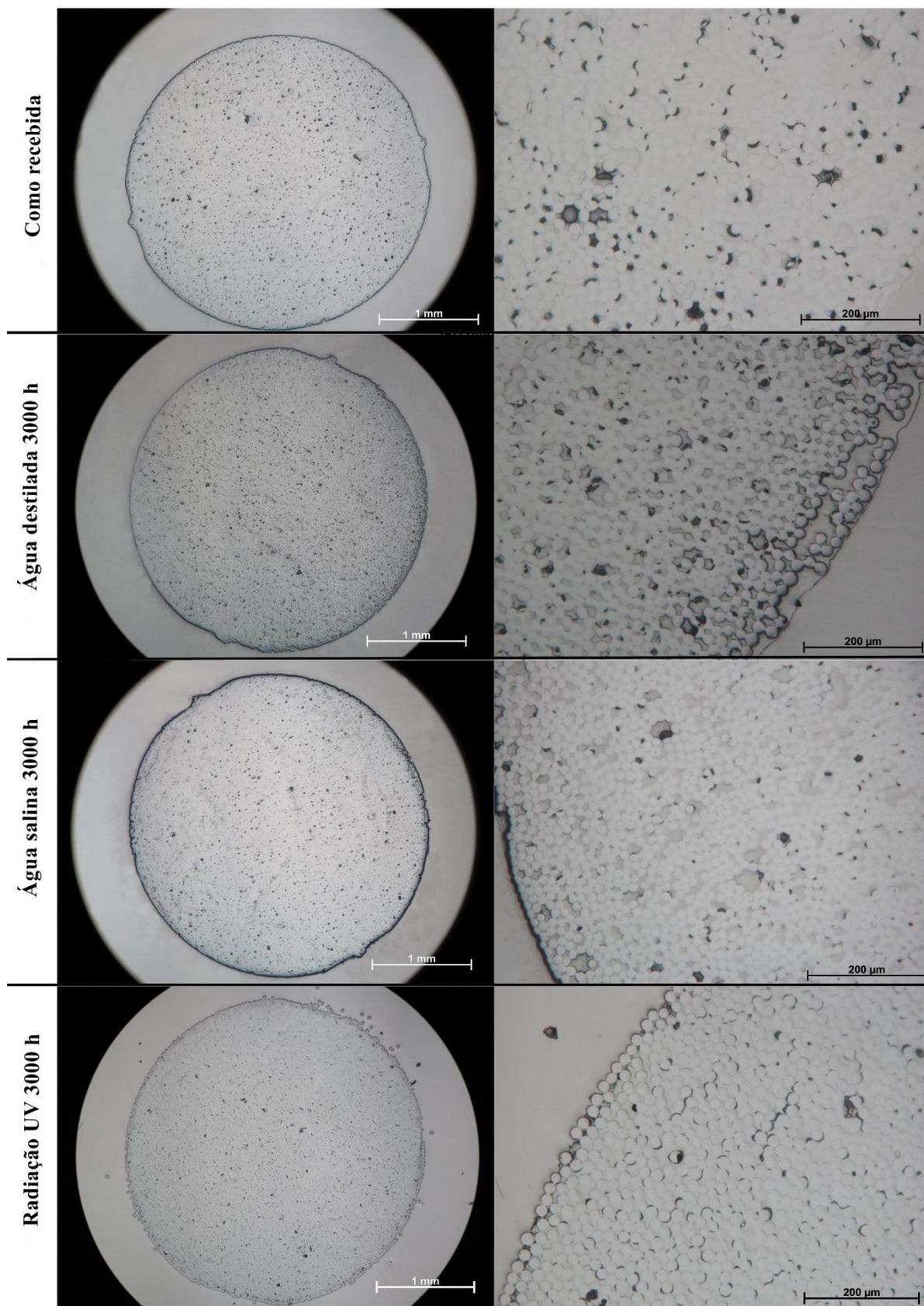


Figura 47. Micrografias (MO) das seções transversais das hastes de fibra de vidro e matriz éster-vinílica (VV30) antes e após o envelhecimento e em diferentes magnitudes.

Esse aumento na massa específica indica que estão ocorrendo processos químicos no material, como, por exemplo, aumento da densidade de ligações cruzadas e fragilização da matriz devido aos processos de oxidação (perda de matriz), resultando em uma maior fração mássica do reforço no compósito, ou seja, alguns subprodutos ou monômeros não polimerizados podem ter sido extraídos do compósito [Gu, 2009]. Já os valores de massa específica para as hastes expostas por radiação UV ficaram praticamente inalterados.

Tabela 9. Medidas de massa específica das hastes de vidro antes e após as diferentes condições.

Amostras	Massa específica (g/cm ³)			
	Como recebido	Água destilada 3000 h	Água salina 3000 h	Radiação UV 3000 h
VE30	1,97 ± 0,10	2,18 ± 0,08	2,15 ± 0,02	2,04 ± 0,04
VV30	1,98 ± 0,13	2,10 ± 0,05	2,02 ± 0,07	1,92 ± 0,08

Na **Figura 48**, são apresentados os espectros de FTIR das hastes de fibra de vidro com matriz epóxi e matriz éster-vinílica, antes e após os diferentes tipos de envelhecimento. Portanto, confirma-se que houve penetração de umidade na estrutura dos compósitos com fibra de vidro após as 3000 h para todos os tipos de envelhecimento.

O caso mais evidente para amostras com resina éster-vinílica ocorre para a haste VV30, com bandas diferenciadas na região de 3700 cm⁻¹, que indicam a presença de grupos OH⁻¹, sinalizando a entrada de umidade e possíveis reações de hidrólise. Também é observada, na região 2900 cm⁻¹, uma mudança significativa que é atribuída às forças de deformação nas ligações C-H, sendo possível afirmar que estão ocorrendo processos químicos de degradação, fatos também reportados por estudos anteriores [Grammatikos et al, 2016; Sawpan et al., 2014]. Os demais casos poderiam ser confundidos com o processo de preparação da pastilha de KBr, pois essa análise apresenta alta sensibilidade à umidade. Um terceiro pico evidenciado é o da banda de 1700 cm⁻¹, atribuído à maior presença de grupos éster da resina éster-vinílica, susceptíveis à hidrólise durante processos químicos. Esse processo é acelerado e catalisado pela presença de ácidos ou bases.

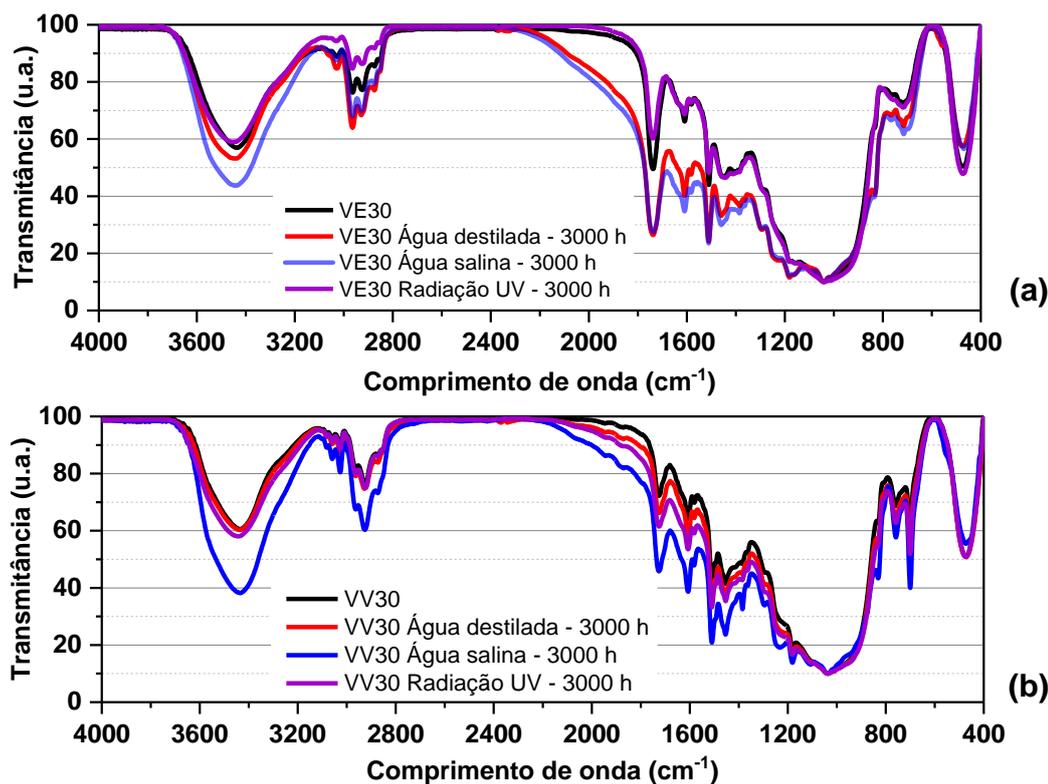


Figura 48. Espectros de FTIR das hastes como recebidas e após os diferentes tipos de exposição: (a) VE30 e (b) VV30.

As curvas TG das hastes de fibra de vidro antes e após os diferentes tipos de exposição de longa duração são apresentadas na **Figura 49**. Tanto as hastes expostas com resina epóxi como as com éster-vinílica apresentaram uma T_i precoce antes de 200 °C após 3000 h de exposição por água destilada e por água salina, quando comparadas às hastes expostas somente por 744 h. As hastes envelhecidas por radiação UV apresentaram comportamento similar às hastes na condição de controle (não expostas). Ao estabelecer uma comparação com os valores das resinas isoladas, é possível concluir que o sistema matriz/fibra influenciou na degradação das resinas nas mesmas imersões em mesmas condições. Entretanto, nas resinas isoladas somente um evento ocorreu entre as faixas de temperatura de 400°C e 500 °C, diferentemente do que ocorreu nos sistemas fibra/matriz, que apresentaram, antes da temperatura de degradação final, mais dois eventos de degradação identificados.

Nas hastes com éster-vinílica (VV30) expostas em água destilada e em água salina por 3000 h (**Figura 49(b)**), a massa residual ficou abaixo dos valores das hastes VV30 originais, mas dentro da margem de desvio. Essa pequena diferença ocorreu,

provavelmente, pois a matriz exposta das hastes se encontrava mais frágil em um primeiro contato e também em razão da possibilidade de o contato da resina com a fibra de vidro e com o *sizing* gerar reações químicas e originar produtos durante a exposição, os quais foram liberados somente nessa banda de temperatura.

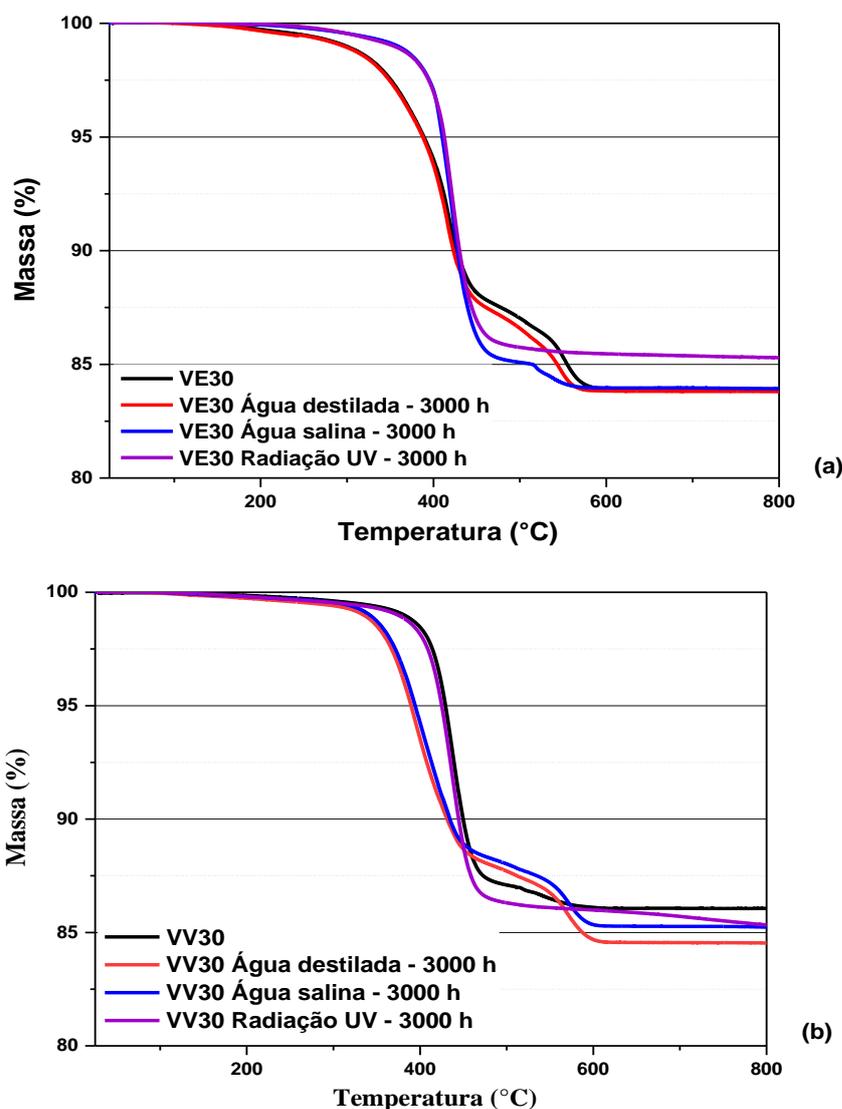


Figura 49. Curvas de TG das hastes de fibra de vidro antes e após os diferentes tipos de exposição: (a) VE30 e (b) VV30.

São apresentados, na **Figura 50**, os valores das propriedades mecânicas de resistência à tração e módulo de elasticidade das hastes de fibra de vidro expostas em longo prazo (3000 h), nos diferentes tipos de exposição. As imersões em água destilada e em água salina foram mais agressivas, principalmente para as hastes com resina epóxi (VE30). Observando-se os valores de resistência à tração, as hastes

VE30 expostas em água destilada e em água salina tiveram perdas da resistência de cerca de 50% e 52%, respectivamente. Entretanto, as propriedades mecânicas das hastes expostas à radiação UV permaneceram inalteradas. Isso indica que a imersão em água (destilada/salina) provavelmente atacou a interface fibra-matriz das hastes VE30 e degradou o compósito por descolamento.

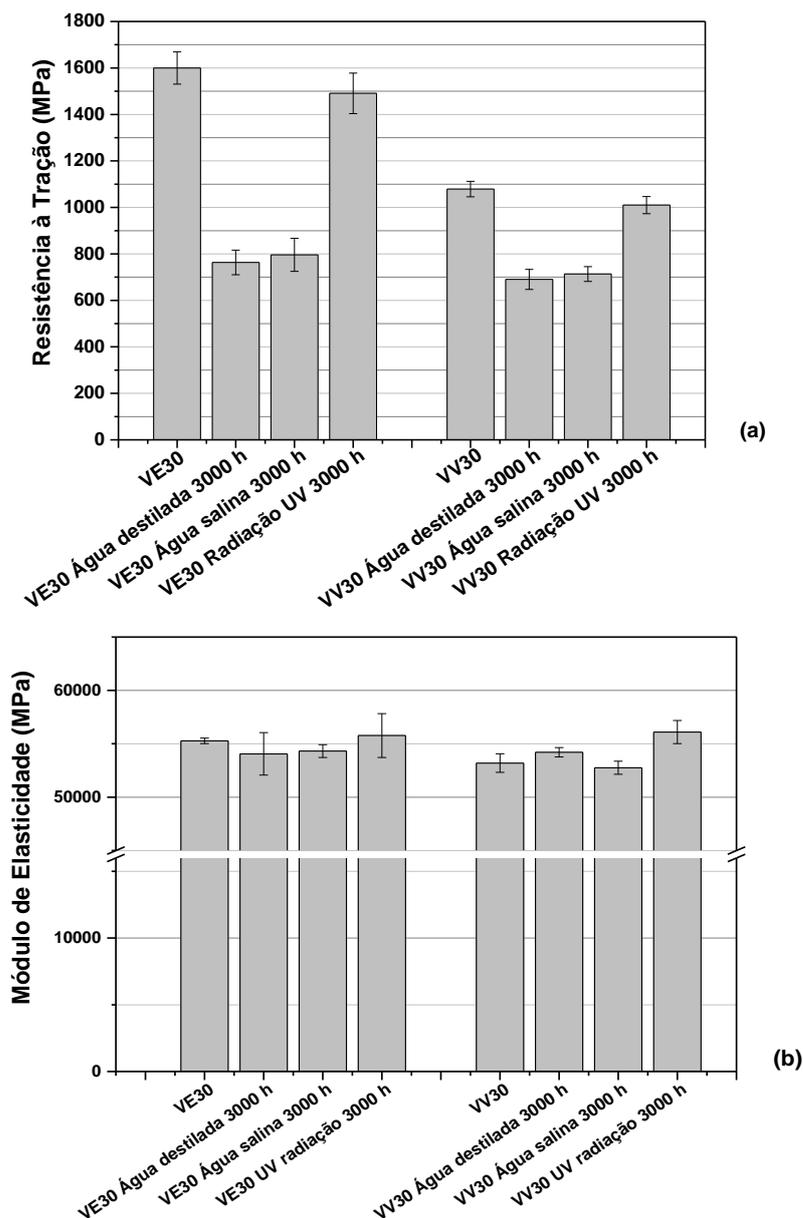


Figura 50. Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) das hastes de fibra de vidro antes e após 3000 h de exposição.

5.3 Hastes de fibras de carbono

Com os resultados das hastes de fibra de vidro demonstrando grandes perdas da resistência mecânica (aproximadamente 50%) quando submetidas à água destilada e à água salina em um primeiro momento com somente 744 h de exposição, foi descartada a possibilidade de estudar esse sistema para a aplicação visada em sistemas *offshore*. Essa pesquisa enfocou, então, sistemas de compósitos mais resistentes, com base em fibras de carbono. Esses sistemas têm sido aplicados na engenharia civil atualmente.

5.3.1 Hastes não expostas e parcialmente envelhecidas

Com relação aos aspectos visuais das hastes de carbono expostas em curto prazo, não foi possível diferenciar as hastes após cada tipo de exposição devido à cor preta das mesmas. Observou-se somente uma mudança nos aspectos de brilho e de opacidade no caso das hastes expostas em água destilada e em água salina, que se mostraram mais opacas do que as não expostas e do que as expostas ao intemperismo UV por 1000 h. As amostras expostas à radiação apresentam brilho, indicando a exposição das fibras por perda da resina externa. Essas fibras estavam mais expostas quando comparadas às amostras expostas em água e não expostas.

Na **Tabela 10**, são apresentados os valores de diâmetro e de fração volumétrica das hastes de fibra de carbono como recebidas. Novamente, os valores de diâmetro e de fração volumétrica são bem similares, apresentando baixos desvios-padrão.

Tabela 10. Valores do diâmetro e da fração volumétrica das hastes como recebidas.

Amostra	Diâmetro (mm)	V _f (%)
CE30	3,00 ± 0,02	69,31 ± 0,62
CV30	3,02 ± 0,02	67,59 ± 0,47

Na **Tabela 11**, são apresentados os diferentes valores de massa específica em função dos diferentes tipos de exposição em curto prazo. É possível que as hastes de carbono imersas tenham absorvido água, levando à redução da massa específica. No

entanto, nas hastes expostas por radiação UV, reações como fragilização, aumento da densidade de ligações cruzadas e também extração de componentes de pequena massa molar molecular por meio de um efeito de imersão podem ter causado o efeito observado de aumento da massa específica, o que também é relatado em estudos anteriores [Yu et al. 2006; Gu, 2009]. A fragilização da resina por ter ocorrido de maneira severa na superfície das amostras, o que fez com que houvesse uma remoção da camada externa de resina das hastes. Essa fragilização ocorre devido aos efeitos de reticulação decorrente de reações fotoquímicas (foto-oxidação).

Tabela 11. Valores de massa específica das hastes antes e após as diferentes exposições.

Amostras	Como recebida	Massa específica (g/cm ³)		
		Água destilada 774 h	Água salina 774 h	Radiação UV 1000 h
CE30	1,50 ± 0,04	1,42 ± 0,03	1,43 ± 0,02	1,66 ± 0,03
CV30	1,51 ± 0,07	1,44 ± 0,03	1,47 ± 0,01	1,70 ± 0,05

As curvas de TG das hastes de fibra de carbono antes e após os diferentes tipos de exposição ambiental em curto prazo são apresentadas na **Figura 51**. Duas quedas na curva de massa estão presentes na faixa de temperatura estudada. A T₁ está relacionada à degradação da matriz polimérica, que ocorre após 350 °C. O segundo evento térmico T₂ é atribuído à oxidação e à decomposição da fibra de carbono, com a liberação de dióxido de carbono (CO₂), que ocorre após a troca do ambiente de nitrogênio para ar sintético, a 600 °C.

A estabilidade térmica das hastes não foi afetada pela presença da água ou de sais nos condicionamentos ambientais, ou mesmo pela temperatura moderada (60 °C), pois não foram identificadas mudanças significativas após 774 h de imersão e 1000 h de radiação. Somente as amostras CE30 imersas em água salina exibiram uma primeira degradação mais acentuada que as demais. Isso pode indicar uma maior quantidade de componentes envolvidos nessa etapa, devido a um maior ataque pela solução salina, que chegou até a degradar a fibra mesmo antes da troca de ambiente gasoso. No final da curva, também é possível observar uma menor quantidade de resíduo, sugerindo um ataque maior às fibras. As soluções de NaCl

têm um efeito maior contra as fibras orgânicas, podendo chegar a formar um ambiente alcalino em contato com as fibras. As hastes de fibra de carbono com éster-vinílica não apresentaram sinais de degradação térmica após os diferentes tipos de envelhecimento.

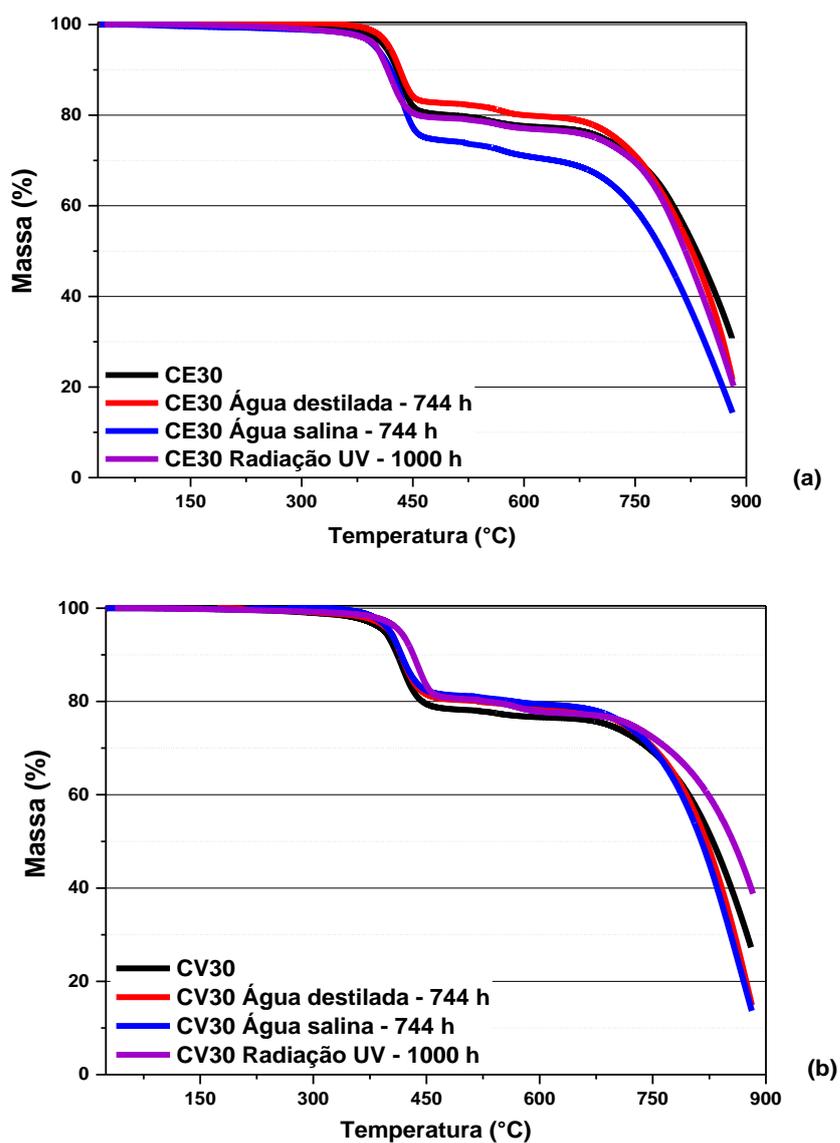


Figura 51. Curvas TG das hastes de fibra de carbono antes e após os diferentes tipos de exposição: (a) CE3, e (b) CV30.

As curvas DSC das hastes de fibra de carbono antes e após os diferentes tipos de exposição em curto prazo são apresentadas na **Figura 52**. Um comportamento semelhante foi encontrado para as hastes com resina epóxi expostas à água destilada

e à água salina. A primeira inclinação indica uma T_g na faixa de 100 - 110 °C. Somente a haste CE30, quando exposta à radiação UV, mostrou um comportamento diferenciado. Mesmo assim, apresentou a mesma faixa de temperatura para a T_g .

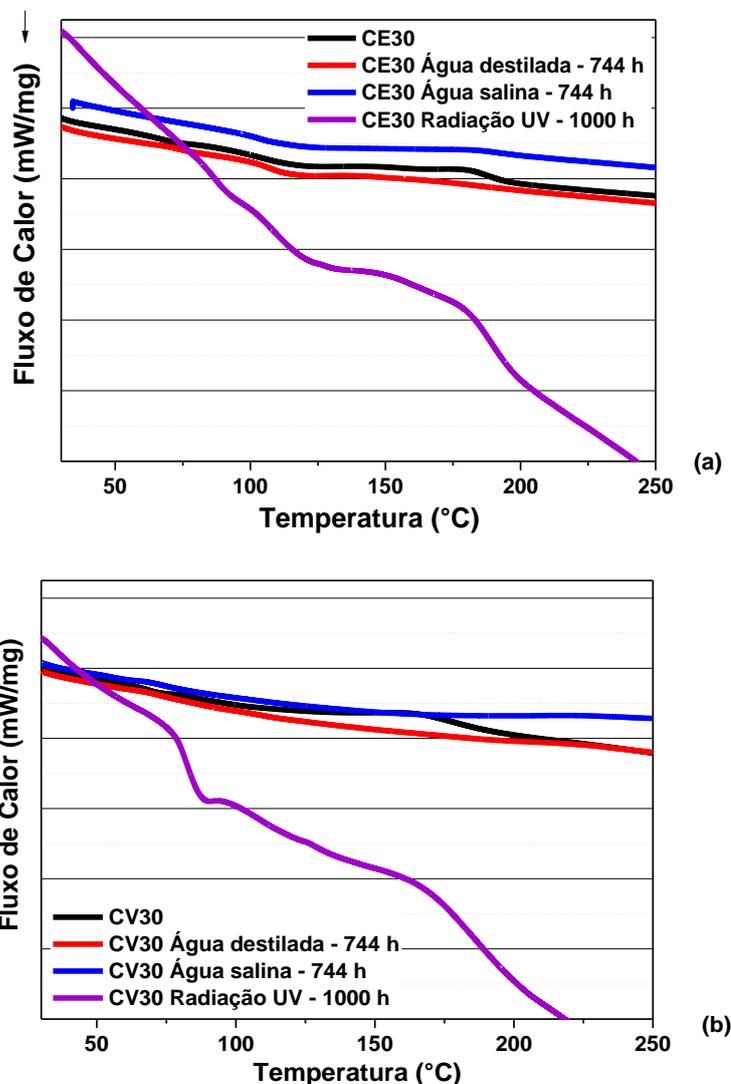


Figura 52. Curvas DSC das hastes de fibra de carbono antes e após os diferentes tipos de exposição: (a) CE30 e (b) CV30.

A segunda inclinação/queda em aproximadamente 190 °C está relacionada à reticulação das cadeias poliméricas. Nas hastes de epóxi expostas à água destilada e à água salina, essa segunda queda tende a desaparecer, indicando que as hastes expostas foram pós-curadas durante o condicionamento higrotérmico. A T_g das hastes CV30 como recebidas está próxima à 73 °C, conforme pode ser observado na primeira

inclinação visível da curva de fluxo de calor. A segunda queda se refere à reticulação das cadeias poliméricas, que ocorre em 164 °C. O mesmo foi verificado para as hastes de fibras de carbono/éster-vinílica, que também exibiram sinais de pós-cura durante as exposições, respectivamente, tal como visto na **Figura 49(b)**. Novamente, somente a haste exposta à radiação UV apresentou um comportamento diferenciado dos demais. Os valores de T_g foram bem mais definidos para as resinas isoladas.

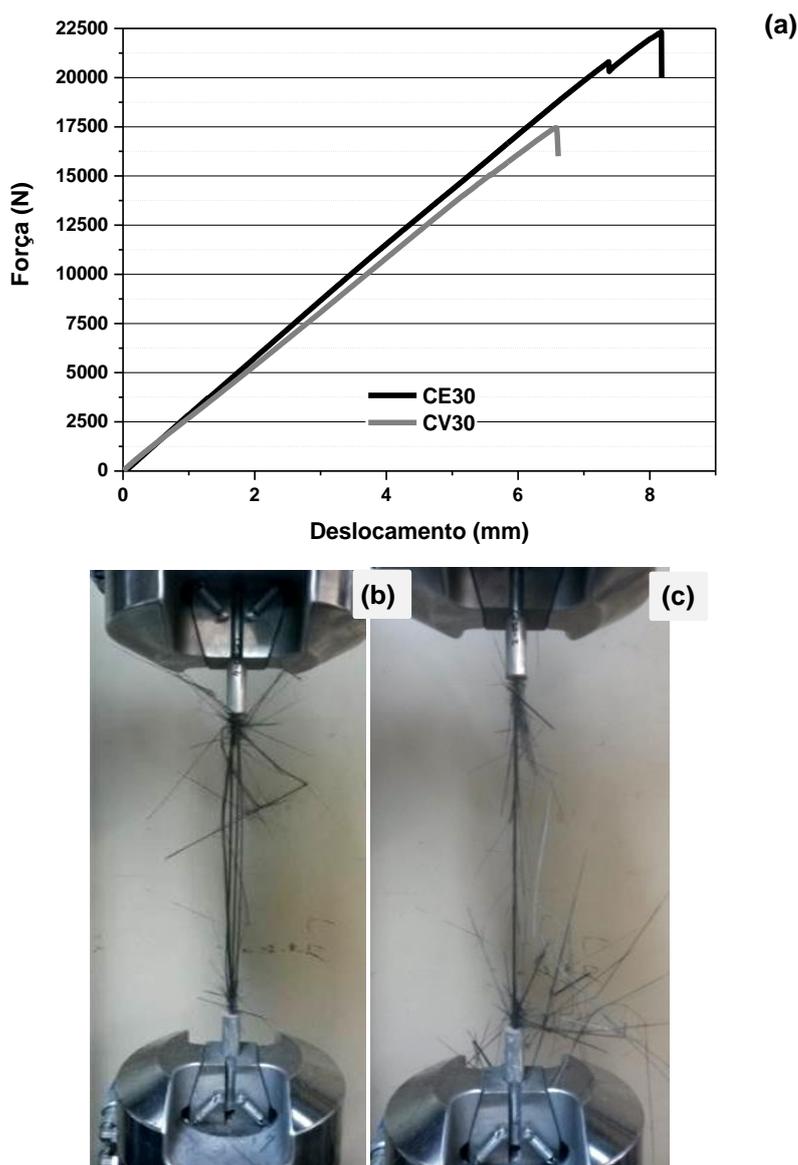


Figura 53. Curva de carga (força) em tração *versus* deslocamento entre garras típicas das hastes de carbono (a) e aspectos de fratura típicos para CE30 (b) e CV30 (c).

A **Figura 53(a)** mostra as curvas de carga *versus* deslocamento entre garras obtidas a partir das hastes de fibra de carbono como recebidas. As hastes apresentam um comportamento tipicamente elástico linear (muito mais acentuado que os de fibra

de vidro na **Figura 43**) até a falha catastrófica, o que indica uma menor tolerância a danos desse tipo de material estrutural. As hastes de fibra de carbono apresentaram, também, maior inclinação na curva, demonstrando ser um material extremamente rígido.

O aspecto macroscópico da falha das hastes está intimamente relacionado à interação de fibras de carbono com a matriz de resina polimérica. A aparência de pincel encontrada para a haste CV30 (**Figura 53(c)**), completamente fraturada, indica a fragilidade da interface fibra-matriz éster-vinílica, geralmente evidenciado pela descolagem da fibra-matriz.

A **Figura 54** apresenta os valores das propriedades mecânicas de resistência à tração e de módulo de elasticidade das hastes de carbono antes e após serem expostas por um curto prazo. Vê-se que as hastes de fibras de carbono apresentaram maior resistência à tração do que as de fibras de vidro antes e após os diferentes ambientes de exposição. As hastes com resina epóxi (CE30) exibiram quedas de resistência à tração de cerca de 16% e 11% quando imersas em água destilada e em água salina, respectivamente. São valores, portanto, bem inferiores às quedas ocorridas nas hastes de fibra de vidro/epóxi, de aproximadamente 56% para exposição por somente 744 h. O ambiente em água destilada se mostrou mais agressivo para as hastes CE30 mesmo em 744 h.

Por outro lado, as hastes com resina éster-vinílica (CV30) foram significativamente mais resistentes (em termos de redução percentual de propriedades), com quedas de 5% e 1%, respectivamente, quando imersas em água destilada e em água salina por 744 h. Não houve variação nas hastes CV30 expostas por 1000 h à radiação UV. Esse comportamento também foi evidenciado também nas amostras de fibra de vidro com resina éster-vinílica (VV30), com menos quedas após curtos períodos de exposição. Mesmo que a resina éster-vinílica tenha demonstrado uma resistência superior a ambientes agressivos, as hastes CE30 expostas ainda apresentaram desempenho mais elevado frente às hastes CV30 expostas, sinalizando um efeito mais positivo entre a interface epóxi/fibra de carbono frente à interface éster-vinílica/ fibra de carbono.

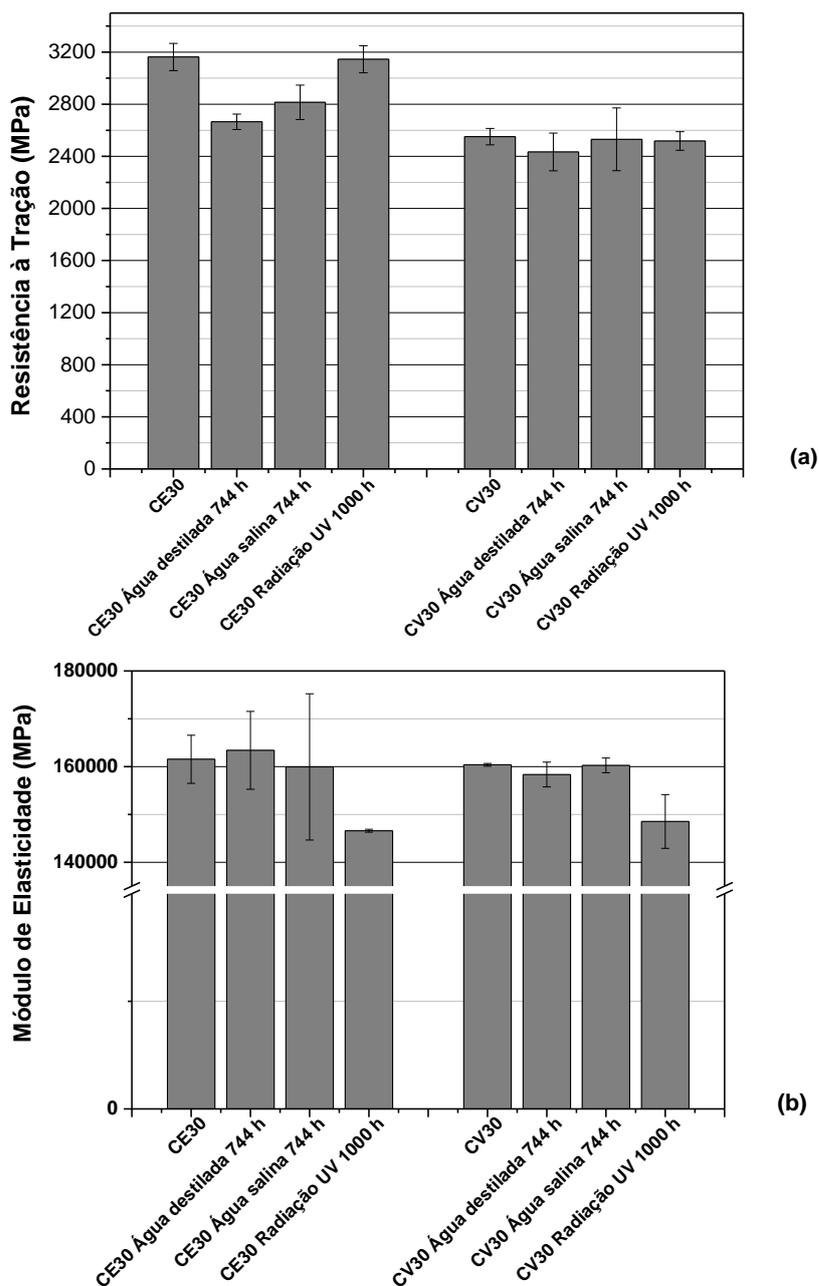


Figura 54. Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) das hastas antes e após o envelhecimento parcial.

Os valores de módulo de elasticidade, no entanto, não apresentaram grandes mudanças em um curto prazo de exposição. Entretanto, uma queda na rigidez após 1000 h de radiação foi observada, o que não foi verificado nos sistemas de fibra de vidro em uma curta exposição (1000 h) ou até mesmo após 3000 h. A rigidez do sistema com fibras de carbono mostrou-se mais sensível à aplicação de radiação.

5.3.2 Hastes expostas por 3000 h

A diferença dos valores de massa específica das hastes como recebida e após as exposições são apresentados na **Tabela 12**. A massa específica das hastes com fibra de carbono aumentou após o processo de exposição e variou em função do tipo de exposição, sendo maior para as hastes expostas em água destilada a 60 °C. Essas apresentaram menor massa específica em curto prazo (774 h). Além disso, após 3000 h os valores de massa específica aumentaram. Tal aumento é um indicativo de que houve um processo de degradação do material por aumento da densidade de ligações cruzadas e extração de produtos não reagidos dentro das cadeiras das matrizes. Diferentemente das demais, as hastes expostas à radiação UV permaneceram com a massa específica similar após 3000 h.

Tabela 12. Medidas de massa específica das hastes de carbono antes e após os diferentes envelhecimentos.

Amostras	Massa específica (g/cm ³)			
	Não expostas	Água destilada 3000 h	Água salina 3000 h	Radiação UV 3000 h
CE30	1,50 ± 0,04	1,82 ± 0,08	1,73 ± 0,02	1,48 ± 0,04
CV30	1,51 ± 0,07	1,75 ± 0,05	1,63 ± 0,04	1,53 ± 0,01

Anteriormente, na exposição em 1000 h, as hastes de fibra de carbono tiveram aumento de massa específica após a radiação. Além disso, após 3000 h, a massa específica parece inalterada. Isso pode indicar que o processo de absorção e de plastificação da matriz pela entrada de água pode ser reversível, e, dependendo do modo de remoção dessa umidade, o efeito pode ser eliminado [Gu, et al., 2009].

A **Figura 55** mostra as curvas de absorção de água *versus* tempo para as hastes (CE30 e CV30) imersas em água destilada e em água salina até 1000 h. A resposta da absorção de água está relacionada à natureza hidrofílica da resina polimérica, que é definida pela sua afinidade com a água com base na polaridade [Choqueuse e Davies, 2008].

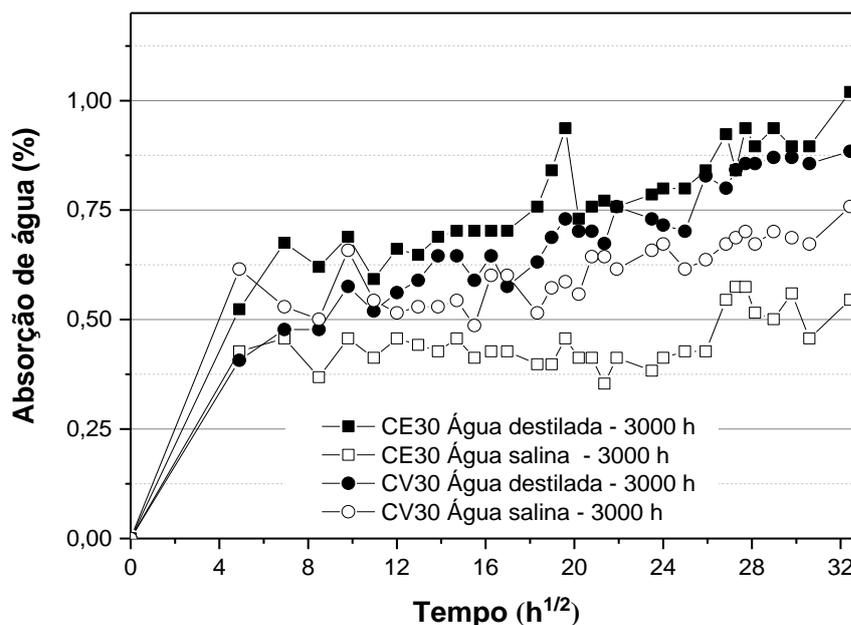


Figura 55. Curvas de variação da absorção de água *versus* tempo de imersão para as hastes pultrudadas de CE30 e CV30.

É possível observar que o equilíbrio de saturação é mais rapidamente alcançado com a água do mar. Como discutido na literatura e anteriormente, isso ocorre uma vez que os íons de sais reduzem a atividade das moléculas de água que tornam a sua absorção mais difícil em relação à água pura. A absorção de água pode ser dificultada pela superfície da amostra, devido às partículas de sal que podem criar uma pressão osmótica [Zafar et al., 2012]. O mesmo comportamento não foi observado para as resinas isoladas.

A absorção de água das hastes CE30 imersas em água salina ($0,53 \pm 0,04\%$) foi um pouco menor do que a das hastes CV30 ($0,69 \pm 0,09\%$). Esse comportamento oposto mostra que a absorção de água não é apenas influenciada pelo caráter hidrófilo da resina ou dos grupos moleculares, mas também por adesão fibra/matriz, pelo número de defeitos e pelos microvazios do processamento [Almeida et al., 2016].

É importante lembrar que as hastes CE30 e CV30 avaliadas têm diâmetro, massa específica e fração volumétrica de fibras (ca. 70%) similares, típicas de compósitos pultrudados. A **Tabela 13** mostra um resumo dos valores de absorção de água das hastes CE30 e CV30 após imersão em água destilada e em água salina.

Ambas as amostras apresentaram maior absorção em água destilada do que em água do mar, sendo a absorção mais significativa nas hastes de epóxi. O desvio-

padrão mais elevado das hastes CE30 em água destilada pode ser relacionado à afinidade da resina epóxi com as moléculas de água. A resina epóxi é conhecida por ter mais grupos polares mais hidrofílicos que a resina éster-vinílica [Murthy et al., 2009]. Assim, como esperado, as hastes de CE30 apresentaram uma maior absorção de água destilada, atingindo 1,03% ($\pm 0,15$), em comparação com as hastes de CV30, com 0,86% ($\pm 0,03$). Valores similares foram encontrados por Kafodya et al. [2015] e por Eslami [2015], em que a absorção de água em imersões salinas foi inferior devido aos íons presentes, que retardam a difusão de moléculas de água por osmose.

Tabela 13. Absorção de água das hastes pultrudados após imersão de 1000 h.

Amostras	Condição	Absorção (%)*
CE30 CV30	Água destilada	1,03 \pm 0,15 0,86 \pm 0,03
CE30 CV30	Água salina	0,53 \pm 0,04 0,69 \pm 0,09

* Valor médio. Os valores mínimo e máximo de cinco medições foram desconsiderados.

As micrografias das **Figuras 56 e 57** mostram as hastes de fibra de carbono com resina epóxi e éster-vinílica (CE30 e CV30), respectivamente, com estrutura típica de perfis fabricados por pultrusão tradicional, assim como as hastes de fibra de vidro. As **Figuras 56 (a-d)** mostram imagens de microscopia ótica da seção transversal das hastes de CE30 antes (**Figura 56(a)**) e após (**Figuras 56(b-d)**) os processos de exposição. O efeito de inchamento (*swelling*) foi mais significativo para as hastes CE30 quando expostas à água destilada (**Figura 56(b)**), semelhante aos resultados relatados por Dewimille e Bunsell [1983].

A presença de vazios gerados pelas forças de deformação (inchamento e encolhimento) devido à presença de moléculas de água nas áreas ricas em resina epóxi foram identificados após a imersão em água salina por 3000 h (**Figura 56(c)**), provavelmente em função do caráter higroscópico das resinas. O inchamento da resina polimérica (formação de bolhas) sugere o desenvolvimento de pressão osmótica na superfície da haste em contato com a água [Kafodhyya et al., 2015], cujo efeito pode gerar fissuras. Nas hastes CE30 expostas ao envelhecimento UV + água pulverizada (**Figura 56(d)**), nenhum dano foi encontrado na ampliação investigada,

indicando que a radiação UV não comprometeu a sua integridade. Resultados similares foram relatados por Xian et al. [2012] e Karbhari e Xian [2009].

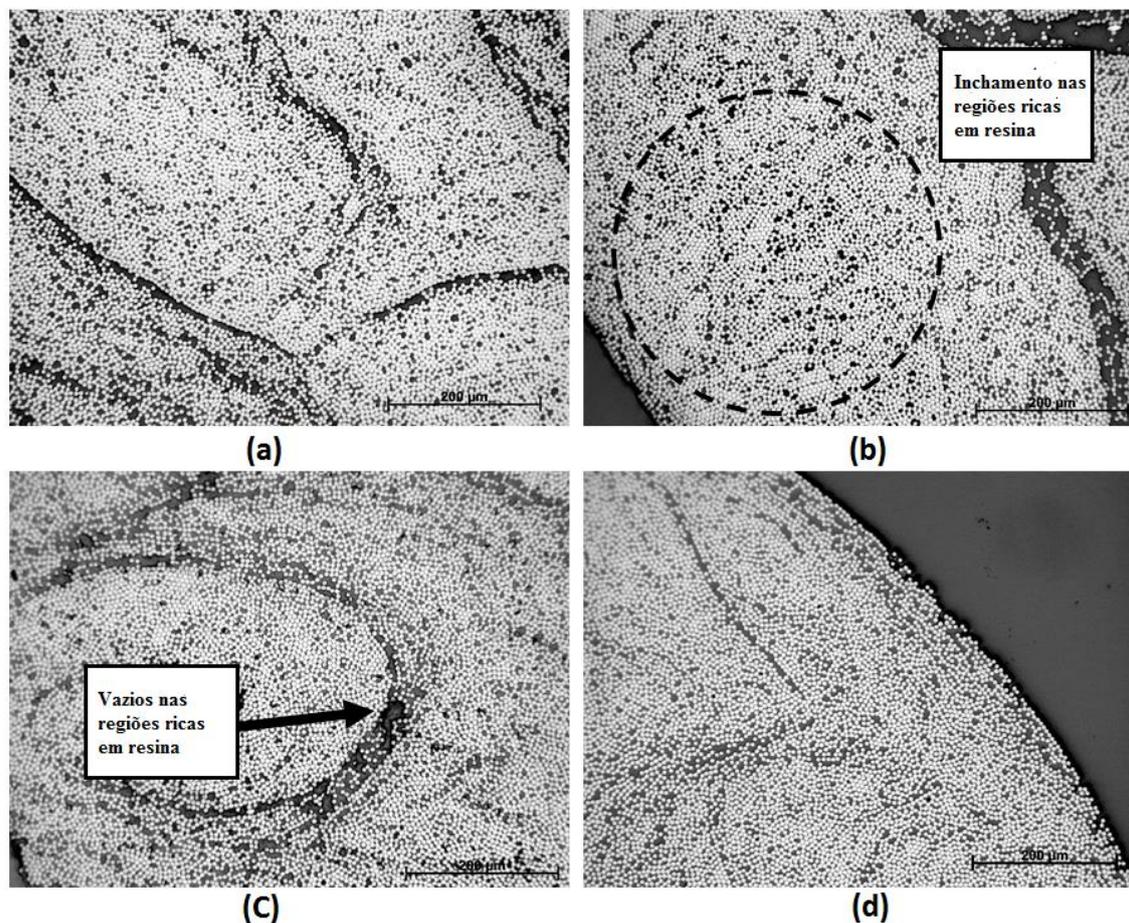


Figura 56. Micrografias (MO) das seções transversais das hastes CE30 antes (a) e após o envelhecimento por 3000 h em água destilada (b) e em água do mar (c) e sob radiação UV (d).

Na **Figura 57**, são apresentadas micrografias ópticas de seção transversal das hastes CV30 antes e após as diferentes condições de exposição. Na **Figura 57(b)**, é possível visualizar trilhas escuras próximas à fronteira da haste imersa em água destilada por 3000 h, o que é uma consequência da entrada de moléculas de água e de uma possível reação química, como hidrólise e oxidação, enfraquecendo a interface fibra/matriz por fragilização, resultando em descolamento da interface. Um dano intrinsecamente mais grave foi observado nas hastes CV30 em comparação com as hastes CE30 quando expostas às mesmas condições (**Figura 56(b)**).

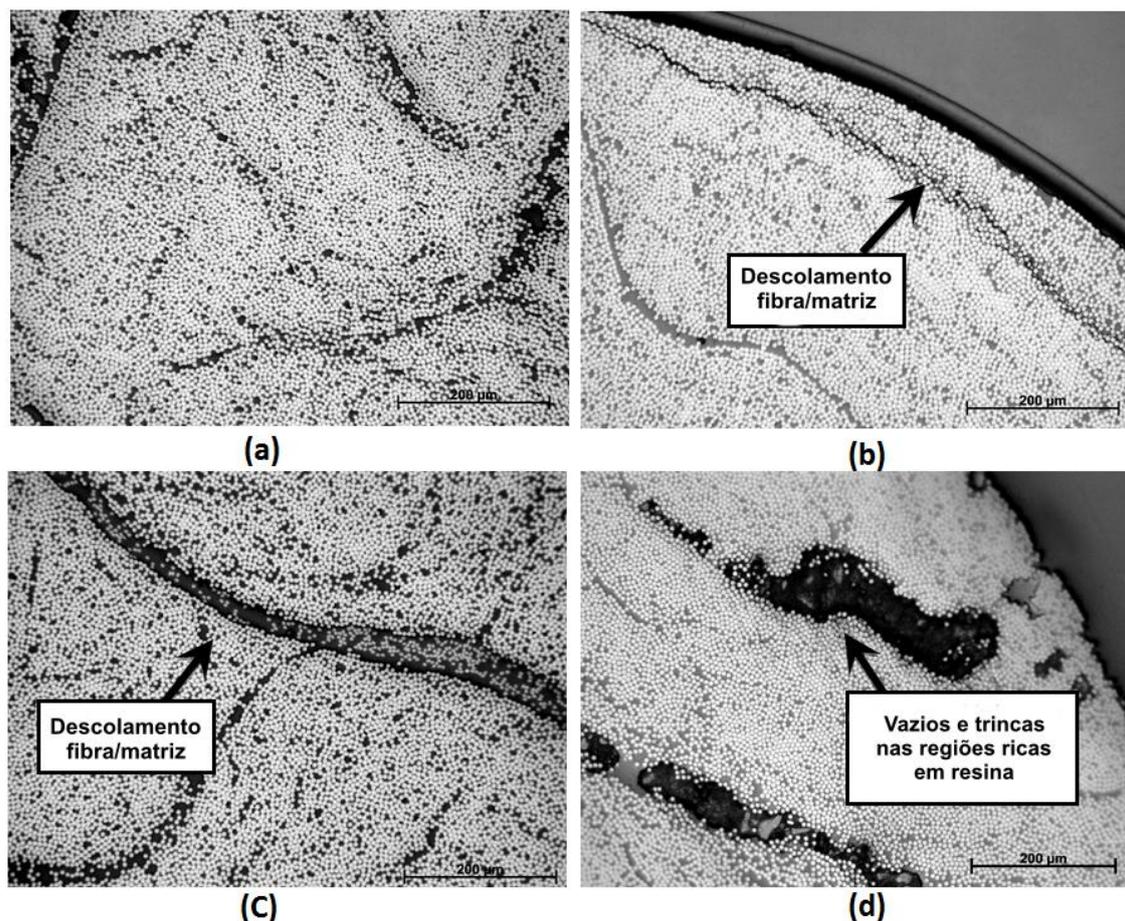


Figura 57. Micrografias (MO) das seções transversais das hastes CV30 antes (a) e após o envelhecimento por 3000 h em água destilada (b) e em água do mar (c) e sob radiação UV (d).

O descolamento da interface fibra/matriz também foi reportado por Dewimille e Bunsell [1983] e Aniskevich et al. [2012] para epóxi e poliéster, respectivamente. As hastes CV30 imersas em água salina (**Figura 57(c)**) foram mais agredidas que as hastes CV30 imersas em água destilada (**Figura 57(b)**). Além disso, observa-se uma dissociação entre regiões ricas em resina e regiões homoganeamente impregnadas. Em microescala, essa dissociação grosseira é constituída por numerosas dissociações interfaciais fibra/matriz, semelhantes às observadas na **Figura 57(b)**. Nas hastes CE30 imersas em água salina (**Figura 56(c)**), o dano consistiu em vazios relativamente esparsos e pequenos.

A haste CV30 submetida à radiação UV (com pulverização de água) (**Figura 57(d)**), também apresentou danos mais graves que a haste CE30 (**Figura 56(d)**). O aparecimento de uma grande região escura (cor preta) indica que a resina éster-

vinílica foi extensivamente atacada. Pode-se inferir que, durante os períodos de pulverização de água, a água pode ter se alocaado em microvazios pré-existentes e ter aumentado a pressão nos espaços vazios, aumentando-os, acelerando pontualmente a degradação pelas reações de hidrólise e fotodegradação.

Uma relaxação da resina pode ocorrer devido ao fluxo de água [Lu et al., 2014], levando ao crescimento de vazios. Esses vazios preenchidos de água são naturalmente sujeitos à pressão interna [Zhao et al., 2010]. Essa tensão interna aumenta continuamente, o que amplia também o tamanho dos vazios durante o envelhecimento, dando origem, finalmente, a trincas na matriz. Um comportamento bem semelhante foi visualizado nas análises microestruturais das resinas isoladas. O mesmo comportamento se repetiu nos sistemas de fibra de vidro/éster-vinílica, bem como nos sistemas de fibra de carbono/éster-vinílica, sendo mais agressivo neste último.

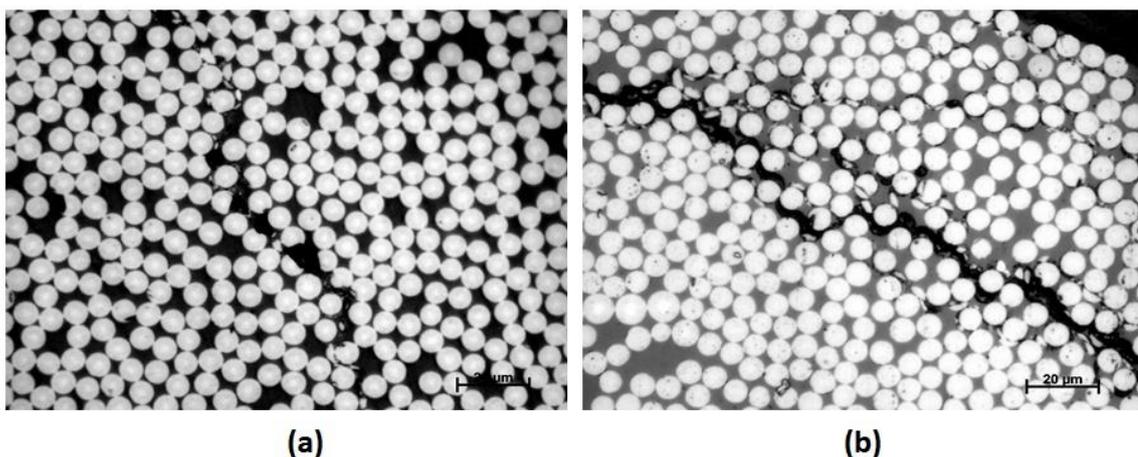


Figura 58. Micrografias (MO) com maior ampliação das seções transversais das hastes após 3000 h em água destilada: CE30 (a) e CV30 (b).

A **Figura 58(a-b)** mostra uma visão ampliada dos cortes transversais das hastes CE30 e CV30 após a imersão em água destilada. Os vazios apresentados na CE30 de são devido ao inchamento da matriz, enquanto que, nas hastes CV30, as trincas na matriz são observadas principalmente devido ao mecanismo de degradação por descolagem fibra-matriz.

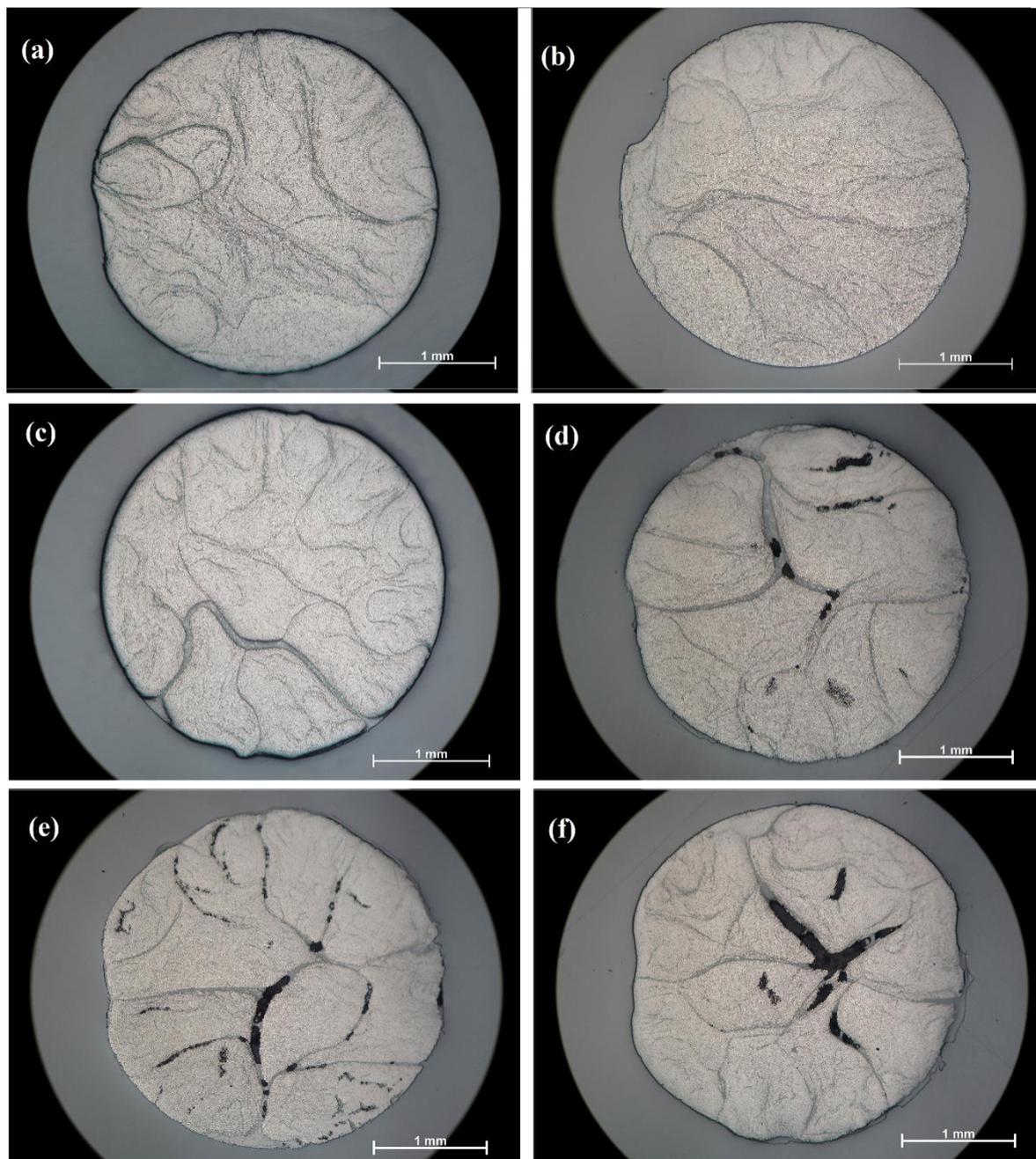


Figura 59. Micrografias ópticas da seção transversal das hastes antes e após a radiação UV: CE30 (a-b) e CV30 (c-f).

Na **Figura 59**, as **figuras 59.a e 59.b** mostram as micrografias ópticas da seção transversal da haste CE30 antes e após a exposição à radiação UV por 3000 h. Através das micrografias, foi possível verificar que não há sinais de ataque físico-químico à microestrutura das hastes CE30. Diversamente, as hastes CV30 expostas à radiação UV por 3000 h apresentam claramente, em suas microestruturas, “vazios”,

vistos nas micrografias ópticas mostradas nas **Figura 59(d-f)** quando comparada à microestrutura da haste não exposta, mostrada na **Figura 59(c)**.

As **Figuras 59(d-f)** ilustram a diversidade de padrões de danos desenvolvidos nas hastes CV30 submetidas à radiação UV por 3000 h. Como o oxigênio estava totalmente disponível durante a degradação, a cinética da reação de oxidação e o transporte de espécies reativas para microvazios internos na haste foram acelerados, dando origem a danos generalizados em toda a seção transversal. Algumas trincas tendem a nuclear na superfície da haste e a se propagar em direção ao centro, seguindo caminhos produzidos pelo descolamento da interface fibra/matriz, embora a maioria das trincas pareçam seguir caminhos preferenciais relacionados a áreas ricas em resina.

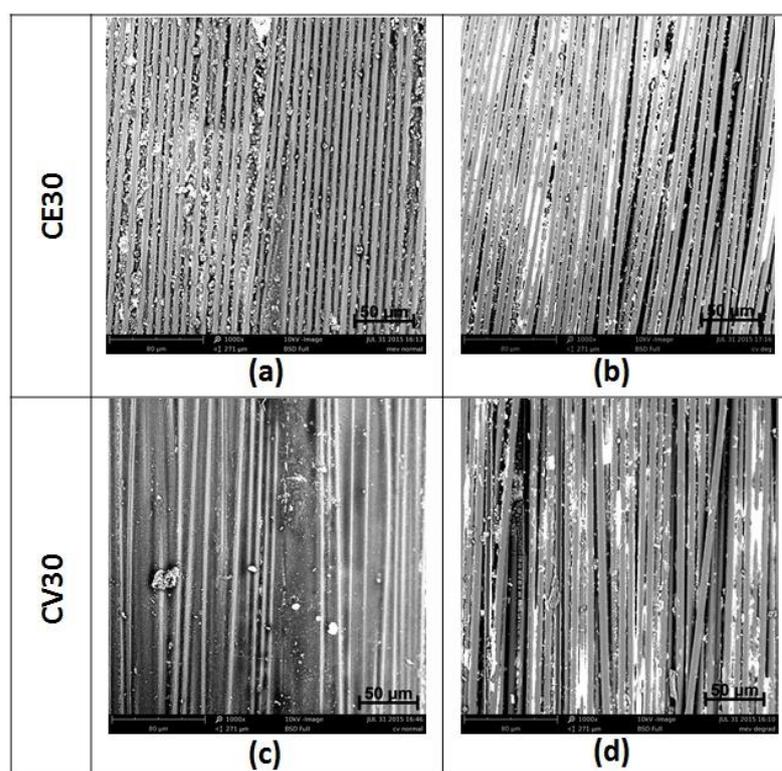


Figura 60. Micrografias obtidas por MEV de superfície das hastes antes e após 3000 h sob radiação UV: CE30 (a-b) e CV30 (c-d).

Micrografias obtidas por MEV das superfícies das hastes CE30 e CV30 antes e após a radiação UV (sob ciclos de pulverização de água) são apresentadas na **Figura 60**. É evidente que, mesmo nas hastes CE30 não expostas, a resina não cobre totalmente a superfície da fibra (**Figura 60(a)**).

Pequenas mudanças foram identificadas na haste CE30 após a radiação UV (**Figura 60(b)**), indicando que a resina epóxi foi resistente à exposição, corroborando os resultados anteriores; por outro lado, a superfície da fibra nas hastes CV30 como recebidas ficou inteiramente coberta pela resina éster-vinílica (**Figura 60(c)**). Existe uma degradação severa da fase orgânica após a exposição. A resistência ao envelhecimento substancialmente inferior da haste éster-vinílica comprova as avaliações anteriores realizadas por microscopia ótica. Quanto ao aspecto visual da superfície das hastes de CFRP, somente em curto prazo (744 h), as hastes expostas à água destilada ou à água salina não exibem alterações significativas na cor, no aspecto e/ou no brilho, quando comparadas com as originais (como recebidas).

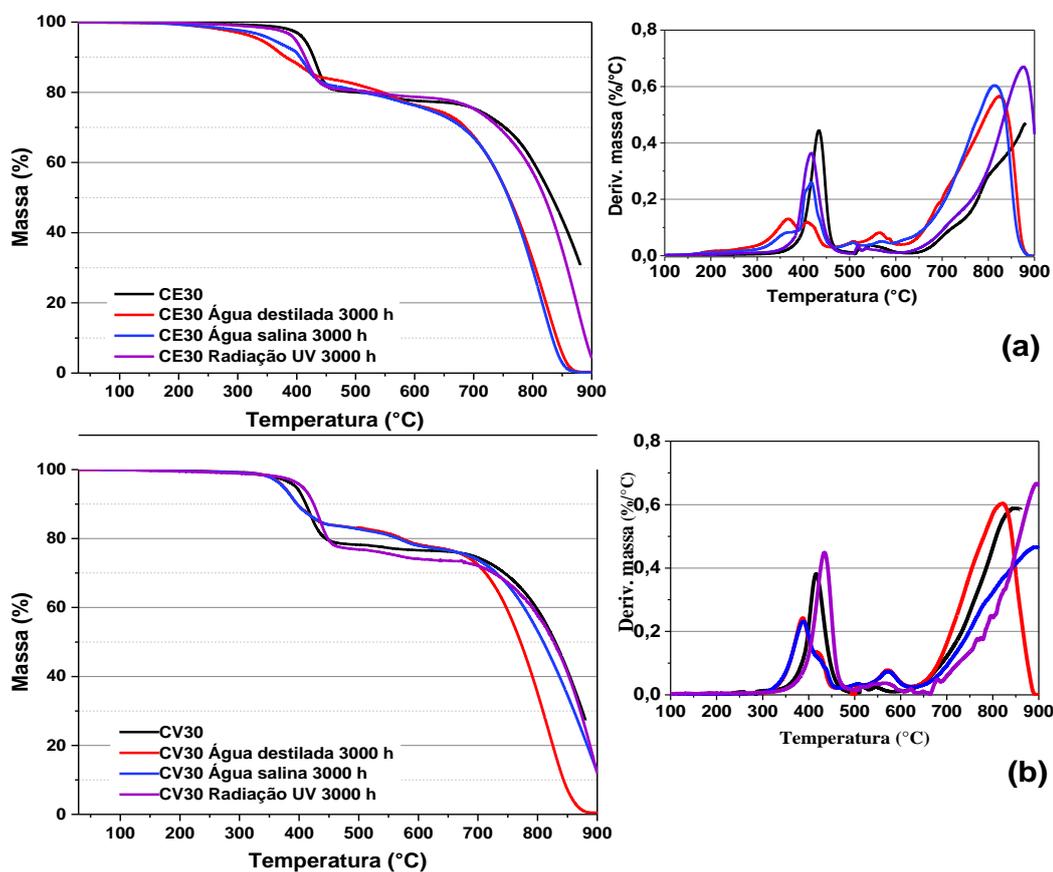


Figura 61. Curvas TG das hastes antes e após o envelhecimento durante 3000 h sob diferentes condicionamentos: CE30 (a) e CV30 (b).

As curvas TG da haste epóxi CE30 como recebida (**Figura 61(a)**) mostram dois eventos de perda de massa ou fases de degradação. O primeiro evento, que se dá

devido à degradação da matriz das hastes CE30 não expostas, ocorre com T_1 a 350 °C, enquanto a oxidação das fibras de carbono se inicia a T_2 650 °C.

As hastes CE30 expostas apresentam ambos os eventos de perda de massa, porém mais precoces que os eventos das hastes não expostas, especialmente considerando as amostras imersas em água destilada e salina. Alterações nas temperaturas e no perfil do pico da haste envelhecida sugerem uma modificação química da resina, como degradação por hidrólise e oxidação das fibras. Fiamegkou et al. [2014] relatou modificações semelhantes nas curvas de TG de resina degradada após o contato com água comprimida. Por outro lado, o termograma TG da haste CE30 após a exposição à radiação UV não apresentou variação no perfil de decomposição térmica.

A **Figura 62** apresenta as áreas dos espectros de FTIR das hastes com fibra de carbono com matriz epóxi e com matriz éster-vinílica, antes e após os diferentes tipos de exposição em longo prazo (3000 h). Novamente, assim como visto nos FTIR com fibras de vidro, a presença de umidade foi detectada nos espectros de infravermelho apresentados, nas bandas de 3431 - 3439 cm^{-1} , região característica de grupos hidroxilas (OH), confirmando a entrada de umidade nos compósitos expostos.

Também é possível visualizar mudanças nos picos da banda de 3026 cm^{-1} , que representa deformações nos grupos do carbono aromático (CAH). A relação entre a intensidade máxima dessas bandas pode estar associada com a degradação dos mesmos (Sawpan et al. [2014]). Isso indica extensiva ocorrência de hidrólise.

Tabela 14. Razões de intensidade entre os grupos (OH/CAH), obtidas a partir dos resultados de FTIR para as hastes CE30 e CV30.

Hastes	Água destilada	Água salina	Radiação UV
CE30	0,2739	0,4660	0,2923
CV30	0,2371	0,2004	0,2073

A intensidade relativa às bandas máximas ficou entre 20% e 30% para as diferentes hastes CE30 e CV30 após a exposição à radiação UV, respectivamente, com destaque somente para as hastes CE30 expostas à água salina, com 46% de variação entre as intensidades. Diferentemente do que ocorreu nos resultados das hastes de fibra de vidro, em que as hastes expostas à água salina apresentaram grandes variações de intensidade entre a razão OH/CAH, os resultados encontrados contrariaram o relatado em estudos anteriores, em que essa alteração geralmente é

insignificante, entre 1% e 2%, como encontrado por Sawpan et al. [2014] em espectros de FTIR de vergalhões de CFRP envelhecidos em ambiente alcalino durante 24 meses.

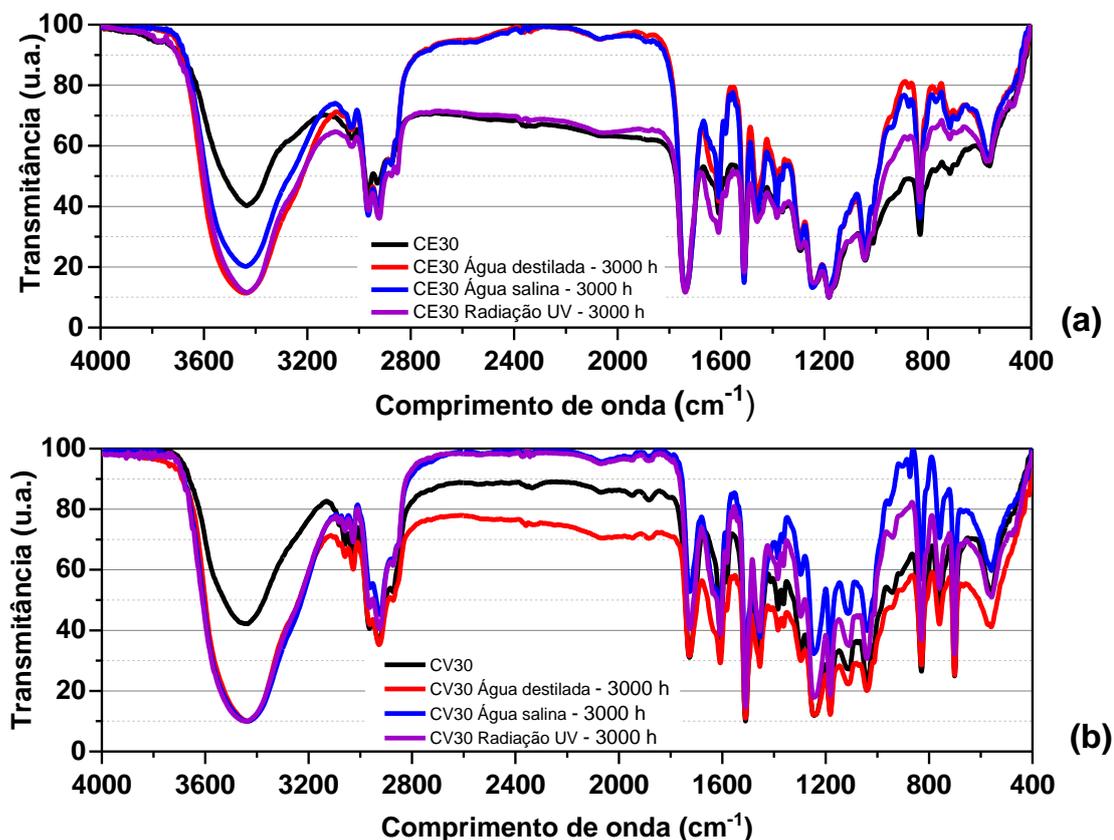


Figura 62. Espectros no FTIR das hastes CE30 e CV30 antes e após 3000 h de exposição sob diferentes condicionamentos: CE30 (a) e CV30 (b).

A **Figura 63** mostra curvas típicas de força *versus* deslocamento em tração de ambas as hastes, não expostas e expostas. As hastes de fibra carbono, como esperado, mostram comportamento elástico linear até a falha súbita, o que indica baixa tolerância a danos. Considerando que as CE30 e CV30 têm a mesma área de seção transversal, as hastes como recebidas apresentam uma maior resistência à tração e rigidez devido à interação entre a matriz e a fibra, uma vez que a fibra é a mesma em ambas as hastes. Todas as amostras das hastes falharam por lascamento ao longo de todo o comprimento, devido à compressão transversal combinada à extensão longitudinal [Schmidt et al., 2012] no material.

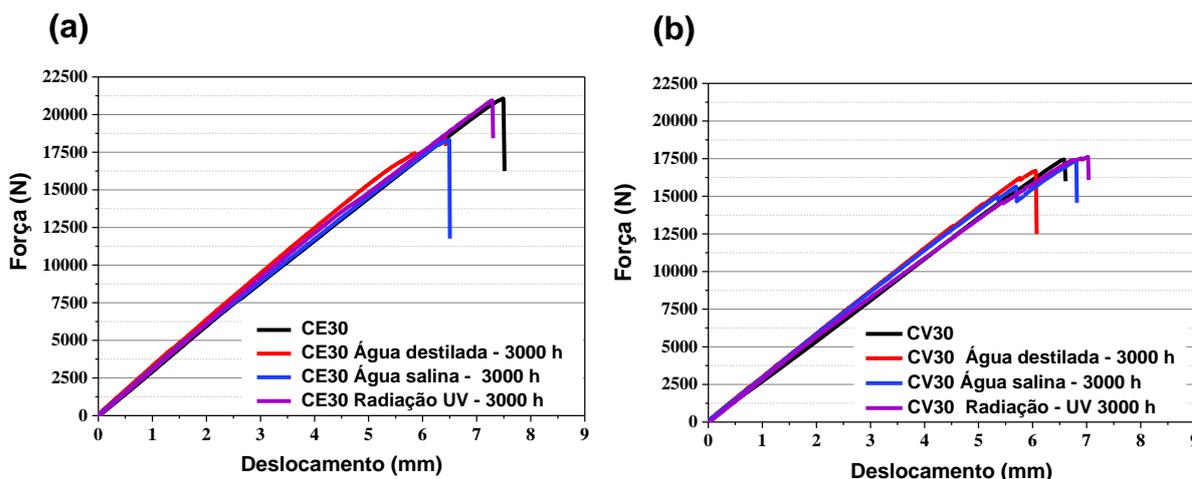


Figura 63. Força versus curvas de deslocamento das hastes antes e após 3000 horas de envelhecimento sob condições diferentes para: CE30 (a) e CV30(a).

Os valores de resistência à tração e módulo de elasticidade das hastes de CE30 e CV30 como recebidas e envelhecidas em função do tipo e do tempo de envelhecimento são apresentados na **Figura 64**. A resistência à tração das hastes CE30 diminuiu aproximadamente 16% depois da imersão por 744 h em água destilada e cerca de 18% após 3000 h. A queda da resistência das hastes expostas à água salina foi cerca de 20% superior após 3000 h. O comportamento mecânico das hastes foi semelhante ao dos tendões pultrudados de fibra de carbono relatados por Schmidt et al. [2012] e também ao das hastes híbridas de compósitos pultrudados relatadas por Barjasteh et al. [2012].

Além do efeito de íons de sal, o enfraquecimento da interface fibra/matriz, devido à absorção de água, foi a provável causa da diminuição da força [Barjasteh et al., 2012], uma vez que a absorção de água foi substancialmente maior nas hastes imersas em água destilada do que em água do mar. Além disso, ao contrário dos dados relatados em estudo anterior [Kafodya et al., 2015], as propriedades dos compósitos não aumentaram após 4 semanas, devido a alguma pós-cura. O efeito da radiação UV sobre as propriedades mecânicas das hastes foi desprezível, e a haste CE30 praticamente não apresentou nenhuma perda. Ao contrário da imersão em água, a radiação UV com baixa umidade não afeta as propriedades de tração longitudinais das hastes. Isso não significa que não houve degradação do material, mas que o possível dano não afeta significativamente o seu desempenho mecânico sob tal condição de carga, que, nesse caso, é a força trativa. A tendência de variação

em relação ao módulo de elasticidade foi semelhante à resistência à tração. As hastes CE30 envelhecidas por mais tempo apresentaram maior redução da rigidez, e a água salina foi uma forma mais agressiva do que a água destilada [Zafar, et al., 2012].

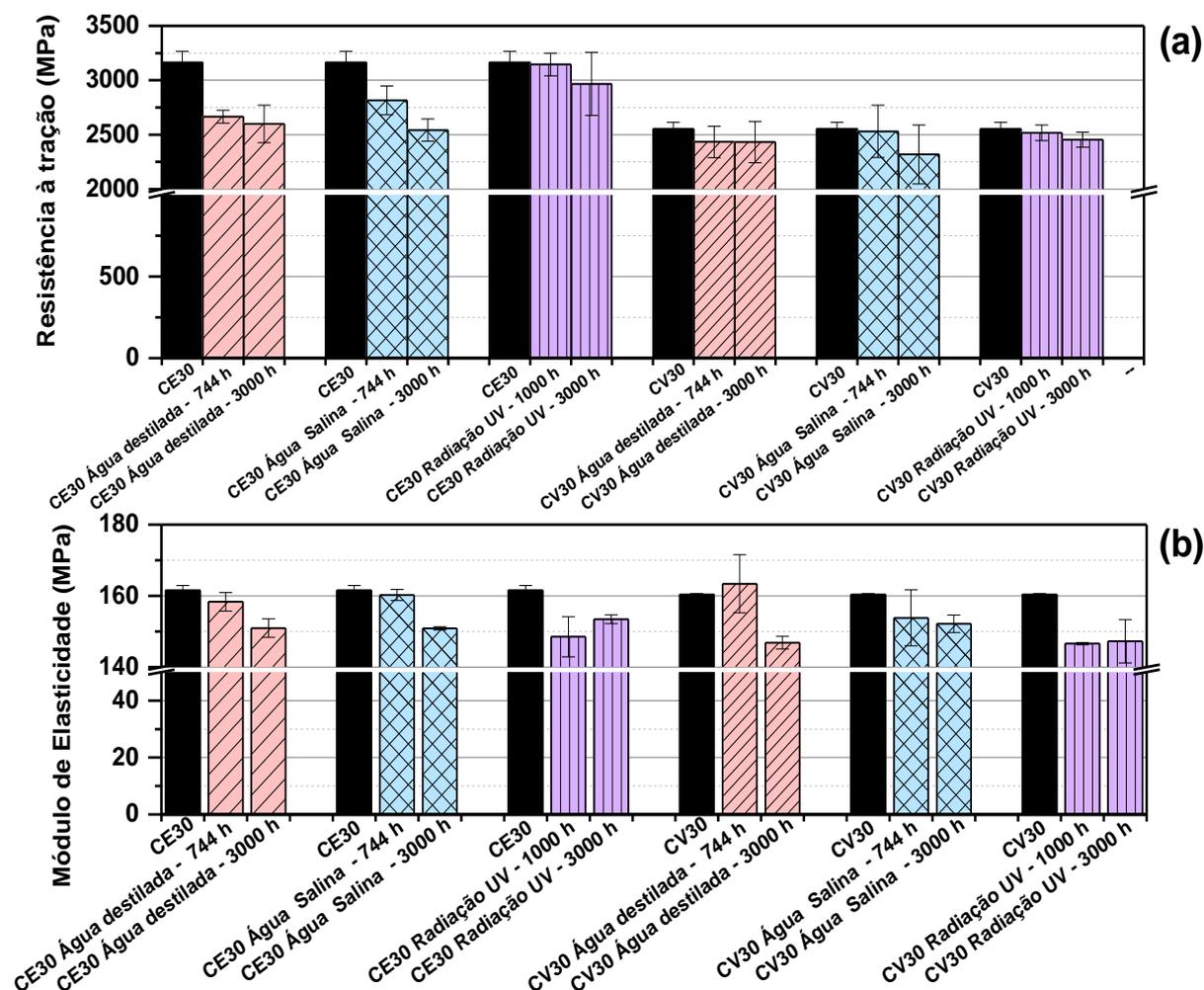


Figura 64. Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) das hastes CE30 e CV30 em função do tipo e do tempo de envelhecimento.

As hastes CV30, em geral, apresentaram comportamento semelhante após os vários métodos de exposição, com queda máxima de 9% na resistência à tração quando imersas em água salina, menor que os valores obtidos para as hastes CE30, provavelmente devido à baixa absorção de água salina (**Tabela 13**). Considerando apenas os dados relativos à resistência à tração, foi possível concluir que 3000 h sob UV + pulverização de água não foram suficientes para afetar a resistência à tração das hastes CV30, uma propriedade mecânica totalmente controlada pela fibra. No

entanto, uma diminuição substancial nos valores do módulo de elasticidade foi notada para as hastes CV30 expostas à radiação UV (com pulverização de água). A degradação na haste, vista nas micrografias mostradas nas **Figuras 59 e 60**, não diminuiu a resistência à tração. Essa perda de rigidez está associada aos descolamentos e aos danos observados na microestrutura da CV30 após 3000 h de radiação UV. Quando somente as imersões são comparadas, as hastes CV30 mostraram maior redução na rigidez nas hastes CV30 imersas em água destilada (perda de rigidez de 8,4%).

Os dados de resistência à tração das hastes CE30 e CV30 foram avaliados através da análise de variância, como mostrado na **Figura 65**, a fim de estimar os efeitos de degradação nas propriedades mecânicas e o grau de significância deles em função dos tipos e dos tempos de exposição. Para melhor compreensão, foi também realizada a análise de variância fatorial pela soma dos quadrados, considerando, como fatores principais, o material da haste e a condição e o tempo de exposição.

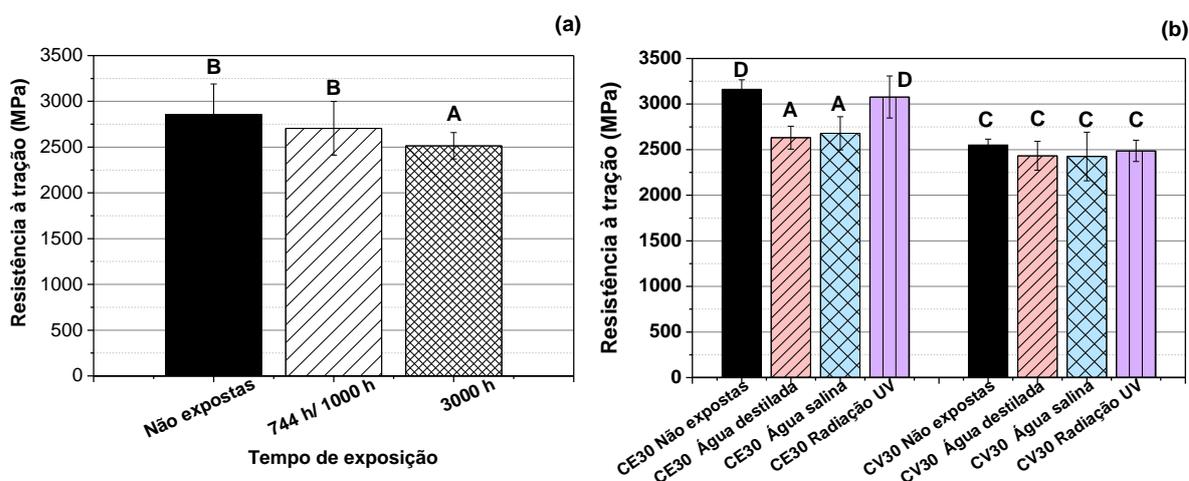


Figura 65. Análise de variância dos valores de resistência à tração das hastes versus tempo (a) e dos valores de resistência à tração das hastes versus condição de envelhecimento e material (b).

Observou-se uma interação significativa entre o tipo de haste (CE30 e CV30 hastes) e o tempo de envelhecimento (**Figura 65(a)**) e entre o tipo de haste e as condições de envelhecimento (**Figura 65(b)**). A **Figura 65(a)** mostra a interação entre as hastes como recebidas e após a exposição de 3000 h (longo prazo) ($P_{\text{material da haste, condição de envelhecimento}} < 0,0000$), mostrando que o grau de degradação mais importante ocorre quando submetidas ao envelhecimento de longa duração. Nas CE30, verificou-

se que existe uma diferença entre os grupos de hastes expostas (representado pelas letras A e B, na **Figura 65(b)**), demonstrando que as hastes imersas foram similarmemente atacadas, sob condições mais agressivas do que as hastes expostas à radiação UV. Essa última condição foi considerada igual ao material como recebido, ou seja, não houve diferenças significativas.

De acordo com os resultados obtidos pela análise de variância, não foi observada nenhuma diferença nas hastes CV30 (P material da haste, condição de envelhecimento = 0,5525). Na Figura 65(b), esse material está representado pela letra C. Isso indica que os diferentes tipos de exposição não mostraram efeito significativo nesse material, quando somente os dados de resistência à tração são analisados.

Os valores de módulo de elasticidade também foram analisados por análise de variância e não indicaram interação entre os materiais das hastes, ou seja, é como se os materiais CE30 e CV30 fossem similares (P material da haste, condição de envelhecimento = 0,1561). Apenas uma interação entre a condição e o tempo de envelhecimento, foi encontrada. Nesse caso, o tempo é o parâmetro mais crítico. Nenhuma interação significativa foi encontrada entre as condições, conforme apresentado na **Figura 66**.

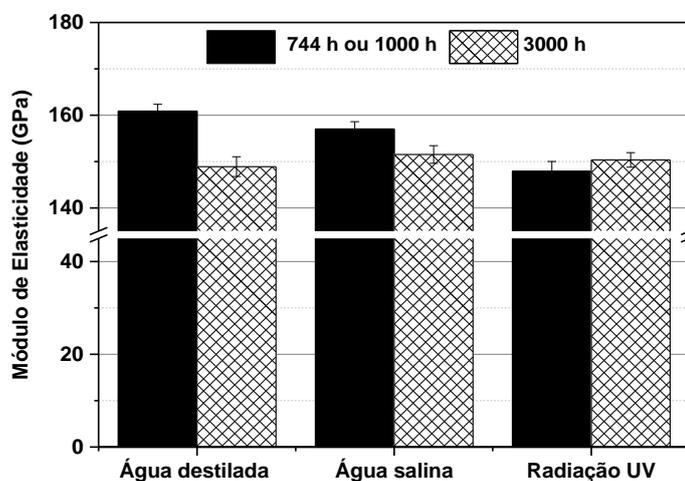


Figura 66. Análise de variância dos valores de módulo de elasticidade das hastes versus condição e tempo de envelhecimento.

Como observado nos resultados apresentados, principalmente diante da análise de variância dos resultados mecânicos, não é prático investigar o dano em um sistema compósito por análises microestruturais e compará-las com propriedades de tração no caso dos pultrudados de fibra de carbono, pois são propriedades

comandadas pelas características da fibra. Um estudo sobre as propriedades *short-beam* dessas hastes foi realizado a fim de poder melhor compreender os mecanismos de degradação dos sistemas estudados e também de buscar uma melhor relação com as características microestruturais das hastes.

5.3.3 Efeito na resistência *short-beam* e à fadiga

As curvas dos ensaios de *short-beam* da força aplicada em relação à deflexão axial das amostras são apresentadas na **Figura 67**. Como relatado por Chen et al. [2007] e por Gu et al. [2014], na fase inicial do ensaio, há uma deformação que pode ser relacionada com a deformação das fibras e, em seguida, um aumento de rigidez. Eventualmente, a rigidez diminui devido às trincas horizontais (insuficiência de cisalhamento) que começam a surgir no plano médio sob o punção. Uma vez que as trincas atingem a extremidade do corpo de prova, ocorre a ruptura por cisalhamento aparente, também conhecido como resistência *short-beam*. Depois da falha, o corpo de prova ainda pode sofrer algum carregamento, devido à sua resistência à flexão.

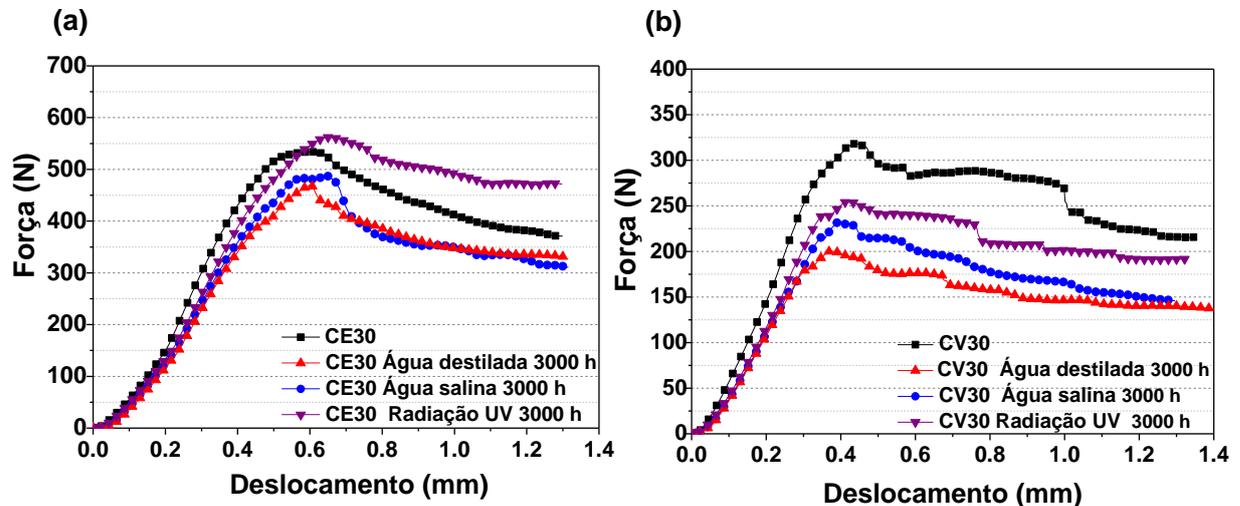


Figura 67. Curvas dos ensaios de *short-beam* para as hastes CE30 (a) e CV30 (b) antes e após o envelhecimento por 3000 h.

De fato, as curvas de força *versus* deflexão para as hastes CE30 mostraram uma fase não linear em pequenos deslocamentos, indicando um comportamento visco-elástico, em conformidade com o relatado por Gu et al. [2014]. Com comportamento semelhante, as hastes CV30 (**Figura 67.b**) também apresentaram

curvas com valores máximos claramente diminuídos em todas as amostras após as diferentes exposições. A força máxima obtida nas curvas das hastes CE30 diminuiu após a imersão em água destilada e em água salina, como apresentado na **Figura 67(a)**, mas não é afetada por radiação UV, sendo, por vezes, mesmo ligeiramente superior.

Os valores médios de resistência *short-beam* (SBS) das amostras não expostas e expostas são apresentados na **Figura 68**. Nas hastes CE30 (**Figura 65(a)**), foi possível observar a dependência da SBS com o tempo de exposição, principalmente em relação às condições higrotérmicas (água destilada/água salina) [Tsai et al., 2009], enquanto a haste CE30 exposta à radiação UV mostrou um comportamento oposto, exibindo SBS mais elevadas. Os dados de SBS residual para todas as hastes estão na **Tabela 15**. O envelhecimento em longo prazo com água destilada foi o mais severo (SBS residual = 82%).

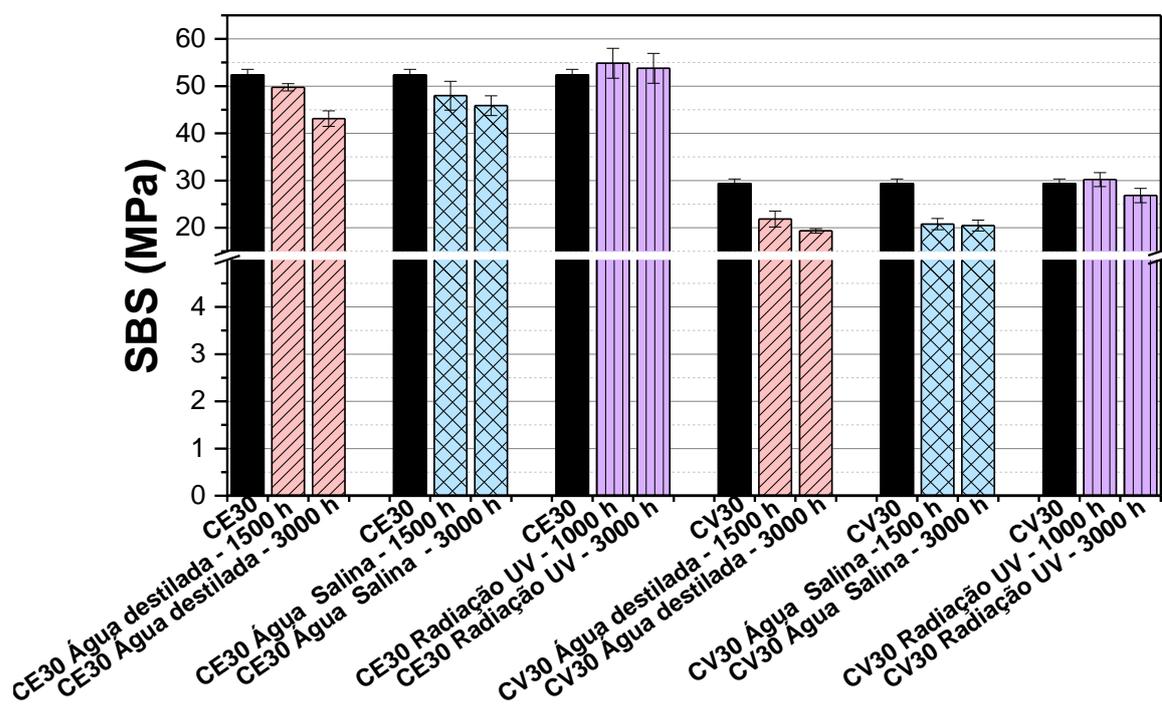


Figura 68. SBS para as hastes CE30 e CV30 antes e após os envelhecimentos 1500 e 3000.

A **Figura 68(b)** indica os valores de SBS para as hastes CV30. Esses valores apresentaram a mesma tendência geral de redução de SBS com o tempo de imersão.

Uma tendência similar foi relatada por Cabral-Fonseca et al. [2012] e Karbhari et al. [2004]. As hastes CV30 foram mais atacadas por água destilada, com grandes quedas após 3000 h de exposição (SBS residual = 66%). Para todos os tipos de envelhecimento, a CV30 apresentou maior redução da SBS, com uma redução significativa já após 1500 h de imersão em água.

É importante notar que, embora as hastes CE30 apresentem um maior caráter hidrofílico (com maior teor de água absorvida) que as hastes CV30, sugerindo uma degradação higrotérmica mais pronunciada, o seu impacto sobre as SBS não foi significativo, o que indica uma resistência interfacial maior. Estudos anteriores demonstraram que não há nenhuma correlação entre a absorção de água e a evolução das propriedades mecânicas [Weitsman, 2000]. Assim, a absorção de água não é considerada um indicativo direto de perda de propriedades mecânicas. Já os valores de resistência das hastes CV30 sugerem uma interface fibra/matriz mais fraca e mais sensível às imersões, caráter que não foi visualizado pelos valores de resistência à tração, mas predito pela perda de rigidez nos valores de módulo de elasticidade.

Tabela 15. SBS residual das hastes CE30 e CV30 antes e após os envelhecimentos.

Condições de envelhecimento	SBS residual (%)	
	CE30	CV30
	3000 h	3000 h
Água destilada	82	66
Água salina	88	70
Radiação UV	103	91

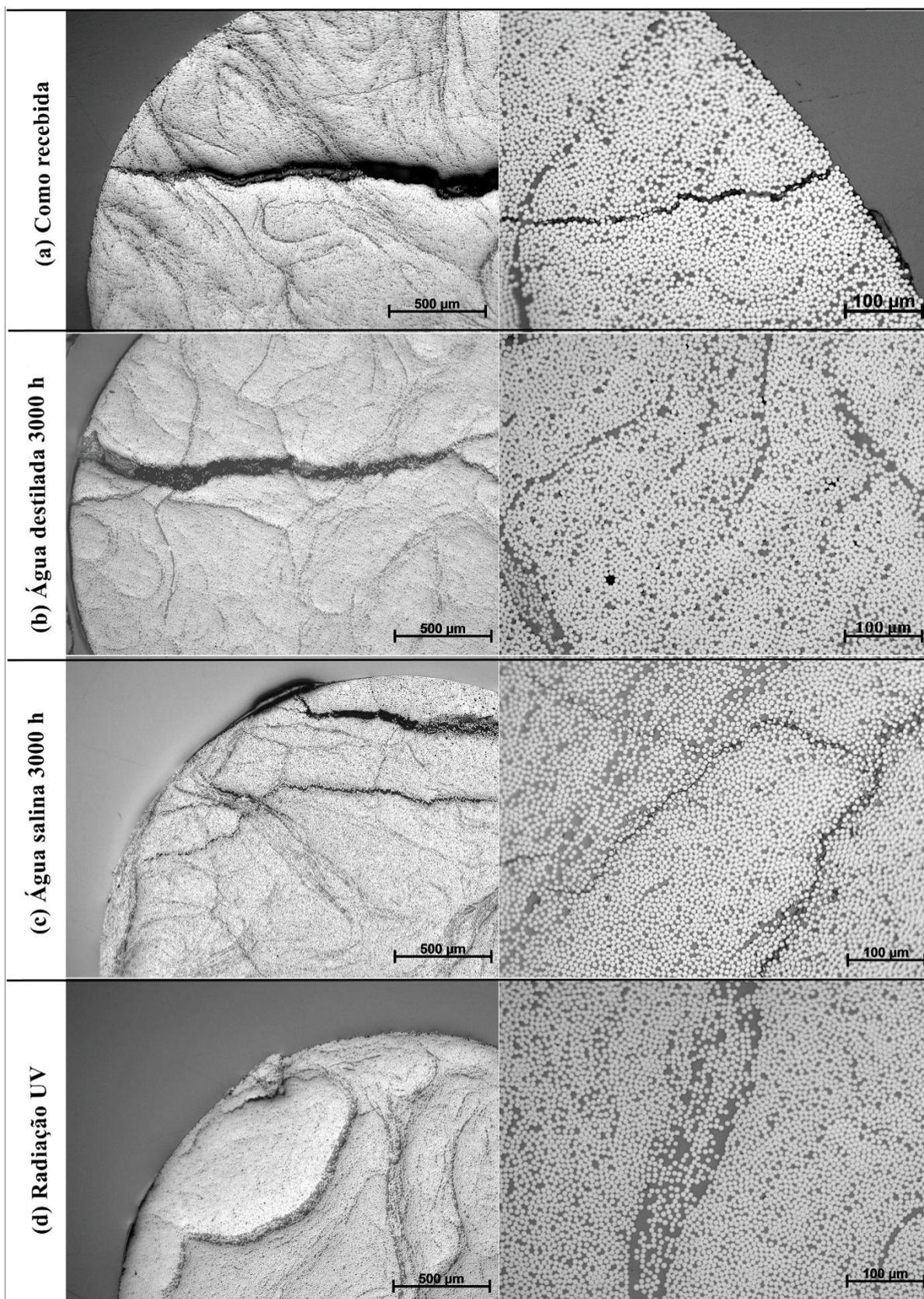


Figura 69. Micrografias (MO) das hastas CE30 após os ensaios SBS: amostras não envelhecidas (a) e envelhecidas (por água destilada (b), água salina (c) e radiação UV (d)).

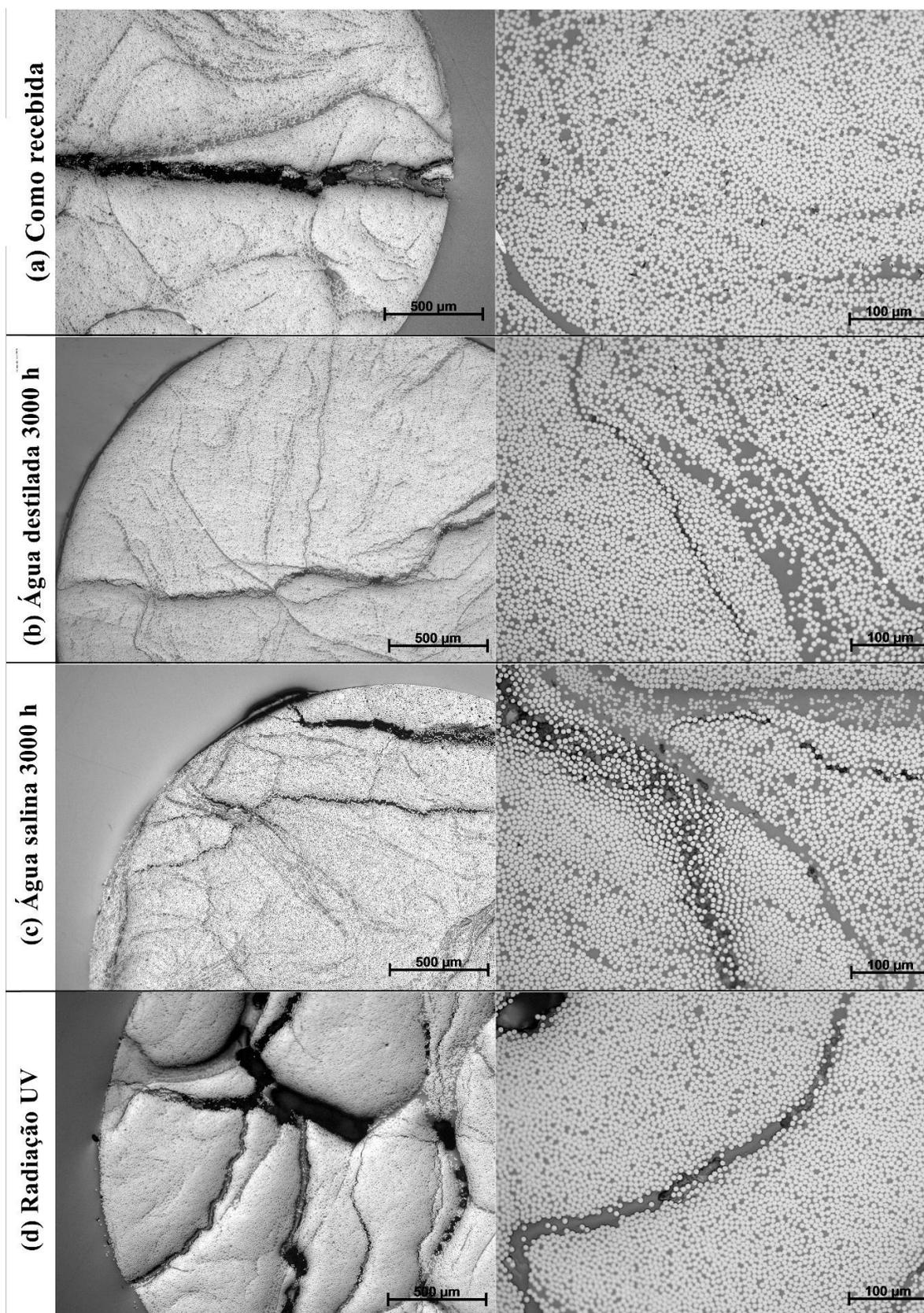


Figura 70. Micrografias (MO) das hastes CV30 após os ensaios SBS: amostras não envelhecidas (a) e envelhecidas (por água destilada (b), água salina (c) e radiação UV (d)).

A **Figura 69** mostra as visões do corte transversal das hastes CE30 não expostas e expostas após os ensaios de *short-beam*. Vê-se que a maioria das hastes ensaiadas por SBS falhou com trincas horizontais ao longo do plano médio dos corpos de prova. Na **Figura 69(a)**, a haste CE30 não envelhecida apresentou danos por descolamento da interface fibra/matriz, devido às tensões de cisalhamento induzidas entre fibra e matriz.

Como mostrado na **Figura 69(b)**, após a exposição à água destilada, a haste CE30 mostrou danos em regiões de resina, indicados por pontos mais escuros. Os ciclos de exposição produzem o efeito de inchaços e encolhimentos em regiões de resina. Isso, por sua vez, cria vazios devido à descolagem interfacial fibra/matriz. Esses vazios podem atuar como reservatório de umidade, aumentando assim o nível de saturação [Murthy et al., 2009]. Na **Figura 69(c)**, a haste CE30, após a exposição em água do mar, mostrou danos próximos à superfície, como trilhas escuras que indicam a penetração da água da superfície para o centro da haste, típico de materiais imersos em líquido. As hastes CE30 expostas à radiação, contrariamente às outras amostras, não mostraram ser afetadas. Esse resultado é confirmado com as micrografias anteriores (**Figura 56(d)**), representando o tipo menos agressivo de envelhecimento (**Figura 69(d)**).

A **Figura 70(a)** mostra as micrografias do corte transversal das hastes CV30 não expostas (lado direito) após o ensaio SBS. Nela, é possível observar que as hastes já apresentaram maior quantidade de vazios provenientes do processo de produção, que podem ter causado falha prematura desse material.

Da mesma forma, as hastes CV30 após a exposição em água destilada (**Figura 70(b)**) ou em água salina (**Figura 70(c)**) apresentaram danos na forma de trilhas escuras, indicando uma ruptura da interface fibra/matriz por penetração de água. O aumento do efeito foi maior para as hastes imersas em água salina, com geração de trincas.

Com base nas observações microestruturais, a radiação UV e a umidade, operando em sinergismo, rendeu extensa degradação nas hastes de matriz éster-vinílica CV30, com descolamento da interface fibra/matriz e microtrincas (**Figura 70(d)**). Um comportamento semelhante foi relatado nas resinas de poliéster [Zhao et al., 2010] com envelhecimento sob radiação UV, em que pequenos vazios foram se

expandido gradualmente para trincas maiores em função do tempo de envelhecimento.

Para investigar os efeitos das diferentes exposições a nível microscópico, foram obtidas micrografias MEV das superfícies fraturadas das seções transversais das várias amostras após os ensaios de SBS, apresentadas nas **Figuras 71 e 72**, para as hastes CE30 e CV30, respectivamente. A **Figura 71(a)** mostra uma grande trinca na haste CE30 não exposta, após o ensaio SBS. Também foi possível observar superfícies de fratura com resíduos de matriz nas fibras, indicando uma forte ligação fibra/matriz [Murthy et al., 2009].

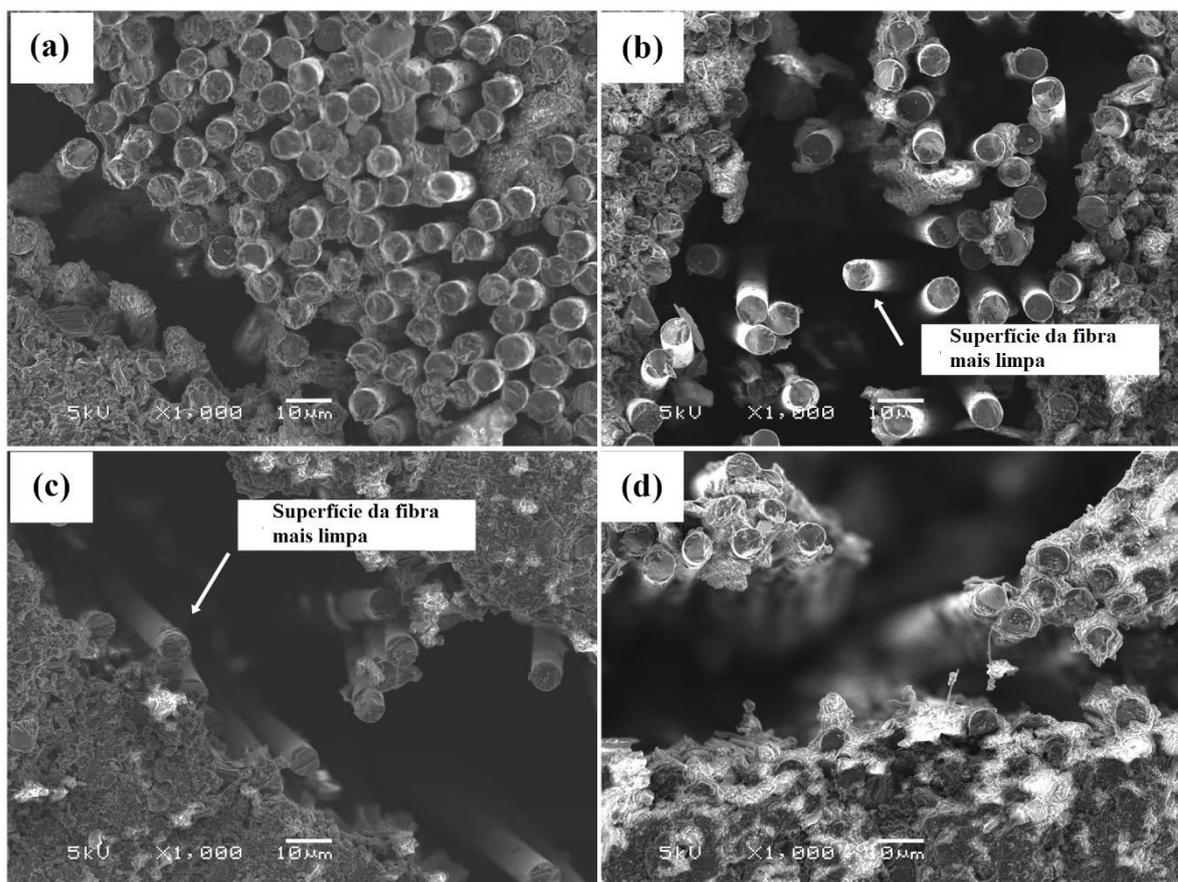


Figura 71. Micrografias (MEV) das hastes CE30 após os ensaios de SBS: não expostas (a) e após exposições (por água destilada (b), água salina (c) e radiação UV (d)).

Por outro lado, as amostras imersas (**Figura 71(b) e 71(c)**) mostraram superfícies das fibras relativamente limpas, resultantes de uma ligação de fibra/matriz enfraquecida em comparação com as hastes não expostas (**Figura 71(a)**) e também

com as hastes expostas à radiação UV. Nessas últimas, mostradas na **Figura 71(d)**, processos de reticulação podem ter interferido, aumentando a força de adesão, como apresentado em todos os aspectos de tração e SBS.

As hastes CV30 não expostas (**Figura 72**) mostraram superfícies de fibras mais limpas em comparação com as hastes CE30. Além disso, as hastes CV30 mostraram degradação superficial quanto ao número de fibras descoladas em todas as condições de exposição (**Figura 72 (b-d)**). A redução da SBS se deu, em grande parte, devido à degradação interfacial fibra/matriz, como mencionado anteriormente, o que representa uma baixa resistência interfacial por parte da resina éster-vinílica em contato com a fibra de carbono.

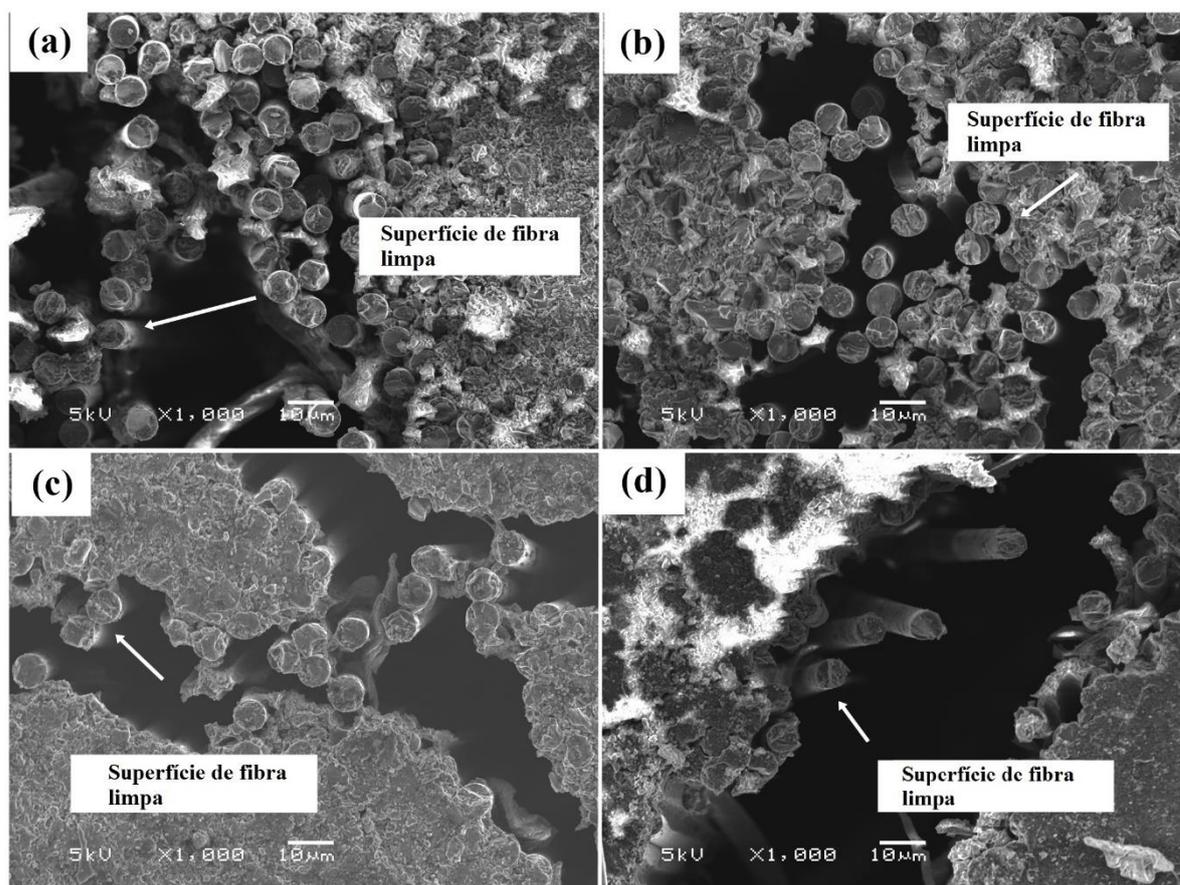


Figura 72. Micrografias das hastes CV30 após os ensaios de SBS: não expostas (a), e após exposições (por água destilada (b), água salina (c) e radiação UV (d)).

Neste trabalho, foi também avaliado o efeito das exposições por 2000 h na vida em fadiga das hastes CE30 em dois níveis de carregamento (70% e 75% da força de

ruptura). Os dados *S versus N* obtidos são apresentados na **Figura 73**. Como observado, as hastes CE30 não expostas nas condições 70% e 75% alcançaram um nível de ciclos superior às hastes que passaram por exposição nos mesmos níveis de tensão e frequência de ensaios.

A resistência à fadiga das hastes com 70% de carregamento alcança o dobro do nível de vida útil das hastes com 75% de carregamento. Mostrando o efeito da tensão sobre as hastes (5% de alteração já diminuem a vida útil do material nessas condições em cerca de 50%). É possível observar uma tendência drástica de diminuição da resistência à fadiga do material após 2000 h em água destilada para ambos os tipos de carregamento, sendo as hastes em nível de carregamento de 75% as mais afetadas, o que confirma os resultados anteriores que indicam que a água destilada, tanto em tração como em esforços combinados (SBS) e dinâmicos, afeta a matriz drasticamente. Para as hastes em nível de carregamento de 70%, é possível notar que a água salina praticamente não alterou a vida útil, demonstrando o maior efeito da água destilada para a mesma condição, o que pode influenciar diretamente a seleção de materiais em função do tipo de exposição.

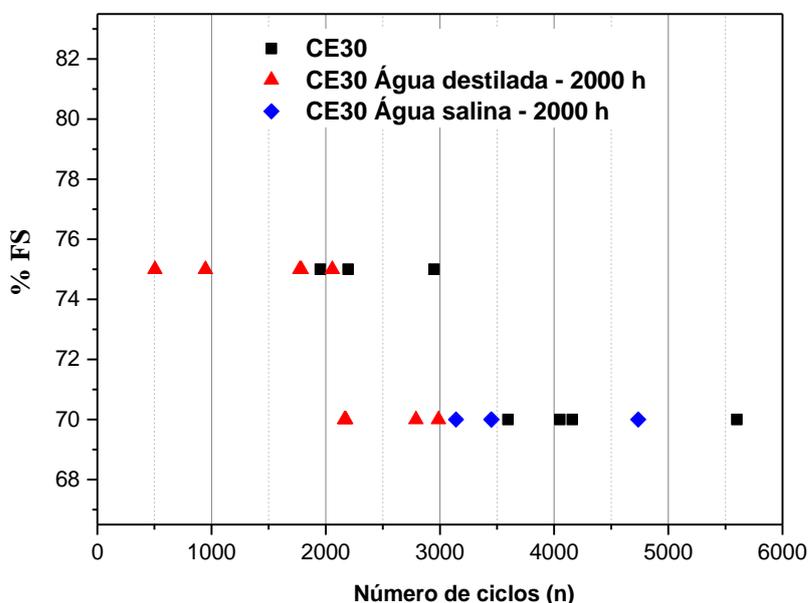


Figura 73. Curvas *S versus N* das hastes CE30 antes e após o envelhecimento em água destilada e em água salina por 2000 h.

Os aspectos fractográficos das hastes CE30 após os ensaios de resistência à tração e após a exposição em água destilada por 2000 h com fadiga subsequente com 70% de carregamento são apresentados na **Figura 74**. Foi possível observar uma fratura mais frágil da amostra envelhecida e fadigada quando comparada à amostra somente fadigada. Os aspectos demonstram uma menor adesão entre as fibras, efeito diretamente ligado à perda de interface fibra/matriz devido à degradação térmica, o que realmente ocorre logo após 1500 h, como apresentado anteriormente nos resultados de SBS.



Figura 74. Aspectos fractográficos das hastes: após o ensaio de fadiga (a) e após a exposição em água destilada por 2000 h com fadiga subsequente a 70% de carregamento (b).

6. CONCLUSÃO

O comportamento das resinas puras quando imersas em água destilada foi similar, com teores de absorção de umidade abaixo de 1% para 1000 h de imersão. Dentre essas, as amostras de resina éster-vinílica apresentaram maior grau de degradação quando submetidos às diferentes imersões por 3000 h, devido a processos como mudanças de coloração, perda de brilho (quando imersas em água salina) e também geração de defeitos severos como vazios e microtrincas. As análises visuais e microestruturais foram confirmadas também através das medidas colorimétricas.

As amostras de resina epóxi apresentaram mudança da T_g , mostrando que houve plastificação da resina quando imersa em água destilada e em água salina. Por outro lado, as amostras de resina éster-vinílica não apresentaram mudança T_g , ocorrendo somente o alargamento da área da curva de $\tan \delta$, o que indica que ocorreu uma combinação de efeitos de degradação, como processos de pós-cura e pseudoligações cruzadas com pontes de hidrogênio, aumento da densidade de ligações cruzadas, reações de hidrólise etc.

Com relação às hastes de fibra de vidro, foi detectada presença de umidade na estrutura das hastes, especialmente quando submetidas ao envelhecimento em água salina, com degradação das matrizes por mudança de coloração e danos por descolamento de interface fibra/matriz após 3000 h em todas as condições para as hastes VV30.

Com relação à performance à tração após as exposições, as hastes de vidro apresentaram grandes perdas, principalmente as hastes VE30, com 55% de perda de resistência à tração. Isso indica que essa interface fibra de vidro/resina foi bastante atacada por ambas as imersões quando comparada com a performance mecânica das fibras de carbono.

As hastes CE30 apresentaram maior percentual de absorção de água em imersão em água destilada, com mudança de comportamento quando imersas em água salina, ultrapassando as hastes CV30 quanto ao comportamento absorvedor em ambientes salinos. Nesse sentido, foi possível identificar mecanismos de degradação por análises microestruturais (MEV e MO), como inchamento em água destilada, microvazios, descolamento da fibra-matriz, microtrincas e trincas críticas em regiões

preferenciais (ricas em resinas). As hastes CV30, em especial, apresentaram maior dano após 3000h de radiação UV, com as regiões ricas em resina preferencialmente atacadas.

Foi possível verificar que ocorreram mudanças químicas nas hastes de fibra de carbono após as diferentes exposições, sobretudo para as hastes CE30 imersas em água salina, pela análise de intensidade dos picos (OH/CAH).

As quedas de resistência à tração após o envelhecimento foram mais significativas para as hastes CE30 do que para as CV30, embora as análises de variância não tenham revelado diferenças estatisticamente significantes entre os resultados obtidos para os dois materiais. Mesmo com a queda de 18% da resistência das hastes CE30 após 3000 h em água destilada, os valores de resistência à tração foram superiores aos valores das hastes CV30. Além disso, comparadas às perdas de propriedades das hastes de fibra de vidro, as hastes de fibra de carbono comprovam seu potencial de aplicação sob essas condições ambientais, com reduções de desempenho em tração abaixo de 20%.

As quedas de SBS mais bruscas após o envelhecimento ocorreram nas hastes CV30, especialmente nas hastes imersas em água destilada, o que indica que a matriz polimérica está degradando após o envelhecimento, efeito não detectado pelas análises da resistência à tração.

A ciclagem mecânica mostrou o maior grau de degradação das hastes CE30 envelhecidas previamente em água destilada, com cerca de 50% de perda de vida útil quando comparadas às hastes envelhecidas em água salina, para um nível de carga máxima ciclicamente aplicada da ordem de 70% daquele resistido pelos materiais em tração após exposição por 2000 h no respectivo ambiente agressivo.

O comportamento absorvedor das hastes CE30 em água destilada mostra que não é possível fazer uma relação direta das propriedades mecânicas com a entrada de água na estrutura do compósito. Faz-se necessária uma sequência de análises complementares a fim de avaliar o potencial de um sistema e seus mecanismos de degradação.

Avaliando todas as informações das análises relatadas, a resina epóxi, quando avaliada isoladamente, na forma pura, apresentou boas propriedades frente às condições ambientais mais agressivas aplicadas no estudo e, juntamente com a fibra

de carbono, na forma de hastes de compósito, apresentou bons valores de resistência à tração e de SBS antes e após os diferentes tipos de exposição. Quando avaliado via uma combinação de fatores, o sistema compósito fibra de carbono/epóxi é, dentre todos os analisados no presente trabalho, o mais recomendado para aplicações estruturais *offshore*.

7. TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Para um melhor acompanhamento da evolução da microestrutura e das propriedades dos materiais, recomenda-se realizar uma varredura entre 0–10000 horas de envelhecimento para cada tipo de ambiente, de modo a ter uma melhor perspectiva de longo prazo quanto ao grau de mudança das propriedades;
- ✓ Também recomenda-se envelhecer as hastes em ambientes diferentes daqueles presentemente avaliados (por exemplo, alcalino, com trocas drásticas de temperatura e em baixas temperaturas) e sob deformação constante, para a identificação dos diferentes mecanismos de envelhecimento;
- ✓ Estudar a vida em fadiga das hastes pultrudadas em diferentes condições de carregamento mecânico verificadas nas aplicações-fim dos elementos estruturais, com a aplicação simultânea dos agentes ambientais, empregando câmaras de envelhecimento acopladas ao sistema mecânico de carregamento;
- ✓ Aplicação de modelos para melhor prever o comportamento das diferentes hastes pultrudadas quanto ao seu caráter absorvedor na presença dos agentes ambientais ora estudados;
- ✓ Desenvolvimento de modelos para prever a vida útil sob condições severas de carregamento em fadiga das diferentes hastes pultrudadas.

REFERÊNCIAS

- Al-Mahmoud F.; Castel A.; François R.; Tourneur C. Anchorage and tension-stiffening effect between near-surface-mounted CFRP rods and concrete. *Cement and Concrete Composites*, 33, 346–352, 2011.
- Alessi, S.; Pitarresi G.; Spadaro G. Effect of hydrothermal ageing on the thermal and delamination fracture behaviour of CFRP composites. *Composites Part B*, 67, 145-153, 2014.
- Almeida Jr., J. H. S.; Souza, S. D. B.; Botelho, E. C.; Amico, S. C. Carbon fiber-reinforced epoxy filament-wound composite laminates exposed to hygrothermal conditioning. *Journal of Materials Science*, 51, 4697-4708, 2016.
- Aniskevich, K.; Aniskevich, A.; Arnautov, A.; Jansons, J. Mechanical properties of pultruded glass fiber-reinforced plastic after moistening. *Composite Structures*, 94, 2914-2919, 2012.
- Azwa, N.Z.; Yousif, B.F.; Manalo, A.C.; Karunasena, W.A. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibers. *Materials and Design*, 47, 424-442, 2013.
- Bakis, C. E.; Bank, L. C.; Brown, V. L.; Cosenza, E.; Davalos, J. F.; Lesko, J. J.; Machilda, A.; Rizkalla, S. H.; Triantafillou, T. Fiber-reinforced polymer composites for construction-state-of-the-art review. *Journal of Composites for Construction*, 6, 73-87, 2002.
- Barjasteh, E.; Nutt, S.R. Moisture absorption of unidirectional hybrid composites. *Composite part A applied science and manufacturing*, 43, 158–164, 2012.
- Botker, S.; Johannessen T. B.; Kvaerner Oil & Gas a.s. Composite Risers and Tethers: The Future for Deep Water TLPs. *Offshore Technology Conference, OTC 14176*, 2002.
- Brandalise, R.N., Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico) - Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia PPGE3M – UFRGS, Porto Alegre, 2008.
- Bunsell; A. R.; Renard, J. *Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials*, Londres, 2005.

- Cabral-Fonseca, J. R.; Correia, S.; 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. *Strain*, 48, 162-173, 2012.
- Campbell, F.C. *Manufacturing Process for Advanced Composites*, Elsevier Ltd, 2004.
- Canning, L.; Luke, S. Development of FRP bridges in the UK - An Overview *International Journal of Advanced Structural Engineering*, 13, 823-835, 2010.
- Carra, G.; Carvelli, V. Ageing of pultruded glass fibre reinforced polymer composites exposed to combined environmental agents. *Composite Structures*, 108, 1019-1026, 2014.
- Catto, A.L., Resistência ao intemperismo natural e ataque fúngico de compósitos polímero-madeira - Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia PPGE3M – UFRGS, Porto Alegre, 2015.
- Chandra, R.; Rustgi, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23, 1302-1304, 1998.
- Chaplin, C. R. Torsional failure of a wire rope mooring line during installation in deep water. *Engineering Failure Analysis*, 6, 56-71, 1998.
- Chen, Y.; Davalos, J. F.; Ray, I. Kim, H. Accelerated ageing tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures. *Composite Structures*, 78, 101-111, 2007.
- Choqueuse, D. and Davies, P. *Ageing of Composites*, Woodhead Publishing, 1st Edition, Cambridge, 2008
- Correia, J. R.; Cabral-Fonseca, S.; Branco, F. A.; Ferreira, J. G.; Eusébio, M. I.; Rodrigues, M. P. Durability of pultruded glass-fiber-reinforced polyester profiles for structural applications. *Mechanics of Composite Materials*, 42, 1-13, 2005.
- Cosenza, E.; Manfredi, G.; Nanni, A. *Composites in Construction: A Reality*. Proceedings of an international workshop, *Composites in Construction: A Reality*, held in Capri, 2001.
- Curtis, P.T. In *Advanced Composites*, Elsevier Applied Science, Partridge, 1989.

- Davies, P.; Reaud, Y.; Dussud, L.; Woerther, P. Mechanical behavior of HMPE and aramid fibre ropes for deepsea handling operations. *Ocean Engineering*, 38, 2208-2214, 2011.
- De Paoli, M. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2º edição, editada por Andrade, J. C., Editora Artliber, São Paulo, 2008.
- Dewimille, B.; Bunsell, A. R. Accelerated ageing of a glass fibre-reinforced epoxy resin in water. *Composites*, 14, 35-49, 1983.
- Dieter, G. E. *Mechanical Metallurgy*, McGraw Hill, 1987.
- Eslami, S.; Honarbakhsh-Raouf, A.; Eslami, S. Effects of moisture absorption on degradation of e-glass fiber reinforced vinylester composite pipes and modelling of transient moisture diffusion using finite element analysis. *Corrosion Science*, 90 168-175, 2015.
- Fiamegkou, E.; Kollia, E.; Vavouliotis, A.; Kostopoulos, V. The effect of thermo-oxidative aging on carbon fiber reinforced cyanate ester composites. *Journal of Composite Materials*, 49, 3241-3250, 2014.
- Ghasemi-Kahrizsangia, A.; Neshatia, J.; Shariatpanahi H.; Akbarinezhad, E. Improving the UV degradation resistance of epoxy coatings using modified carbon black nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 85, 199-207, 2015.
- Girón, A. R. C. *Aplicação de metodologias de projeto integrado de sistemas de ancoragem e risers na exploração de petróleo Offshore*. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil - COPPE, Rio de Janeiro, 2009.
- Grammatikos, S. A.; Evernden, M.; Mitchels, J.; Zafari, B.; Mottram, J. T.; Papanicolau, G. C. On the response to hygrothermal aging of pultruded FRPs used in the civil engineering sector. *Materials and Design*, 96, 283-295, 2016.
- Gu, H. Dynamic mechanical analysis of the seawater treated glass/polyester composites. *Materials and Design*, 30, 2774-2777, 2009.
- Gu, Y.; Liu, H.; Li, M.; Li, Y.; Zhang, Z. Macro- and micro-interfacial properties of carbon fiber reinforced epoxy resin composite under hygrothermal treatments. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33, 369-379, 2014.

Hollaway, L. C. *Advanced Polymer Composites and Polymers in the Civil Infrastructure*, Elsevier Science LTD, Oxford, 2001.

Hollaway, L. C. The evolution of and the way forward for advanced polymer composites in the civil infrastructure. *Construction and Building Materials*, 17, 365-378, 2003.

Jackson, D.; Dixon, M.; Shepherd, B.; Kebabze, E.; Teles, R.; Rossi, R.; Gonçalves, R. C. The Development of a Carbon Fibre Mooring Line for Modu and Permanent Mooring in Deep and Ultra-Deepwater. *Offshore technology conference*, 2005.

Jackson, D.; Shepherd, B.; Kebabze, E.; Teles, R.; Rossi, R.; Gonçalves, R. C. CFRP mooring lines for modu applications. *Offshore technology conference*, 2004.

Jiang, X.; Kolstein, H.; Bijlaard, F.; Qiang, X. Effects of hygrothermal ageing on glass-fibre reinforced polymer laminates and adhesive of FRP composite bridge: moisture diffusion characteristics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 57, 49-58, 2014.

Jones, F. R. Durability of reinforced plastics in liquid environments. In G. Pritchard, *Reinforced Plastics Durability*, 70-110, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 1999.

Kafodya, I.; Xian, G.; Li, H. Durability study of pultruded CFRP plates immersed in water and seawater under sustained bending: Water uptake and effects on the mechanical properties. *Composites: Part B*, 70, 138-148, 2015.

Kar, N. K.; Hu, Y.; Barjasteh, E.; Nutt, S. R. Tension-tension fatigue of hybrid composite rods. *Composites: Part B*, 43, 2115-2124, 2012.

Karbhari, V. M. E-Glass/Vinylester composites in aqueous environments effects on short-beam shear strength. *Journal of Composites for Construction*, 8, 148-156, 2004.

Karbhari, V. M. *Use of Composite Materials in Civil Infrastructure in Japan*, WTEC Study, International Technology Research Institute, 1998

Karbhari, V. M.; Rivera, J.; Zhang, J. Low-temperature hygrothermal degradation of ambient cured E-glass/Vinyl-ester composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2255-2260, 2002.

Karbhari, V. M.; Xian, G. Hygrothermal effects on high VF pultruded unidirectional carbon/epoxy composites: Moisture uptake. *Composites Part B*, 40, 41-49, 2009.

- Kelen, T. Polymer degradation – New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983.
- Keller, T. Recent all-composite and hybrid fiber-reinforced polymer bridges and buildings. *Progress in Structural Engineering and Materials*, 3, 132-140, 2001.
- Keller, T.; Theodorou, N.; Vassilopoulos, A.; de Castro, J. Effect of natural weathering on durability of pultruded glass fiber-reinforced bridge and building structures. *Journal of Composites for Construction*, 20, 1-9, 2016.
- Kersting, D. F. Avaliação de Resinas Epóxi para Fabricação de Materiais Compósitos pelo Processo de Pultrusão - Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- Kim, H.; Park, Y.; You, Y.; Moon, C. Short-term durability test for GFRP rods under various environmental conditions. *Composite Structures*, 83, 37-47, 2008.
- King, L.; Toutanji, H.; Vuddandam, R. Load and resistance factor design of fiber reinforced polymer composite bridge deck. *Composites Part B: Engineering*, 43 673-680, 2012.
- Kumar, B. G.; Singh, R.P.; Nakamura, T. Degradation of Carbon Fiber-reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation. *Journal of Composite Materials*, 36, 2713-2733, 2002.
- Lacerda, K. A. Materiais Compósitos Baseados em Nanotubos de Carbono para o Setor Aeroespacial - Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – REDEMAT, Ouro Preto, 2010
- Lechkov, M.; Prandzheva; S. *Encyclopedia of Polymer Composites: Properties, Performance and Applications*, New York, 2011.
- Liao, K.; Schultheisz, C. R.; Hunston, D. L. Effects of environmental aging on the properties of pultruded GFRP. *Composites: Part B*, 30, 485-493, 1999.
- Lu, Z.; Xian, G.; Li, H. Effects of thermal aging on the water uptake behavior of pultruded BFRP plates. *Polymer Degradation and Stability*, 110, 216-224, 2014.
- Martin, R. *Ageing of composites*. Woodhead Publishing, 2008.
- Maxwell, A. S.; Broughton, W. R.; Dean, G.; Sims, G. D. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials, NPL Report DEPC MPR 016, 2005.

- Micelli, F.; Nanni, A. Durability of FRP rods for concrete structures. *Construction and Building Materials*, 18, 491-503, 2004.
- Motoya, H.; Ohta, T.; Ohn, T.; Moriya, K. Dynamic Tensile Properties of CFRP Cables subjected to High-speed Loads. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*, 62, 113-127, 2002.
- Mufti, A.; Banthia, N.; Benmokrane, B.; Boulfiza, M.; Newhook, J. Durability of GFRP composite rods results from preliminary field tests don't match data from accelerated lab test, *Concrete International*, 29, 37-42, 2007.
- Murthy, H. N. N.; Sreejith, M., Krishna, M.; Sharma, S. C.; Sheshadri, T. S. Seawater Durability of Epoxy/Vinyl Ester Reinforced with Glass/Carbon Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 64, 1503-151, 2009.
- Nanni, A.; Bakis, C. E.; O'Neilt, E. F. Dixon T. O. Short-term sustained loading of FRP tendon anchor system. *Construction and Building Materials*, 10, 255-266, 1996.
- Nanni, A.; Henneke, M. J.; Okamoto, T. Tensile properties of hybrid rods for concrete reinforcement. *Construction and Building Materials*, 8, 27-34, 1994.
- Noisternig, J. F. Carbon Fibre Composites as stay cables for bridges. *Applied Composite Materials*, 7, 139-150, 2000.
- Odru, P.; Geffroy, R. L. France: Carbon fiber tethers key for ultra-deepwater production, *Offshore magazine*, 62, 141, 2002.
- Olivier, C. N. Análise de falha da camada polimérica externa de cabos umbilicais - Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia- PUC-SP, São Paulo, 2007.
- Ranby, B.; Rabek, J. F. Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers: Principles and applications. First ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.
- Sarikaya, I.; Güler, A. U. Effects of different surface treatments on the color stability of various dental porcelains, *Journal of Dental Sciences*, 6, 65-71, 2011.
- Sawpan, M. A.; Mamun, A. A.; Holdsworth, P. G. Long term durability of pultruded polymer composite rebar in concrete environment. *Materials and Design*, 57, 616-624, 2014.

- Sawpan, M. A.; Mamun, A. A.; Holdsworth, P. G. Long term durability of pultruded polymer composite rebar in concrete environment. *Materials and Design*, 57, 616-624, 2014.
- Schaff, J. R. Fatigue and Life Prediction. *ASM Handbook, Composites* (ASM International), 21, 252-258, Ohio, 2001.
- Schmidt, J. W.; Bennitz, A.; Täljsten, B.; Goltermann, P.; Pedersen, H. Mechanical anchorage of FRP tendons – A literature review, *Construction and Building Materials*, 32, 110-121, 2012.
- Shen, C. H.; Springer, G. S. Moisture Absorption and desorption of composites Materials. *Journal of Composite Materials*, 10, 2-20, 1976.
- Silva, G. P. Danos por fadiga em material compósito pultrudado de fibras de vidro e matriz polimérica. Dissertação de mestrado, Ouro Preto, 2000.
- Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts* second edition, John Wiley & Sons, 3rd Edition, 1994.
- Sparks, C.; Zivanovic, I.; Luyckx, J.; Hudson, W. Carbon fiber composite tendons for deepwater tension leg platforms. In *Offshore Technology Conference*, Houston, OTC 15164,1-5, 2003.
- Sun, Z. Y.; Yang, Y.; Qin, W. H.; Ren, S. T.; Wu, G. Experimental study on flexural behavior of concrete beams reinforced by steel-fiber reinforced polymer composite bars. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31, 1737-1745, 2012.
- Tsai, Y. I.; Bosze, E. J.; Barjasteh, E.; Nutt, S. R. Influence of hygrothermal environment on thermal and mechanical properties of carbon fiber/fiberglass hybrid composites. *Composites Science and Technology*, 69, 432-437, 2009.
- Van de Velde, K.; Kiekens, P. Effects of Chemical Environments on Pultruded E-Glass Reinforced Polyesters, *Journal of Composites Technology & Research*, 23, 92-100, 2001.
- Vassilopoulos, A. P.; Keller, T. *Fatigue of Fiber-reinforced Composites*, Engineering Materials and Processes Series, Londres, 2011.

Wang, J.; GangaRao, H.; Liang, R.; Liu, W. Durability and prediction models of fiber-reinforced polymer composites under various environmental conditions: a critical review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 35, 179-211, 2016.

Wang, X.; Wu, G.; Wu, Z.; Dong, Z.; Xie, Q. Evaluation of prestressed basalt fiber and hybrid fiber reinforced polymer tendons under marine environment. *Materials and Design*, 64, 721-728, 2014.

Weitsman, Y. J.; Elahi, M. Effects of fluids on the deformation, strength and durability of polymeric composites - an overview. *Mech Time-Depend Mater*, 4, 107-126, 2000.

Weitsman, Y.J. *Fatigue of Composite Materials*, 385-429, Elsevier, New York, 1991.

Whitworth, H. A.; Llorente, S. G.; Croman, R. B. Analysis of Fatigue Performance of Notched and Unnotched Graphite Thermoplastic Composite Laminates. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 10, 435-452, 1997.

Woo, R. S. C.; Chen, Y.; Zhu, H.; Li, J.; Kim, J.; Leung, C. K. Y. Environmental degradation of epoxy–organoclay nanocomposites due to UV exposure. Part I: Photodegradation, *Composites Science and Technology*, 67, 3448-3456, 2007.

Xian, G.; Li, H.; Su, X. Effects of immersion and sustained bending on water absorption and thermomechanical properties of ultraviolet cured glass fiber-reinforced acrylate polymer composites. *Journal of Composite Materials*, 18, 2275-2285, 2012.

Yu, Y.; Yang, X.; Wang, L.; Liu, H. Hygrothermal aging on pultruded carbon fiber/vinylester resin composite for sucker rod application. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25, 149-160, 2006.

Zafar, A.; Bertocco, F.; Schjødt-Thomsen, J.; Rauhe, J.C. Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites, *Composites Science and Technology*, 72, 656-666, 2012.

Zainuddin, S.; Hosur, M. V.; Barua, R.; Kumar, A.; Jeelani, S. Effects of ultraviolet radiation and condensation on static and dynamic compression behavior of neat and nanoclay infused epoxy/glass composites. *Journal of Composite Materials*, 45, 1901-1918, 2011.

Zhao, Q.; Jia, Z.; Li, X.; Ye, Z. Surface degradation of unsaturated polyester resin in Xe artificial weathering environment. *Materials and Design*, 31, 4457-4460, 2010.

Site: Composites Manufacturing Magazine -
<http://compositesmanufacturingmagazine.com/> (Acessado em Janeiro, 2017).

Site: Diário do pré-sal - <http://www.diariodopresal.wordpress.com> (Acessado em Janeiro, 2017).

Site: Eberty College of Science -
https://online.science.psu.edu/biol011_sandbox_7239/node/7367 (Acessado em Janeiro, 2017).

Site: <http://diariodopresal.wordpress.com>

Site: <http://www.offshore-technology.com/projects/glider/glider1.html>

Site: Petro gas news - <https://petrogasnews.wordpress.com/2011/03/06/tipos-de-plataformas-de-petroleo> (Acessado em Janeiro, 2017).

Site: Q-lab site - <https://www.q-lab.com/documents/public/e9cd0ed7-86fa-4e1f-bed5-af90d81e53e3.pdf?ReturnUrl=/resources/technical-bulletins.aspx> (Acessado em Janeiro, 2017).

Site: Sea soft - <http://www.seasoft.org/Offerings/TLPsim.html> (Acessado em Janeiro, 2017).

Site: Wirelock resin manual - www.strider-resource.com/documents/Wirelock-manual-2010.pdf (Acessado em Janeiro, 2017).