



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



Determinação da Difusividade Térmica de Materiais Compósitos Poliméricos

Diego Wohlers da Fonseca Almeida

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Profa. Verônica Maria de Araújo Calado, D. Sc.

Prof. Frederico Tavares, D. Sc.

Outubro de 2006

DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Diego Wohlers da Fonseca Almeida

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Engenharia de Petróleo

Aprovado por:

Arlindo Rocha, Ph D. – DEQ/UFF

José Roberto Moraes d'Almeida, D. Sc. – PUC-Rio

Eduardo Mach de Queiroz, D. Sc. – EQ/UFRJ

Orientado por:

Verônica M. de A. Calado, D.Sc.- EQ/UFRJ

Frederico W. Tavares, D.Sc.- EQ/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Outubro de 2006

Almeida, Diego Wohlers da Fonseca.

Determinação da difusividade térmica de materiais compósitos poliméricos / Diego Wohlers da Fonseca Almeida. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2006.

ix, 53p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2006. Orientador: Verônica Maria de Araújo Calado

1. Difusividade Térmica. 2. Compósitos. 3. resina epóxi. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Verônica Maria de Araújo Calado I. D. Sc.

Dedico esse trabalho a todos os meus familiares, a minha namorada
e em especial a minha Avó Diamantina Wohlers
que por motivos divinos não está mais entre nós.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que me deram o privilégio da vida.

A minha avó Geralda pela educação e pelas oportunidades que ela me ofereceu. Essa vitória, com certeza, tem muito dela.

A minha namorada pela paciência e por estar ao meu lado desde o início desta jornada.

Aos amigos que conquistei na faculdade, pois com eles passei a maior parte desses anos.

À toda a equipe do LABTeR pela ajuda nas horas mais difíceis.

A minha orientadora, Verônica Calado, pela ajuda durante este período.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT e por meio do projeto intitulado *Modelagem e Otimização do Processo de Enrolamento Filamentar*, número 2233/04, pelo qual foi possível a compra do equipamento de determinação de difusividade térmica usado neste trabalho.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Engenharia de Petróleo.

DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Diego Wohlers da Fonseca Almeida
Outubro, 2006

Orientadores: Prof^a. Verônica Maria de Araújo Calado, D. Sc.
Prof^o. Frederico W. Tavares

Esse projeto foi desenvolvido no Laboratório de Termoanálises e de Reologia da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O objetivo principal do projeto foi a determinação da difusividade térmica de materiais compósitos poliméricos. Os materiais compósitos usados aqui foram constituídos de resina epoxídica/microesferas ocas de vidro. A proposta para esse tema surge em um momento em que a indústria de petróleo vem em busca de materiais alternativos para a substituição dos *risers* metálicos. Essa substituição tem por finalidade proporcionar um maior isolamento térmico de modo a garantir que a temperatura do óleo não seja afetada pelas baixas temperaturas do fundo do mar. Outro ponto seria uma melhoria em termos de resistência à corrosão, maior leveza, facilidade de manutenção, dentre outras. O equipamento utilizado para a determinação da difusividade térmica foi o NanoFlash LFA 447 da Netzsch, que tem como princípio uma lâmpada de xenônio que emite um flash na superfície da amostra, gerando assim um gradiente de temperatura entre as superfícies. O aumento da temperatura da face oposta da amostra é então registrado por um detector de infravermelho gerando um sinal que é então transmitido para um software de computador que calcula a difusividade térmica. As amostras utilizadas para fazer as análises tinham um formato quadrangular de 12,7mm×12,7mm×0,5mm que foram preparadas em um molde de silicone com essas dimensões. Os resultados mostraram que as microesferas ocas de vidro reduziram os valores de difusividade térmica em relação à resina pura. Porém, nem todos os sistemas apresentaram o comportamento esperado, que era a redução do valor da difusividade térmica à medida que a fração volumétrica de microesferas oca de vidro fosse aumentada. Para os sistemas pós-curados, a difusividade térmica diminuiu surpreendentemente. Explicações serão buscadas em trabalhos futuros.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemistry Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Petroleum Engineer.

DETERMINATION OF THE THERMAL DIFFUSIVITY OF COMPOSITE POLYMERIC MATERIAL

Diego Wohlers da Fonseca Almeida
October, 2006

Supervisor: Prof^a. Veronica M. Araújo Calado, D. Sc.
Prof^o. Frederico W. Tavares

This work was developed in the Laboratory of Thermal Analysis and Rheology of Escola de Química/UFRJ. The principal objective of this project was the determination of the composite material thermal diffusivity. The composite materials consisted of pure epoxy resins and hollow glass microspheres of three different types. The proposal for this subject appears in the moment that the petroleum industry is looking for alternative materials for substituting metallic risers. This substitution has for purpose to provide a bigger thermal isolation order to guarantee that the temperature of the oil is not affected by the low temperatures of the deep on the sea. Another point would be an improvement of the corrosion resistance, reducing the weight and maintenance and so on. The piece of equipment used for the thermal diffusivity determination was NanoFlash LFA447 that works with xenon light. It emits a flash on the surface of the sample generating a temperature gradient between the surfaces. The temperature increase of the other face is registered by an infrared detector and transmitted to a computer software that then registers the thermal diffusivity. The samples have dimensions of 12,7mm×12,7mm×0,5mm. They were prepared in a silicone mold with these dimensions. The results showed that the hollow glass microspheres reduced the thermal diffusivity values when compared with the pure resin. But not all the samples presented the behavior that was expected: the reduction of the thermal diffusivity when the hollow glass microspheres volumetric fraction was increased. For post-cured systems, the thermal diffusivity decreased surprisingly. Explanations will be given in future work.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Panorama Geral	1
1.2 Compósitos Poliméricos e a Indústria	2
1.3 Algumas Propriedades dos Compósitos	3
1.4 Relevância do Tema.....	4
1.6 Objetivo do Projeto.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 Métodos diretos e Métodos indiretos.....	8
2.2 Método do Pulso de Energia – Teoria do Método.....	8
2.3 Método do Fio Quente – Teoria do Método.....	11
2.4 Comparação entre os Métodos.....	13
2.5 Resinas Epoxídicas	14
2.6 Modelos Existentes para a Condutividade Térmica de Compósitos.....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.2 Preparo das Amostras	18
3.3 Condições de Pós-cura	19
3.4 Preparação dos Corpos de Prova.....	19
3.5 Cinética de Cura das Resinas	20
3.6 Sistemas utilizados	21
3.7 Metodologia Utilizada	22
3.8 Procedimento Experimental	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	40
6. BIBLIOGRAFIA.....	42

Índice de Figuras

Figura 1 – Curva da difusividade térmica proposta por Parker et al.....	10
Figura 2 – Comparação entre os métodosl.....	104
Figura 3 – Grupo epóxi.	14
Figura 4 – Diglicidil éter de bisfenol A.	17
Figura 5 – Nano Flash LFA 477.	23
Figura 6 – Princípio de funcionamento do equipamento.	23
Figura 7 - Corte lateral do equipamento.	24
Figura 8 - Sinal detectado pelo infravermelho versus o tempo.....	24
Figura 9 – Curva do registro do infravermelho versus o tempo.	25
Figura 10 – Janela principal do software.	26
Figura 11 – Difusividade térmica × massa específica – puro curado a 60°C e a 90°C.	29
Figura 12 – Difusividade térmica × massa específica – Compósito com microesfera K15 curado a 60° e a 90°C, com frações volumétrica de 0%, 10%, 30% e 50%.....	29
Figura 13 – Difusividade térmica × massa específica – Compósito com microesfera S22 curado a 60° e a 90°C, com frações volumétrica de 0%, 10%, 30% e 50%.	30
Figura 14 – Difusividade térmica × massa específica – Compósito com microesfera K46 curado a 60° e a 90°C, com frações volumétrica de 0%, 10%, 30% e 50%.....	31
Figura 15 - Gráfico das médias para os sistemas analisados.	32
Figura 16 – Difusividade térmica × massa específica – Resina pura curada a 60°C, a 90°C e pós-curada.	34
Figura 17 - Difusividade térmica × massa específica– compósito pós-curado, com microesfera K15, com frações volumétrica de 0%, 10%, 30%.	35
Figura 18 – Calor específico da microesfera oca de vidro K15.....	36

Figura 19 – Calor específico – compósito pós-curado, com microesfera K15, com frações volumétricas de 10% e 30%.....	37
Figura 20 – Condutividade térmica – compósito pós-curado com microesfera K15, com frações volumétricas de 10% e 30%.....	37
Figura 21 – Calor específico e condutividade térmica– Compósito pós-curado com microesfera K15, com fração volumétrica de 10%.....	38
Figura 22 – Calor específico e condutividade térmica– compósito pós-curado com microesfera K15, com fração volumétrica de 30%.....	39

1. Introdução

1.1 Panorama Geral

Atualmente, a indústria petroquímica nacional apresenta uma enorme demanda por tubulações de compósitos, que são materiais leves, com alta resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas. Na exploração de petróleo em águas ultraprofundas, existe uma necessidade de se trocar os *risers* metálicos por materiais compósitos, feitos com uma matriz polimérica e fibras de carbono. Esses *risers* são fabricados pelo processo de enrolamento filamentar.

A aplicação de materiais compósitos (plásticos reforçados por fibras ou particulados) tem crescido sobremaneira nos últimos anos. No mundo, houve um crescimento de aproximadamente 47% de 2001 a 2005. No Brasil, esse número ainda é modesto, mas a tendência é crescer bastante. Existem cerca de 2.300 empresas instaladas no Brasil, em que os principais mercados atendidos estão nos segmentos da construção civil, do transporte, do saneamento básico, das indústrias químicas e petroquímicas, do papel e da celulose, do açúcar e do álcool, do eletroeletrônico, da aeronáutica e do esporte/lazer. O maior consumo fica por conta da construção civil, com 26% do volume de compósitos produzidos; em seguida, vem o transporte, com 18%, e a indústria química, com 17%. As novas plataformas da Petrobrás empregam cerca de 30% de materiais compósitos (pisos de plataforma, guarda-corpo, tubulações de águas servidas). O segmento de saneamento básico pode crescer e chegar a consumir 10% de materiais compósitos. O ramo de transporte público também deve seguir a mesma tendência (www.asplar.org.br). No setor de transporte aéreo, a Boeing anunciou que seus aviões terão mais de 80% de materiais compósitos (Jornal O Globo).

O Brasil ainda importa bastante compósitos poliméricos, mas essa tendência tende a mudar à medida que a pesquisa nessa área cresce em âmbito nacional. Os institutos de pesquisa e as universidades contam com o apoio forte da Petrobrás e dos órgãos federais de fomento que estão lançando sempre editais nesse tema, reconhecendo a sua crescente importância.

1.2 Compósitos Poliméricos e a Indústria

Segundo a norma ASTM D3878-04a, compósito é uma substância constituída de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que se combinam para formar um material de engenharia útil com certas propriedades que não se encontram nos materiais isoladamente. A denominação desses materiais é diversificada, podendo ser tratados na literatura como: compostos, conjugados ou compósitos.

Os compósitos podem surgir de combinações entre metais, cerâmica e polímeros. As possíveis combinações são condicionadas às condições de processamento e às prováveis incompatibilidades entre os componentes. Compósitos para aplicações estruturais geralmente utilizam fibras, sintéticas ou naturais, como agente de reforço.

A fase polimérica é geralmente composta por uma resina termorrígida do tipo poliéster insaturada (ortoftálica, tereftálica, isoftálica), dissolvida em solvente reativo, como estireno, ou ainda uma resina éster vinílica ou epóxi. Resinas especiais como as fenólicas, de poliuretano e de silicone são utilizadas em aplicações especiais.

O objetivo principal em se produzir compósitos é combinar diferentes materiais para produzir um único material com propriedades superiores às dos componentes unitários. Dessa forma, compósitos com finalidades ópticas, estruturais, elétricas, eletrônicas, químicas e outras são facilmente encontrados em modernos dispositivos e sistemas.

Durante os últimos 20 anos, um substancial desenvolvimento de compósitos para aplicações estruturais foi observado. A principal motivação dessa grande evolução foi a possibilidade de se produzir compósitos com altas propriedades mecânicas e baixas massas específicas que potencialmente poderiam substituir materiais usualmente utilizados, como o aço e a madeira. A combinação de polímeros de alto desempenho com fibras cerâmicas ou poliméricas de alto módulo elástico e resistência mecânica permitiu a produção de novos compósitos com um grupo de propriedades específicas (por unidade de peso) superiores ao aço, alumínio e outros. Esses compósitos apresentam em geral altas razões módulo/peso e resistência/peso, superiores às de materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos.

O Brasil tem várias empresas que utilizam e fabricam compósitos. Algumas delas importam tecnologia, tendo que adaptá-la às matérias-primas nacionais, enquanto

outras vêm desenvolvendo seus próprios processos para a produção de compósitos. Existe, entretanto, uma necessidade de melhoria do processo produtivo e da caracterização dos produtos obtidos, com o objetivo de se ter um compósito de alta qualidade, com propriedades uniformes; isto é, uma peça sem defeitos, como vazios e trincas. Assim, é fundamental modelar e otimizar esses processos de fabricação. Essa modelagem envolve o conhecimento de propriedades físicas dos materiais usados. Dentre essas propriedades, tem-se a condutividade térmica.

1.3 Algumas Propriedades dos Compósitos

A seguir, têm-se algumas propriedades de compósitos:

➤ **Leveza e facilidade de transporte**

Devido ao baixo peso específico dos seus componentes (resinas e das fibras de reforço) em relação a metais e a outras propriedades, os compósitos são amplamente utilizados nos setores de aeronáutica, naval, automobilísticos e outros.

➤ **Resistência Química**

Os compósitos apresentam excepcional inércia química, o que permite sua utilização em uma ampla gama de ambientes agressivos quimicamente. Além disso, aditivos especiais e resinas específicas estão à disposição dos técnicos para solucionar aplicações que requeiram propriedades além das usuais.

➤ **Resistência às Intempéries**

Umidade, vento, sol, oscilações térmicas têm baixa ação prejudicial sobre os compósitos. Quando características não usuais são requeridas, aditivos como protetores de UV, resinas especiais são amplamente utilizáveis.

➤ **Flexibilidade Arquitetônica**

Os compósitos têm uma grande vantagem sobre outros materiais estruturais, pois moldes com formas complexas são facilmente adaptáveis aos processos em utilização, como por exemplo curvas, formas diferenciadas, detalhes arquitetônicos.

➤ Durabilidade

O compósito, devido à sua composição e ao processo formado durante sua moldagem, apresenta como característica uma alta durabilidade.

➤ Fácil Manutenção

Os compósitos, além de sua longevidade tradicional, apresentam fáceis e simples técnicas de reparo e manutenção.

➤ Resistência Mecânica

Devido às suas características e à variedade de combinações que podem ser realizadas entre as resinas e os materiais de reforço, os compósitos apresentam uma excelente resistência mecânica que possibilita a sua utilização em aplicações no setor aeronáutico, naval, petroquímico, automobilístico e outras.

1.4 Relevância do Tema

A indústria nacional de compósitos fabricados pelo processo de enrolamento filamentar vem crescendo continuamente nos últimos anos. Tubulações para transporte de água, produtos petroquímicos, vasos de pressão, eixos de direção para alguns carros, caixas d'água, tanques para águas limpa e residual em aviões e outros produtos são fabricados mundialmente por esse processo.

Dependendo da aplicação desse tipo de material, existe a necessidade de ser ter materiais com baixa condutividade térmica. Microesferas ocas de vidro, por exemplo, têm uma condutividade térmica na faixa de 0,055 a 0,2 W/(mK) e massa específica na faixa de 0,125 a 0,46 g/cm³. Logo, sua adição em resinas termorrígidas produz compósitos mais leves e com condutividade térmica muito baixa.

Atualmente, essas microesferas ocas de vidro vêm sendo usadas em materiais flutuadores em plataformas de petróleo.

No cenário da indústria do petróleo, podemos destacar os novos campos de petróleo denominados de lâminas d'água ultras-profundas. Sabendo-se que as tubulações são expostas a temperaturas baixas, é necessário que se utilize materiais

isolantes térmicos, de forma a garantir que a temperatura do óleo dentro das tubulações se mantenha elevada o suficiente para evitar o aumento de viscosidade, o que acarretaria no entupimento da tubulação.

O desenvolvimento deste projeto se mostra necessário e importante no Brasil, tendo em vista o aumento da demanda de dutos de materiais compósitos. Para a modelagem do processo de fabricação desses dutos, necessitam-se conhecer as propriedades térmicas dos compósitos, como pode ser mostrado na equação da energia (Equação 1):

$$c \left[\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u T) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v T) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w T) \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{11} \frac{\partial T}{\partial x} + k_{12} \frac{\partial T}{\partial y} + k_{13} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_{21} \frac{\partial T}{\partial x} + k_{22} \frac{\partial T}{\partial y} + k_{23} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{31} \frac{\partial T}{\partial x} + k_{32} \frac{\partial T}{\partial y} + k_{33} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + g_c + g_r \quad (1)$$

em que c é o calor específico, k é a condutividade térmica, ρ é a massa específica, g_c é um termo de geração de energia, energia essa proveniente da cura da resina e g_r é o calor vindo da radiação da fonte de calor. O termos u , v e w são componentes de velocidade.

1.5 Propriedades Termofísicas

As propriedade termofísicas, condutividade térmica, difusividade térmica e o calor específico são observadas quando calor é adicionado ou removido de um material. A expressão que relaciona essas propriedades é dada pela Equação (2), em que k é a condutividade térmica ($W/(m \cdot K)$); α é a difusividade térmica (m^2/s); ρ é a massa específica (kg/m^3) e c_p é o calor específico ($J/(kg \cdot K)$).

$$k = \alpha \rho c_p \quad (2)$$

A condutividade térmica assume uma responsabilidade sobre o desempenho do material. Valores baixos de condutividade térmica são desejados quando a intenção é minimizar a perda de calor, como por exemplo materiais isolantes térmicos. Por outro lado, quando se desejar uma alta transferência de calor, materiais com condutividades térmicas altas são necessários.

A difusividade térmica mede a capacidade de propagação de calor através de um material. Essa propriedade é extremamente importante em problemas não-estacionários de transferência de calor. Um exemplo é o processo de extrusão.

As propriedades termofísicas de um compósito podem ser determinadas a partir das propriedades da fibra e da resina, através da regra de mistura, a saber:

- ◆ Massa específica: $\rho_c = \rho_r \phi_r + \rho_f \phi_f$ (3)

- ◆ Capacidade calorífica por volume: $(\rho C_p)_c = (\rho C_p)_r \phi_r + (\rho C_p)_f \phi_f$ (4)

- ◆ Condutividade térmica, direção paralela à fibra: $k_{\parallel} = k_r \phi_r + k_f \phi_f$ (5)

- ◆ Condutividade térmica, direção perpendicular à fibra: $k_{\perp} = \frac{k_r k_f}{k_r \phi_r + k_f \phi_f}$ (6)

em que os índices c, r, e f correspondem ao compósito, à resina e ao elemento de reforço, respectivamente. A variável ϕ corresponde à fração volumétrica do elemento de reforço e os índices \parallel e \perp correspondem à direção paralela e perpendicular, respectivamente, às fibras, no caso de compósitos com esse elemento de reforço. Para compósitos cujo elemento de reforço são partículas, essa definição de direção perde o sentido.

Para dutos cilíndricos, a Equação (7), que expressa o tensor condutividade térmica do conjunto helicoidal de fibras no sistema de coordenadas cilíndricas, é dada em função das condutividades térmicas paralela e normal ao conjunto, valores esses determinados pelas Equações (5) e (6).

$$K = \begin{bmatrix} k_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & k_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & k_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (7)$$

1.6 Objetivo do Projeto

O objetivo deste projeto de pesquisa é determinar a difusividade térmica de compósitos poliméricos. Os materiais compósitos estudados aqui consistem de resina epoxídica e microesferas ocas de vidro de três tipos. Como não existem na literatura dados de condutividade térmica para esse sistema particular, os valores obtidos aqui

serão confrontados com a ordem de grandeza de valores da literatura para a condutividade térmica de sistemas similares.

Dependendo dos valores encontrados de difusividade térmica, será sugerida uma empregabilidade para o material em questão.

2. Revisão Bibliográfica

Hoje em dia, diferentes técnicas para determinação da difusividade térmica e da condutividade térmica podem ser encontradas na literatura, e elas podem ser divididas em duas grandes classes: métodos diretos e indiretos.

2.1 Métodos diretos e Métodos indiretos

Métodos diretos são aqueles em que a propriedade é calculada diretamente a partir dos resultados experimentais. Os métodos indiretos são aqueles onde a propriedade é obtida a partir da propriedade determinada pelos resultados experimentais.

O método do pulso de energia é um método direto para determinar a difusividade térmica, enquanto que para a condutividade térmica, esse método é indireto. Nesse caso, a condutividade térmica é derivada da difusividade térmica com o conhecimento do calor específico e da massa específica do material.

Outro método direto muito encontrado na literatura é o método do fio quente, muito utilizado para o cálculo de condutividade térmica de materiais cerâmicos e metálicos.

2.2 Método do Pulso de Energia – Teoria do Método

Esse método foi proposto por Parker et al. (1961), onde um pulso uniforme de calor de curta duração é incidido na parte frontal da amostra e o transiente de temperatura da face oposta é registrado. Esse método segue a norma ASTM E1461-01.

Se a distribuição de temperatura inicial dentro de um sólido termicamente isolado de espessura L uniforme é $T(x,0)$, a distribuição de temperatura em cada instante t é dada pela Equação (8), onde α é a difusividade térmica. Se um pulso de energia radiante Q por unidade de área é instantâneo e uniformemente absorvido em um pequeno comprimento g da superfície frontal $x=0$ do sólido termicamente isolado e uniforme de espessura L , a distribuição de temperaturas para esse instante é dada pelas Equações (9) e (10).

$$T(x,0) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x,0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \cos \frac{n\pi x}{L} \int_0^L T(x,0) \cos \frac{n\pi x}{L} dx \quad (8)$$

$$T(x,0) = \frac{Q}{\rho C_p g}, \text{ para } 0 < x < g \quad (9)$$

$$T(x,0) = 0, \text{ para } g < x < L \quad (10)$$

Substituindo-se as condições iniciais na Equação (8) e integrando-se, obtém-se a Equação (11), em que ρ é a massa específica e C_p é o calor específico.

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{L} \frac{\sin\left(\frac{n\pi g}{L}\right)}{\left(\frac{n\pi g}{L}\right)} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right) \right] \quad (11)$$

Para essa aplicação, vários termos serão necessários e sendo g um número muito pequeno para material opaco, pode-se aproximar $\sin(n\pi g/L)$ para $n\pi g/L$. Para a superfície posterior, em que $x=L$, a distribuição de temperatura pode ser expressa pela Equação (12).

$$T(L,t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right) \right] \quad (12)$$

Dois parâmetros adimensionais, V e w , podem ser definidos e são expressos pelas Equações (13) e (14), em que T_M representa a temperatura máxima na superfície oposta:

$$V(L,t) = T(L,t) / T_M \quad (13)$$

$$w = \pi^2 \alpha t / L^2 \quad (14)$$

Combinando-se as Equações (12), (13) e (14), chega-se à Equação (15).

$$V = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 w) \quad (15)$$

A Equação (15) foi plotada e é mostrada na Figura 1. Parker et al. sugeriram duas maneiras diferentes para se determinar a difusividade térmica pela Equação (15) e Figura 1. Os autores não dizem quantos termos da série foram usados para gerar o gráfico da Figura 1.

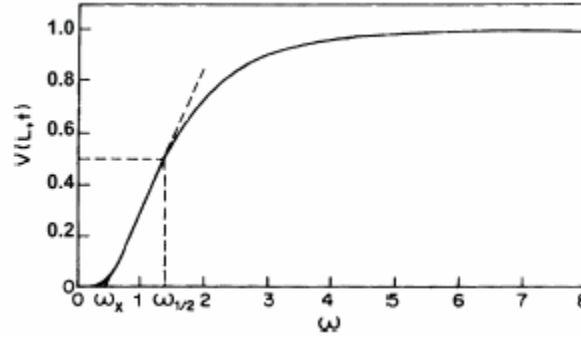


Figura 1 – Curva da difusividade térmica proposta por Parker et al.

Quando V é igual a 0,5, w é igual a 1,38 obtendo assim a Equação (16) que é a primeira equação para determinar a difusividade térmica, onde $t_{1/2}$ é o tempo necessário para a superfície oposta atingir metade da máxima temperatura registrada.

$$\alpha = \left(\frac{1,38L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \right) \quad (16)$$

Uma outra relação pode ser obtida quando o prolongamento da porção linear da curva da Figura 1 intercepta o eixo w , sendo w_x igual a 0,48. A difusividade térmica pode ser calculada pela Equação (17), sendo t_x o tempo que corresponde para à interseção entre a extrapolação da curva e o eixo w .

$$\alpha = \left(\frac{0,48L^2}{\pi^2 t_x} \right) \quad (17)$$

Pelos resultados obtidos para se calcular a difusividade térmica, observa-se que não é necessário conhecer a quantidade de energia absorvida pela superfície frontal para se obter o valor da difusividade térmica. O produto da massa específica e do calor específico do material é dado pela Equação (18), podendo assim se obter a condutividade térmica pela Equação (19).

$$\rho C_p = \frac{Q}{LT_M} \quad (18)$$

$$K = \alpha \rho C_p \quad (19)$$

2.3 Método do Fio Quente – Teoria do Método

Esse método foi descrito por Schieirmacher em 1888 (Santos et al., 2002); é um método absoluto, direto e não estacionário. Hoje em dia o método do fio quente é considerado como uma técnica precisa na determinação da condutividade térmica de materiais cerâmicos. Esse método segue a norma ASTM C1113-99.

Nessa técnica, o gradiente de temperatura através da amostra é muito baixo, o que é sem dúvida uma virtude desse método, uma vez que um método ideal de medida de condutividade térmica é aquele capaz de medir essa propriedade segundo um gradiente zero através da amostra. Entretanto, esse método tem duas limitações que são: o uso de materiais condutores elétricos e materiais de alta condutividade. No primeiro caso, a solução seria obtida isolando-se eletricamente o fio e as amostras. Já para o caso de materiais de alta condutividade térmica, o tempo de registro do transiente térmico torna-se bastante pequeno, comprometendo assim a confiabilidade dos resultados. Uma maneira de viabilizar esse problema é usar amostras maiores, o que por outro lado inviabiliza o processo da medida.

A temperatura T , no instante t e no ponto (x,y,z) , em um sólido infinito, devido a uma quantidade de calor q que é instantaneamente gerada no tempo $t=0$ no ponto (x',y',z') , é dada pela Equação (20).

$$T = \frac{q}{8\rho c(\pi\alpha t)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4\alpha t}\right\} \quad (20)$$

Para uma fonte linear instantânea de calor, se uma quantidade de calor $q'dz$ é instantaneamente gerada no instante $t=0$, em todos os pontos sobre uma linha infinita paralela ao eixo z , e passando pelo ponto (x',y') , a temperatura no ponto (x,y) no instante t é obtida substituindo-se q na Equação (19) por $q'dz$ e integrando em z :

$$T = \frac{q'}{4\pi kt} \exp\left\{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{4\alpha t}\right\} \quad (21)$$

sendo q' a quantidade de calor gerado por unidade de comprimento da fonte. Se uma fonte gera calor a partir do instante $t=0$, a uma taxa $q'(t)$ por unidade de tempo e por unidade de comprimento de uma linha paralela ao eixo z passando pelo ponto (x',y') , a temperatura no ponto (x,y) no instante t é obtida substituindo-se q' na Equação (21) por $q'(t)dt$ e integrando para t :

$$T = \frac{q'}{4\pi k} \int_{r^2/4\alpha t}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du = \frac{q'}{4\pi k} \left[-Ei\left(-\frac{r^2}{4\alpha t}\right) \right] \quad (22)$$

em que $r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2$ e q' é a quantidade de calor gerada por unidade de comprimento da fonte. A função $-Ei(-x)$, chamada função exponencial integral, é definida por:

$$-Ei(-x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (23)$$

e pode ser aproximada pela seguinte série de potências:

$$-Ei(-x) = Ei(x) = -\gamma - \ln x - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n x^n}{nn!} \quad (24)$$

Na técnica do fio quente em paralelo, a condutividade térmica é calculada pela Equação (22), a qual é reescrita para k :

$$k = \frac{-q'}{4\pi T} Ei\left(\frac{-\rho c r^2}{4kt}\right) \quad (25)$$

sendo k a condutividade térmica, q' a massa específica linear de potência, T o excesso de temperatura em relação à temperatura inicial de referência, ρ a massa específica do material, c o calor específico, r a distância radial a partir do fio quente, t o tempo, contado a partir do início da liberação de calor, e $-Ei$ a função exponencial integral.

Quando a temperatura é medida na superfície do fio quente, a equação final para cálculo da condutividade térmica é obtida a partir das Equações (22) e (24), fazendo a seguinte aproximação: se $r^2/4\alpha t$ é muito pequeno, a função $-Ei(-x)$ pode ser aproximada apenas pelos termos $-\gamma - \ln(x)$. Assim sendo, a temperatura próxima ao fio quente é dada por:

$$T = \frac{q'}{4\pi k} \left(\ln \frac{4\alpha t}{r^2} - \gamma \right) \quad (26)$$

Então a condutividade térmica para o método do fio quente de superfície pode ser calculada pelo coeficiente angular da reta da temperatura versus tempo, em que $q' = RI^2$ é massa específica linear de potência, R a resistência do fio quente e I a corrente elétrica (A).

$$k = \frac{-q'}{4\pi T} \quad (27)$$

2.4 Comparação entre os Métodos

Comparando os dois métodos apresentados anteriormente, podemos identificar algumas vantagens e desvantagens de um em relação ao outro.

Uma das vantagens do método do pulso de energia em relação ao método do fio quente é que a difusividade térmica é calculada diretamente, sendo a condutividade térmica calculada da Equação (1), conhecendo-se o calor específico e a massa específica do material. O cálculo da condutividade térmica a partir da difusividade térmica resulta em algumas vantagens do método:

- ◆ A equação para o cálculo da difusividade térmica é independente do fluxo de calor e do gradiente de temperatura;
- ◆ Perdas de calor podem ser tratadas analiticamente e determinadas durante o experimento;
- ◆ O uso de amostras pequenas permite a preparação de amostras homogêneas.

Uma desvantagem do método do pulso de energia quando comparado com o método do fio quente é que com a técnica do fio quente, a condutividade térmica, difusividade térmica e o calor específico são calculados simultaneamente durante o mesmo experimento, enquanto que no método do pulso de energia somente a difusividade térmica é calculada durante o experimento. A Figura mostra uma comparação entre os métodos do fio quente e o método do pulso de energia. Os dados apresentados como sendo da literatura, não foram mencionados pelos autores. O resultado mostra que tanto para temperatura de aproximadamente 70°C como também para 140°C, o método do pulso de energia apresenta valores bem próximos da literatura.

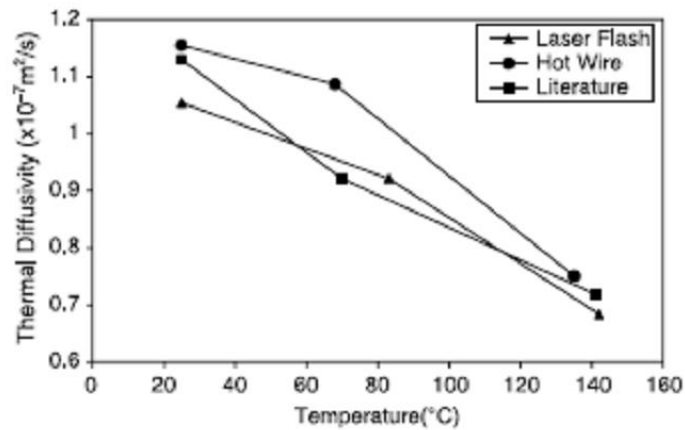


Figura 2 – Comparação entre os métodos

2.5 Resinas Epoxídicas

Resinas epoxídicas (Calado, Advani, 2000) são uma das mais importantes classes de polímeros termoestáveis usadas para aplicações estruturais ou como adesivos, pois mostram alta tensão e módulo, fácil processamento, boas resistências química e térmica. Entretanto, em muitas aplicações, sua baixa resistência à fratura é a sua maior deficiência. Após a cura, os sistemas epoxídicos apresentam pequena contração, em média da ordem de 2%. Esse comportamento indica que para formar o sistema curado, é necessário um baixo grau de rearranjo molecular. Quanto à estabilidade química, o epóxi é um dos termorrígidos mais inertes e possui boa estabilidade dimensional em serviço. A Figura 3 apresenta a fórmula estrutural do grupamento epoxídico.

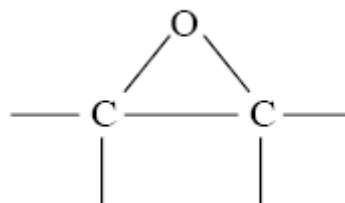
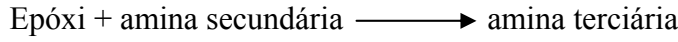
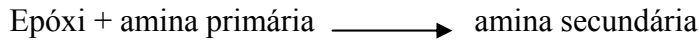


Figura 3 – Grupo epóxi.

A reação de cura é uma polimerização em que ocorrem ligações cruzadas entre o grupo epóxi e o endurecedor. Existem vários endurecedores, sendo os mais comuns as

aminas, que podem ser alifáticas ou aromáticas. As reações principais entre o grupo epóxi e o grupo amínico são:



2.6 Modelos Existentes para a Condutividade Térmica de Compósitos

Por causa do caráter heterogêneo de compósitos, propriedades efetivas são desejadas, uma vez que isso permite uma simplificação substancial dos processos de simulação. A literatura é abundante em expressões de condutividade térmica efetiva para cada direção (normal e paralela às fibras). Entre essas, a mais usada é aquela desenvolvida por Springer e Tsai, 1967 para condutividade térmica paralela (ao longo das fibras e também para sistemas particulados), que é mostrada na Equação (27).

$$\frac{k_{\parallel}}{k_r} = (1 - \phi_f) + \frac{\phi_f k_f}{k_r} \quad (27)$$

e para a condutividade térmica perpendicular (considerando filamentos cilíndricos em um arranjo quadrado) que, é expressa pela Equação (28)

$$\frac{k_{\perp}}{k_r} = \left(1 - 2\sqrt{\frac{\phi_f}{\pi}}\right) + \frac{1}{B} \left[\pi - \frac{4}{\sqrt{1 - \left(\frac{B^2 \phi_f}{\pi}\right)}} \operatorname{tg}^{-1} \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{B^2 \phi_f}{\pi}\right)}}{1 + B\sqrt{\frac{\phi_f}{\pi}}} \right] \quad (28)$$

Outras expressões para a condutividade térmica de compósitos na direção perpendicular às fibras são mostradas a seguir. A Equação (29) foi deduzida por Halpin-Tsai, 1984

$$\frac{k_{\perp}}{k_r} = \frac{1 - B_1 B_2 \phi_f}{1 - B_1 \phi_f} \quad (29)$$

sendo

$$B_1 = \frac{\frac{k_f}{k_r} - 1}{\frac{k_f}{k_r} + B_2} \quad (30)$$

e

$$B_2 = \frac{1}{4 - 3(1 - \phi_f)} \quad (31)$$

A Equação (32) foi proposta por Christensen para arranjo cilíndrico e a Equação (33) foi proposta por Whitney e McCullough.

$$\frac{k_{\perp}}{k_r} = \left(1 + \frac{3\phi_f(k_f - k_r)}{(1 - \phi_f)(k_f - k_r) + 3k_r} \right) \quad (32)$$

$$\frac{k_{\perp}}{k_r} = \frac{k_f + k_r + (k_f - k_r)(1 - \phi_f)}{k_f + k_r - (k_f - k_r)(1 - \phi_f)} \quad (33)$$

A simples regra de misturas, como usada para massa específica e capacidade térmica volumétrica, resultaria em erros substanciais para a condutividade térmica perpendicular. Por exemplo, para um compósito de grafite/epóxi, AS4/3501-6, condutividade térmica da resina igual a 0,167 W/mK, condutividade térmica da fibra igual a 26 W/mK e fração de fibras de 0,6, usando as Equações (28), (31), (32) e (33), k_{\perp}/k_r é igual a 3,87; 1,94; 5,29 e 2,31, respectivamente, enquanto usando a regra de misturas (Equação 5), k_{\perp}/k_r é igual a 93,8 (Calado e Advani, 2000).

Essas expressões não serão usadas aqui, uma vez que o nosso compósito é constituído de partículas e não fibras. A intenção de colocá-las foi para registrar a complexidade das expressões de condutividade térmica em materiais compósitos contendo fibras.

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Dois sistemas diferentes foram analisados neste projeto:

- Sistema endurecedor/resina, chamado aqui de resina pura;
- Sistema endurecedor/resina/microesferas ocas de vidro, chamado aqui de compósito.

Os dois sistemas foram compostos por uma resina epoxídica - diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) -, mostrada na Figura 4, cujo nome comercial é DER 331, sendo seu peso equivalente em epóxi igual a 183 g. O agente de cura (endurecedor) utilizado foi a trietileno tetramino (TETA), ambos fabricados pela DOW Chemical Co.

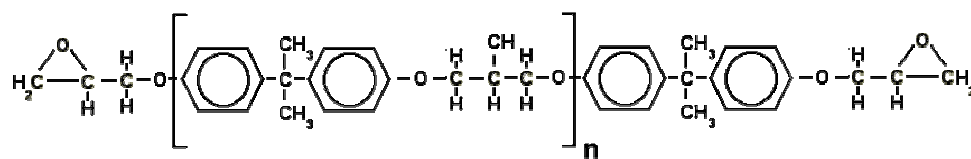


Figura 4 – Diglicidil éter de bisfenol A.

As relações peso/peso utilizadas entre o endurecedor e a resina foram de 13, ou seja, 13 partes de endurecedor para 100 partes de resina. Essa é a razão estequiométrica, considerada pelo fabricante como a razão que apresenta as melhores propriedades mecânicas.

Utilizaram-se aqui três tipos de microesferas ocas de vidro, de diferentes massas específicas e diâmetros, produzidas pela 3M do Brasil Ltda. O nome comercial dessas microesferas é 3M Scotchlite TMGlass Bubbles. Elas são ocas e feitas de borossilicatos de sódio e cálcio, de paredes finas com massa específica na faixa de 0,15 a 0,46 g/cm³, com diâmetros na faixa de 3015 a 115 µm e apresentam estabilidade térmica até 600°C. A Tabela 1 apresenta as propriedades das microesferas que foram utilizadas neste trabalho.

Tabela 1 – Características das Microesferas Ocas de Vidro*

Tipo de Microesferas	Massa específica (g/cm³)	Tamanho de partícula (µm)	Condutividade térmica (W/(mK))
K15	0,15	30-115	0,055
K46	0,46	15-80	0,153
S22	0,22	20-75	0,076

*Fonte: Manual da 3M do Brasil

Os compósitos foram fabricados adicionando-se 10, 30 e 50%, em volume, de microesferas ocas de vidro ao sistema formado por 13%, em peso, de endurecedor/resina, gerando assim várias composições diferentes.

3.2 Preparo das Amostras

O processo de preparo inicial para as análises térmicas foram todos semelhantes e será dividido nos dois sistemas apresentados anteriormente.

a) Sistema endurecedor/resina

A resina DGEBA e o endurecedor TETA foram pesados em uma balança analítica, marca Mettler-Toledo, com precisão de 0,0001g. A resina era inserida em um recipiente já disposto sobre a balança analítica, a qual se encontrava tarada considerando o peso do recipiente, e posteriormente pesada. Em seguida, o valor da massa de resina, aproximadamente 10 g, era anotado e o correspondente valor de endurecedor era acrescentado. A mistura era então homogeneizada com um bastão de vidro durante cerca de um minuto. Todas as bolhas geradas eram removidas usando uma bomba de vácuo a 0,1 MPa, durante 10 minutos. Com o objetivo de retardar a cura, o recipiente, contendo a resina e o endurecedor, era imerso em um banho de gelo durante esses 10 minutos.

b) Sistema endurecedor/resina/microesferas

O procedimento foi similar ao sistema anterior, com pequenas variações. Após a pesagem da resina, a massa adequada de microesferas de vidro era adicionada, sendo a mistura então homogeneizada com um bastão de vidro, até mistura completa dos dois componentes. Em seguida, a massa adequada de endurecedor era adicionada, que em contato com a resina, dava início ao processo de cura. A mistura dos três componentes era vigorosamente agitada com um bastão de vidro; as bolhas geradas eram eliminadas através de uma bomba de vácuo a 0,1 MPa, durante 10 minutos. Novamente aqui, o sistema era imerso em um banho de gelo durante esses 10 minutos.

3.3 Condições de Pós-cura

Alguns dos sistemas mostrados na Tabela 3 também foram submetidos a uma pós-cura. São eles:

- a) Resina/endurecedor
- b) Resina/endurecedor/microesfera K15 (10% e 30%)

Para realizar a pós-cura, foram utilizadas quatro temperaturas, onde inicialmente o sistema era colocado a uma temperatura de 80°C, permanecendo durante 1 hora. Em seguida, a temperatura era aumentada de 20°C, permanecendo o sistema nessa temperatura por 1 hora. Esse processo se repetiu até ser atingida a temperatura de 140°C.

3.4 Preparação dos Corpos de Prova

Todas as amostras foram preparadas em um formato quadrangular de 12,7mm de lado e 0,5mm de espessura. A espessura usada foi escolhida usando como parâmetro a sugestão dada pelo fabricante do equipamento, que é usar uma espessura de 0,1mm a 0,5mm para materiais de baixa difusividade térmica. Então, foi usado um molde de silicone vazado com essas dimensões. Após o preparo de cada sistema citado anteriormente, a mistura era vertida no molde de silicone e então era colocado dentro de uma estufa, que estava na temperatura adequada para a cura. A Tabela 3 mostra os

dados de preparo das amostras para o sistema com resina epóxi, endurecedor e microesfera oca de vidro. De modo a analisar a influência do teor dessas microesferas ocas de vidro, foram usadas três frações volumétricas: 10%, 30% e 50%.

3.5 Cinética de Cura das Resinas

Para a determinação da cinética de cura das resinas, uma amostra do sistema era inserida em uma cápsula de alumínio, pesada em uma balança da Perkin-Elmer; Modelo AD-6, com precisão de 0,001 mg. Após a pesagem cuidadosa de uma massa em torno de 10 mg, a cápsula era fechada hermeticamente por uma prensa manual. Em seguida, a cápsula era levada a um calorímetro diferencial de varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimeter*), Perkin-Elmer, modelo Diamond, que já se encontrava na temperatura de teste. Ao abrir o forno desse equipamento, havia uma esperada perturbação do equilíbrio térmico, que era restabelecido após o seu fechamento. Esperavam-se cerca de 10 s para o início das corridas. O processo a partir da mistura do endurecedor até o início da análise levava cerca de 5 minutos.

Ainda que o mecanismo de cura seja muito complexo tratou-se como sendo o mais simples possível. O modelo clássico de cinética de cura proposto na literatura e usado aqui é o mecanismo autocatalítico, desenvolvido por Couto *et al.*, 2006. Eles usaram dados experimentais para cinco corridas isotérmicas (30, 45, 60, 75 e 90°C) para estimar os parâmetros do modelo por meio de um algoritmo heurístico chamado *Particle Swarm Optimization* (PSO). Esse método é baseado no enxame da dinâmica de partículas (insetos ou pássaros). Detalhes desse método podem ser encontrados em Eberhart e Shi, 2001. A vantagem desse método heurístico é que não necessita de valores iniciais para os parâmetros próximos ao ponto de otimização e é capaz de estender-se ao mínimo global de uma função objetivo.

A Equação (33), juntamente com a Tabela 2, representa o resultado da estimação da cinética de cura para o sistema constituído de resina epoxídica DER 331 e endurecedor TETA.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A \alpha^m (1 - \alpha)^n e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (33)$$

em que α é o grau de cura do sistema, A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação do sistema, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura de cura do sistema, t é o tempo de cura e m e n representam a ordem global de reação de cura. O resultado da estimação dos parâmetros A , E , m e n é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros Cinéticos Estimados e Desvio-Padrão (SD)

TETA/DGEBA	$A_1 \pm SD$ (s^{-1})	$E_{a1} \pm SD$ (kJ/mol)	$m \pm SD$	$n \pm SD$
13%	$1,21 \times 10^6 \pm 2,2 \times 10^4$	$58,32 \pm 0,56$	$0,046 \pm 0,0031$	$0,982 \pm 0,015$

3.6 Sistemas utilizados

A Tabela 3 apresenta todos os sistemas estudados aqui. Os valores de massa específica foram obtidos usando a técnica de picnometria com água e confirmados pela regra de mistura para os sistemas, Equação (23). Para todos os sistemas, foram preparados cinco corpos de prova no formato já descrito, dentre os quais, usavam-se aqueles que apresentassem uma superfície bem homogênea. Devido à heterogeneidade dos compósitos, foram feitas duas réplicas, a fim de garantir uma maior confiabilidade nos resultados. A média dessas réplicas foi usada na análise dos dados apresentados no Capítulo 4.

Os tempos de cura da Tabela 3 para a resina pura foram determinados pela Equação (33), sabendo-se a temperatura de cura. Para os compósitos, os tempos foram determinados por experimentos realizados no DSC, no modo isotérmico, para cada temperatura, tipo e fração volumétrica de microesfera de vidro. Esses experimentos fizeram parte da tese de doutorado de Cleber C. Costa (Costa, C. C., 2006).

Tabela 3 – Sistemas Utilizados

Amostra	Tipo de Microesfera	Fração Volumétrica (%)	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de Cura (min)	Massa específica do sistemas (g/cm^3)
A	-	0	60	120	1,172

B	-	0	90	60	1,172	
C	K15	10	60	120	1,05621	
D			90	60		
E		30	60	140	0,85483	
F			90	80		
G		50	60	160	0,65345	
H			90	100		
I		S22	10	60	105	1,06321
J				90	55	
L	30		60	130	0,87583	
M			90	70		
N	50		60	160	0,68845	
O			90	90		
P	K46		10	60	110	1,08721
Q				90	50	
R		30	60	115	0,94783	
S			90	55		
T		50	60	120	0,80845	
U			90	60		

3.7 Metodologia Utilizada

O método utilizado para a determinação da difusividade térmica foi o método do pulso de energia. A Figura 5 mostra o equipamento Nano Flash LFA 447, da Netzsch utilizado para a determinação da difusividade térmica, que trabalha com uma lâmpada de xenônio que emite um pulso de energia na face frontal da amostra. Um detector de infravermelho detecta e registra o aumento da temperatura na face oposta da amostra. O

equipamento opera numa faixa de $0,001\text{cm}^2/\text{s}$ a $10\text{cm}^2/\text{s}$, com uma precisão para a difusividade térmica de mais ou menos 5%.



Figura 5 – Nano Flash LFA 477.

A Figura 6 mostra em resumo do que seria o funcionamento do equipamento, em que o flash é emitido na face inferior da amostra, sendo a temperatura da face oposta registrada pelo detector de infravermelho.

A Figura 7 mostra em detalhes a parte interna do equipamento, em que na parte esquerda fica o prato onde se coloca de uma até quatro amostras, o forno, o detector de infravermelho, o filtro, o refletor e a lâmpada. Na parte direita, ficam a fonte de alimentação da lâmpada, os sistemas eletrônicos e o detector eletrônico.

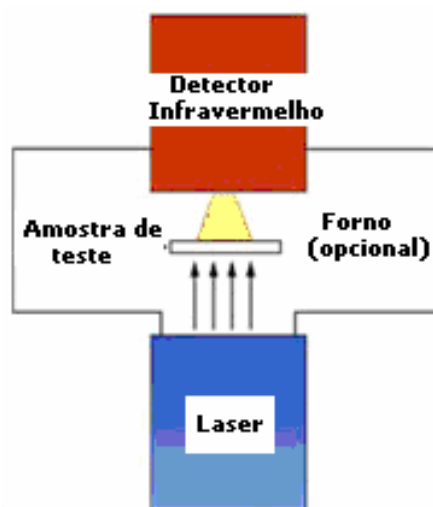


Figura 6 – Princípio de funcionamento do equipamento.

A primeira resposta dada pelo equipamento após a coleta de dados pelo detector de infravermelho é uma curva que mostra o pulso de energia em função do tempo. Essa curva está mostrada na Figura 8.

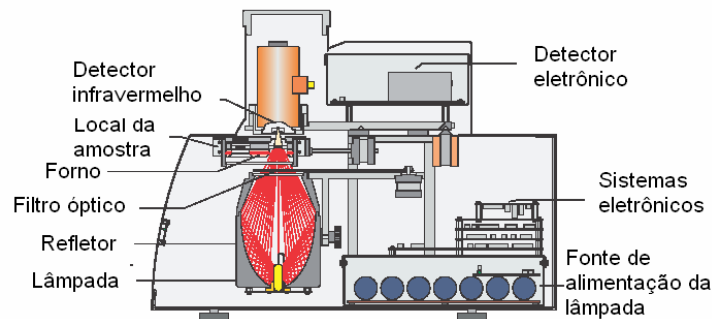


Figura 7 - Corte lateral do equipamento.



Figura 8 - Sinal detectado pelo infravermelho versus o tempo.

3.8 Procedimento Experimental

Após a amostra ser devidamente curada com tempo e temperatura mostrados na Tabela 3, as amostras eram então preparadas para serem analisadas.

O primeiro passo a ser feito para a análise, era revestir a amostra com uma camada de grafite para que a mesma pudesse absorver a energia emitida pela lâmpada de xenônio. Feito isso, alguns parâmetros eram colocados no software, como a voltagem

da lâmpada (que foi usada em 202 V). Dados da amostra também são necessários na entrada, como tamanho, massa específica e espessura. O tamanho usado para as amostras foi de 12,7mm x 12,7mm com uma espessura de 0,5mm. Os valores de massa específica para cada amostra constata na Tabela 3. Feito isso, entrava-se agora com os dados referentes à faixa de temperatura. As análises foram feitas da temperatura de 20°C até 300°C com um incremento de 20°C.

Para cada temperatura, era necessário configurar uma série de parâmetros com a finalidade de se obter uma curva próxima à mostrada na Figura 8. Então, dependendo do tipo de curva apresentada, deve-se então mexer nesses parâmetros até obter esse padrão de curva. A Figura 10 mostra a janela onde apresenta os parâmetros que devem ser modificados durante a análise para se obter um resultado satisfatório. A Figura 9 mostra alguns exemplos de curvas, em que é necessário o ajuste dos parâmetros. No primerio caso, seria um exemplo de aumentar o “duration”, pois a curva ainda tende a cresce até atingir um regime constante. Já para o outro caso, seria um problema de tamanho da amostra, pois o pico que aparece no início é resultado de energia que não está sendo absorvida pela amostra.

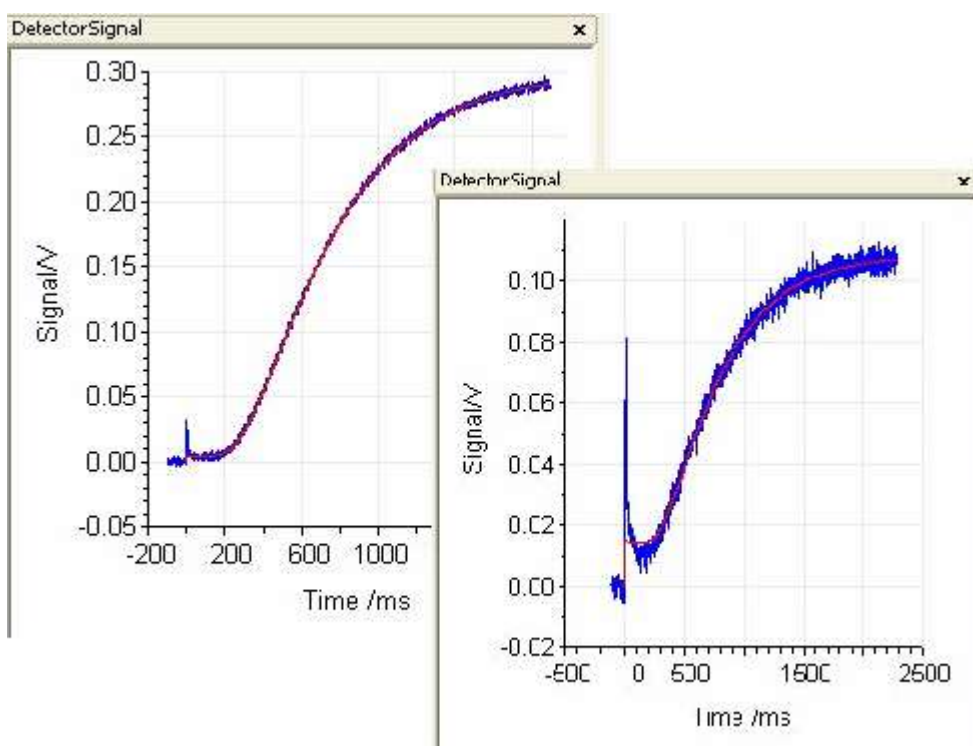


Figura 9 – Curva do registro do infravermelho versus o tempo.

Um exemplo do uso desses parâmetros pode ser explicado pelo “time duration”, que é o tempo correspondente ao registro do aumento de temperatura da face oposta da

amostra. Caso a resposta apresentada na Figura 8 mostre que a curva ainda não atingiu um platô constante, o “time duration” deve ser aumentado. Caso contrário, onde a curva mostra um decréscimo após atingido o platô, o “time duration” deve ser reduzido.

Outro parâmetro muito importante é o “filter”. Esse parâmetro permite regular a quantidade de luz que é emitida pela lâmpada. O filtro possui 5 níveis, que são de 0%, 25%, 50%, 75% e 100%. Quando por exemplo é usado um filtro de 100%, isso significa que a luz emitida pela lâmpada passa toda, ou seja, o filtro de 100% é totalmente aberto.

A entrada inicial desses parâmetros é apenas uma tentativa, pois os mesmos poderão ser alterados durante a análise tendo em vista os resultados obtidos.

Após ter entrado com os parâmetros para cada temperatura, colocou-se então o nitrogênio líquido no equipamento. A amostra era devidamente colocada no amostrador e era verificada se não havia nenhum espaço livre entre a amostra e o lugar reservado para ela, pois esse espaço permitirá uma perda de energia quando essa deve ser totalmente absorvida pela amostra. Caso esse espaço não seja percebido antes de ser dado o início da análise, esse problema pode ser rapidamente identificado com o primeiro resultado obtido, pois na curva mostrada na Figura 8 aparecerá um pico logo no início da curva que é característico quando parte da energia emitida pela lâmpada não é absorvida pela amostra.

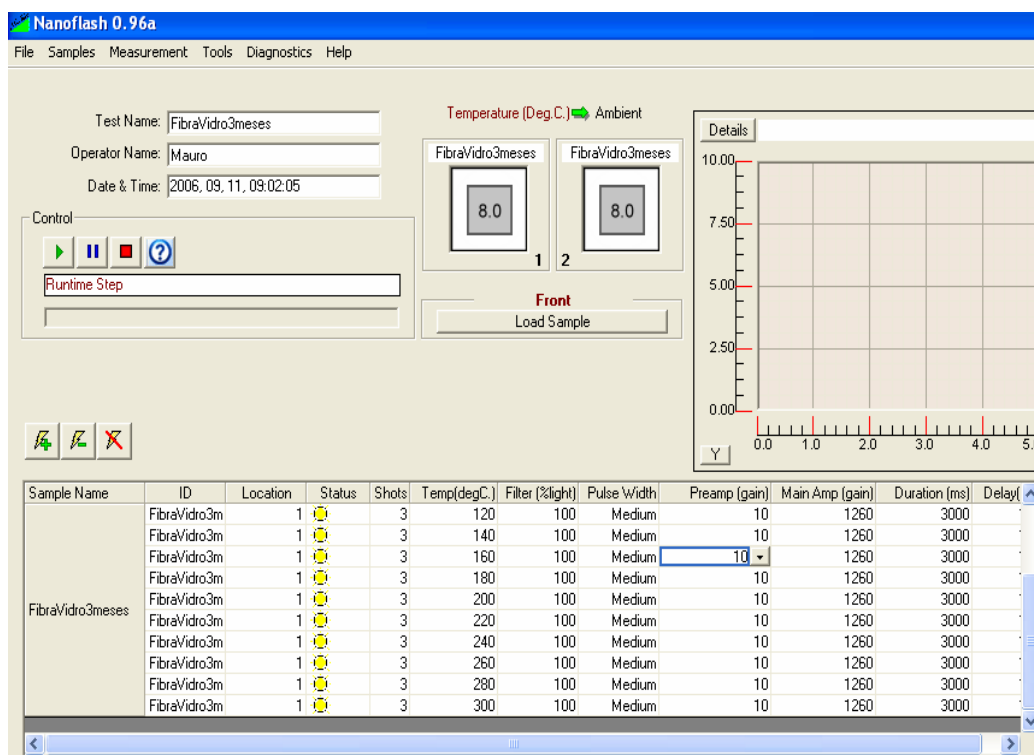


Figura 10 – Janela principal do software.

Agora o equipamento está pronto para dar início à análise; no entanto, como mencionado anteriormente, esse tipo de experimento requer um acompanhamento durante toda a análise devido aos ajustes que possivelmente poderão ser feitos nos parâmetros durante o experimento.

4. Resultados e Discussões

As análises tiveram como principal objetivo a verificação da influência de duas temperaturas diferentes de cura do compósito, de três frações volumétricas e de três tipos de microesferas ocas de vidro na difusividade térmica.

As figuras que serão apresentadas a seguir são todas referentes ao produto entre a difusividade térmica e a massa específica dos referidos materiais (resina pura e o compósito correspondente). Vale frisar que esse produto é igual à razão entre a condutividade térmica e o calor específico do material. Todas as figuras têm um aspecto em comum: essa razão decresce com a temperatura até cerca de 150°C, ficando constante a partir daí. Esse comportamento foi similar ao apresentado por Santos *et al.*, 2005, para resinas termoplásticas.

A Figura 11 mostra a comparação da difusividade térmica, em função da temperatura, para a resina curada a 60°C e a 90°C. O resultado apresentado é uma média de duas análises (só foi apresentada aqui a réplica para a resina curada a 90°C), que pôde ser feita visto que a repetitividade da medida foi excelente - o coeficiente de variação da difusividade térmica para toda a faixa de temperatura foi abaixo de 10%. A 90°C, a resina tem uma maior temperatura de transição vítrea e está mais curada quando comparada à resina curada a 60°C. Assim, vemos que os valores de difusividade térmica são maiores para resinas com maior grau de cura.

As Figuras 12 a 14 mostram a influência do percentual de esferas para a resina curada tanto a 60°C quanto a 90°C, contendo as microesferas K15, S22 e K46, respectivamente.

Pela Figura 12, para 90°C, pode-se notar uma diminuição da difusividade térmica à medida que se aumenta a fração volumétrica de microesferas tipo K15, conforme esperado. Isso pode ser explicado pelo fato de as microesferas serem ocas, reduzindo assim os valores da condutividade térmica. No entanto, esse comportamento não ocorreu para os sistemas curados a 60°C, pois houve uma inversão, não explicada, entre os sistemas com 30% e 50% de fração volumétrica de microesferas. Não houve diferença entre a resina pura e o compósito com 10% de microesferas.

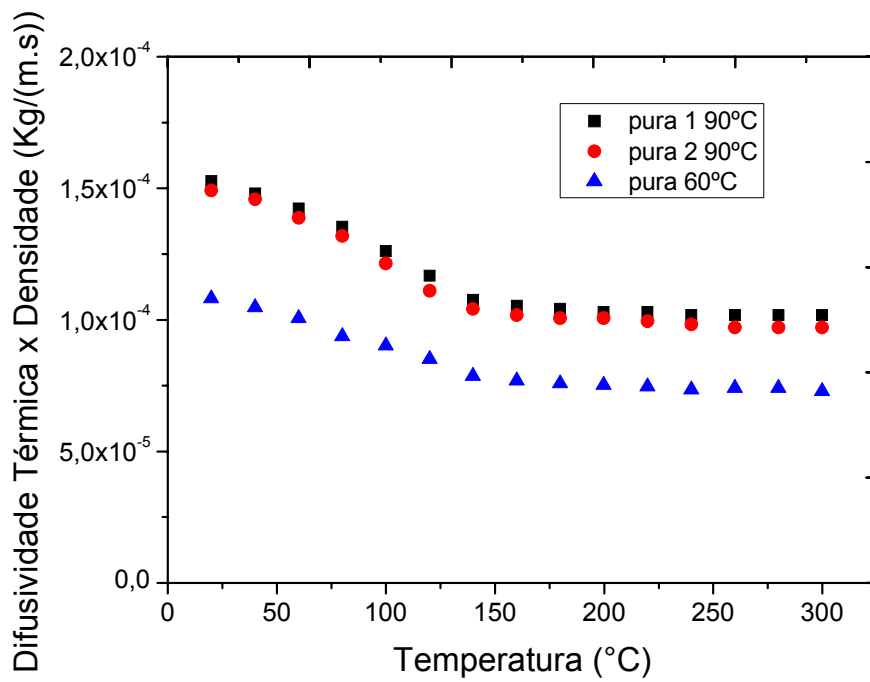


Figura 11 – Difusividade térmica × massa específica – puro curado a 60°C e a 90°C.

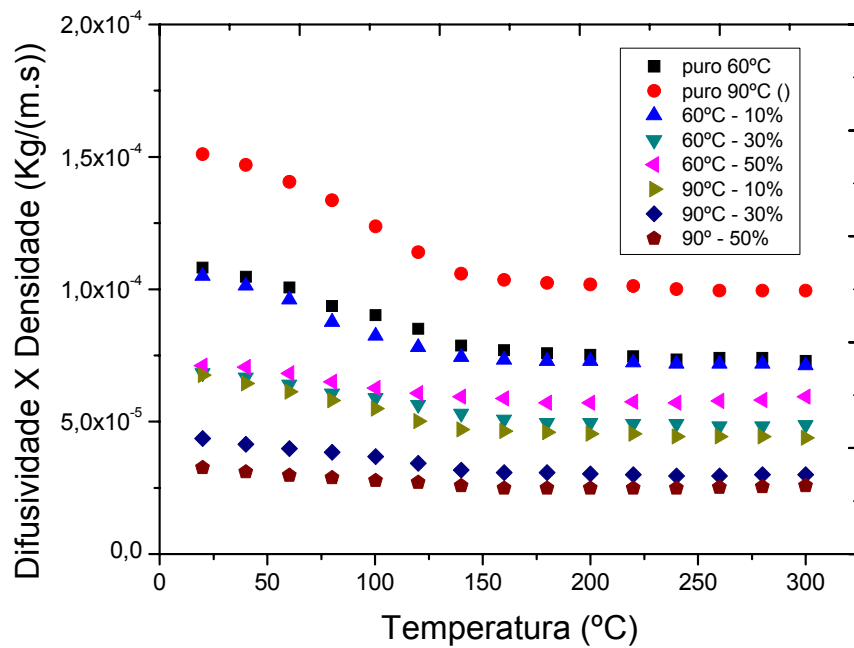


Figura 12 – Difusividade térmica × massa específica – Compósito com microesfera K15 curado a 60° e a 90°C, com frações volumétrica de 0%, 10%, 30% e 50%.

Os resultados apresentados nas Figura 13 e 14 mostram uma inversão no comportamento dos sistemas com S22 e K46 curados a 60°C e a 90°C. O valor do produto difusividade térmica×massa específica decresceu na seguinte ordem de fração volumétrica: 50% > 30% > 10%. Dependendo da temperatura, os valores para as diferentes frações se igualam, conforme pode ser visto nas figuras. Uma explicação para essa inversão de tendência pode estar relacionada ao fato das microesferas S22 e K46 (elas têm o mesmo tamanho) serem menores que as K15, proporcionando um maior contato entre elas. Assim, existem dois fenômenos concorrentes: um aumento na condução de calor, por causa do maior contato entre as micropartículas, e um aumento na resistência condutiva, devido ao ar existente no interior das microesferas.

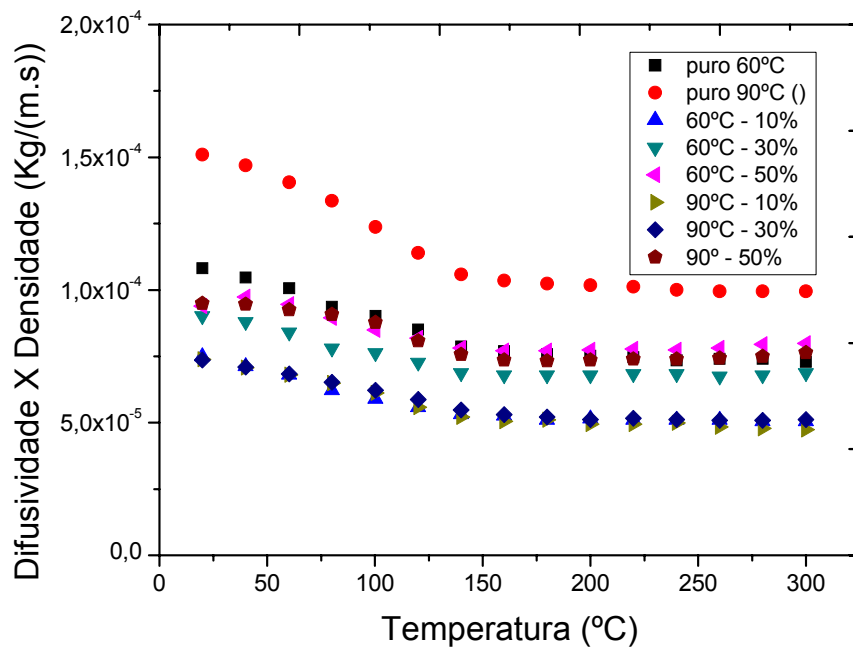


Figura 13 – Difusividade térmica × massa específica – Compósito com microesfera S22 curado a 60° e a 90°C, com frações volumétrica de 0%, 10%, 30% e 50%.

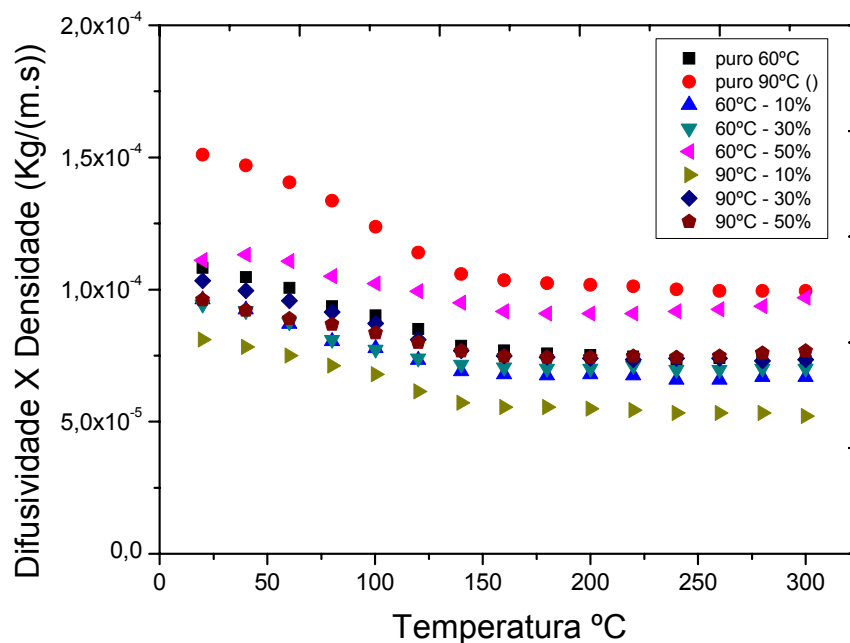


Figura 14 – Difusividade térmica x massa específica – Compósito com microesfera K46 curado a 60° e a 90°C, com frações volumétrica de 0%, 10%, 30% e 50%.

A Figura 15 apresenta o gráfico das médias para os sistemas analisados. Esse gráfico foi obtido através do teste estatístico de Fischer (LSD, Least square difference), em que se analisou a influência estatística da temperatura e da fração volumétrica e do teor de microesferas sobre a variável difusividade x densidade. Um ponto muito interessante deve ser notado: a resina pura apresenta um produto difusividade x massa específica crescente com a temperatura, tendência essa oposta àquela do compósito. Isso significa que um compósito mais curado tem uma menor difusividade térmica. A microesfera K15 é o tipo mais sensível à temperatura, como pode ser visto pela inclinação das retas, e é aquela que tem menor valor de difusividade. Para materiais que necessitem uma menor difusividade térmica, o sistema a ser escolhido deve ser curado a 90°C (ou maior), contendo a microesfera K15, com fração volumétrica igual a 50%. Por outro lado, materiais compósitos que necessitem uma maior difusividade, o sistema a ser escolhido deve ser curado a 60°C (ou menor), contendo a microesfera K46, com fração volumétrica igual a 50%. Como esperado, a resina pura apresentou a maior difusividade térmica.

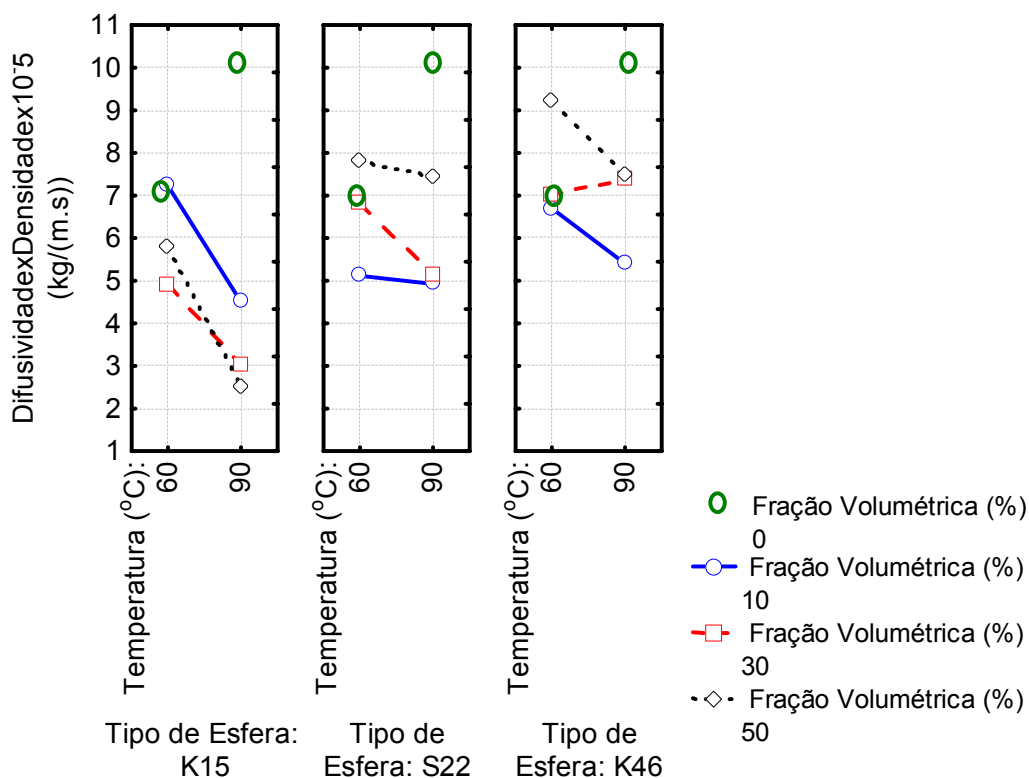


Figura 15 - Gráfico das médias para os sistemas analisados.

A Tabela 4 apresenta os efeitos dos fatores analisados, assim como seus respectivos erros-padrão, os coeficientes da equação de regressão em termos das variáveis escalonadas, com os seus respectivos erros-padrão e os valores p , que indicam a significância estatística de cada fator. Nota-se que o coeficiente ajustado de determinação (igual a 0,92) foi muito bom e que existe curvatura no plano, uma vez que termos quadráticos foram importantes. A equação de regressão não será apresentada aqui, uma vez que a expressão ficaria muito grande e de difícil entendimento. O sinal nos valores dos efeitos indica que o respectivo fator provoca o aumento (sinal positivo) ou a diminuição (sinal negativo) d variável difusividade x densidade. As letras L e Q após os nomes dos fatores significam terores lineares e quadráticos, respectivamente, dos fatores correspondentes.

Com a finalidade de analisar o efeito da pós-cura no valor da difusividade térmica dos sistemas, experimentos foram realizados com sistemas pós-curados a 140°C, conforme explicado no capítulo anterior; os resultados estão apresentados na Figura 16. Esperava-se que a amostra pós-curada apresentasse valores próximos aos da resina curada a 90°C, pois foi visto por análise no DSC que a amostra a 90°C estava

quase totalmente curada. No entanto, pelos resultados, percebe-se que o produto difusividade×massa específica da resina pós-curada apresentou valores bem menores do que a resina curada a 60°C e a 90°C.

Tabela 4 – Tabela dos Efeitos e dos Coeficientes da Equação de Regressão

Effect Estimates; Var.: DifusividadexDensidade (kg/(m.s))x10 ⁵ ; R-sq=.91697; Adj. .91544 (Difus 1 2-level factors, 2 3-level factors, 268 Runs DV: DifusividadexDensidade (kg/(m.s))x10 ⁵ ; =v2*100000; MS Pure Error=.1427143						
Fator	Effect	Std.Err. Pure Err	t(270)	p	Coeff.	Std.Err. Coeff.
Mean/Interc.	5,88189	0,022466	261,8154	0,000000	5,881894	0,022466
(1) Fração Volumétrica (%) (L)	0,84126	0,055030	15,2873	0,000000	0,420629	0,027515
Fração Volumétrica (%) (Q)	-0,51869	0,047642	-10,8873	0,000000	-0,259344	0,023821
(2) Tipo de Esfera (L)	2,54977	0,054527	46,7614	0,000000	1,274883	0,027264
Tipo de Esfera (Q)	-0,15468	0,048088	-3,2166	0,001455	-0,077340	0,024044
(3) Temperatura (°C) (L)	-1,52084	0,044932	-33,8478	0,000000	-0,760418	0,022466
1L by 2L	2,01905	0,066782	30,2334	0,000000	1,009523	0,033391
1L by 2Q	0,80964	0,058896	13,7470	0,000000	0,404822	0,029448
1Q by 2L	0,51884	0,056793	9,1358	0,000000	0,259422	0,028396
1L by 3L	-0,19693	0,054527	-3,6117	0,000363	-0,098467	0,027264
1Q by 3L	0,26795	0,047222	5,6743	0,000000	0,133976	0,023611
2L by 3L	0,87461	0,054527	16,0400	0,000000	0,437307	0,027264
2Q by 3L	0,36692	0,048088	7,6301	0,000000	0,183460	0,024044

Repetiu-se então o experimento com a resina pós-curada (Pós-curada 2) com o intuito de confirmar essa tendência, o que aconteceu, como mostrado na Figura 16. A razão para explicar esse fato não está clara. Talvez, durante a pós-cura, tenha havido alguma liberação de solventes, uma vez que a temperatura usada foi igual a 140°C. Experimentos de termogravimetria e de infravermelho devem ser feitos para ajudar a esclarecer.

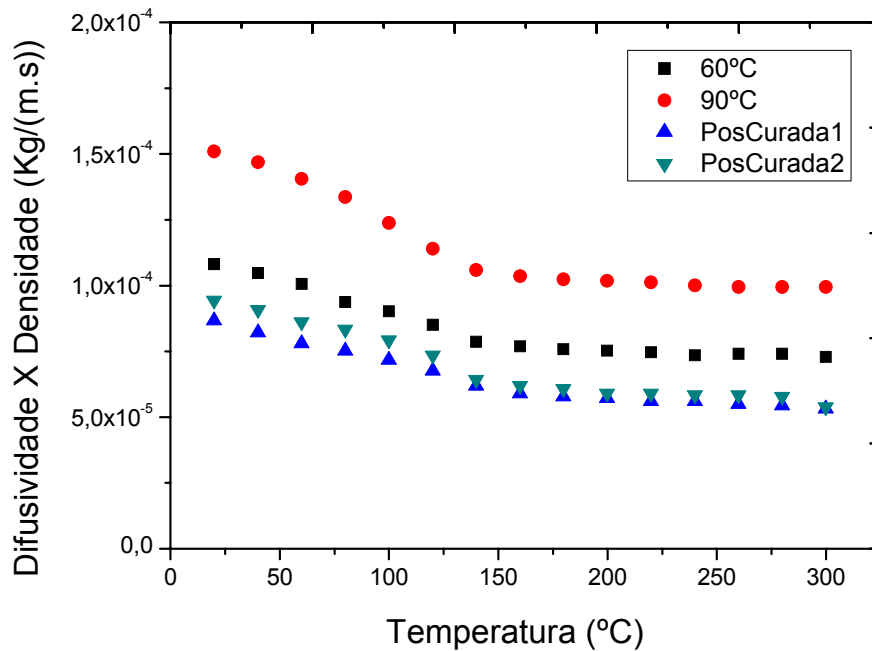


Figura 16 – Difusividade térmica × massa específica – Resina pura curada a 60°C, a 90°C e pós-curada.

Para o sistema com microesferas ocas de vidros do tipo K15, foi feita a pós-cura para os sistemas com 10% e 30% de fração volumétrica de microesferas, sendo o resultado mostrado na Figura 17, juntamente com a curva para a resina pura pós-curada. Verifica-se que a pós-cura também reduziu a difusividade dos compósitos. Como antes, os sistemas com microesferas ocas de vidro apresentam valores menores do produto difusividade térmica×massa específica em relação à resina pura. Percebe-se que houve uma inversão de tendência em relação ao compósito apenas curado. Agora, o compósito com maior fração volumétrica de microesferas apresenta uma maior difusividade térmica.

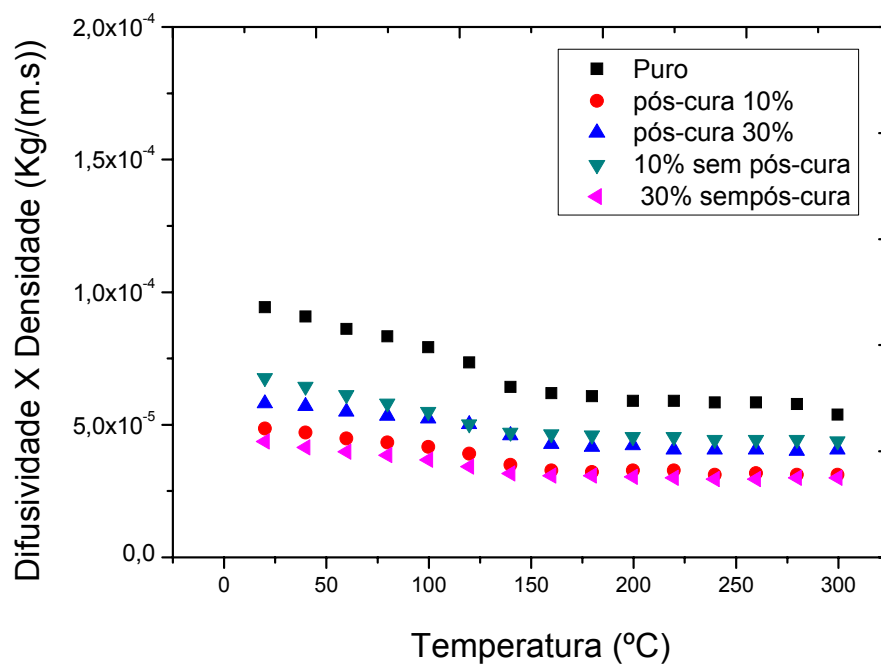


Figura 17 - Difusividade térmica × massa específica– composto pós-curado, com microesfera K15, com frações volumétrica de 0%, 10%, 30%.

Conforme mencionado no capítulo anterior, o calor específico do composto foi calculado através da regra das misturas, conhecendo-se o calor específico da resina pura e da microesfera oca. Esse último foi determinado no DSC, cujo resultado está apresentado na Figura 18. Verifica-se que o calor específico da microesfera varia com a temperatura, sendo apresentados alguns valores de c_p na figura. O calor específico da resina pura foi obtido da literatura (Calado e Advani, 2000), sendo igual a 2,47 J/g°C. Logo, pela equação da regra da mistura (Equação 3), pôde-se calcular o calor específico dos compósitos com microesferas ocas de vidro do tipo K15.

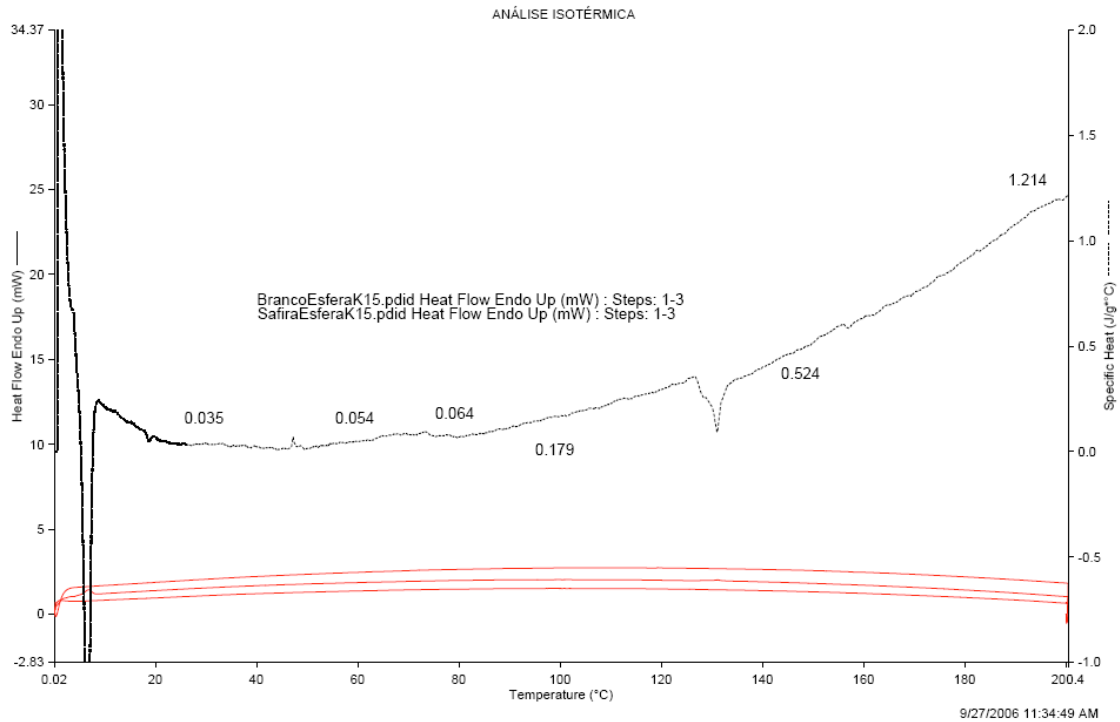


Figura 18 – Calor específico da microesfera oca de vidro K15.

A Figura 19 mostra o resultado para o calor específico para o sistema com microesferas ocas de vidro do tipo K15. Pode-se notar que o sistema com maior fração volumétrica apresenta o menor calor específico, porém a influência da temperatura sobre essa propriedade é maior no compósito com 30% de fração volumétrica. Na realidade, os valores de c_p são bastante próximos.

Multiplicando-se o produto difusividade térmica \times massa específica do compósito pelo calor específico do compósito para a temperatura adequada, obtém-se a condutividade térmica dos compósitos, conforme pode ser visualizado na Figura 20. O aspecto da curva é similar àquele da difusividade térmica; ou seja, até 150°C, a condutividade diminui com a temperatura, ficando constante a partir daí.

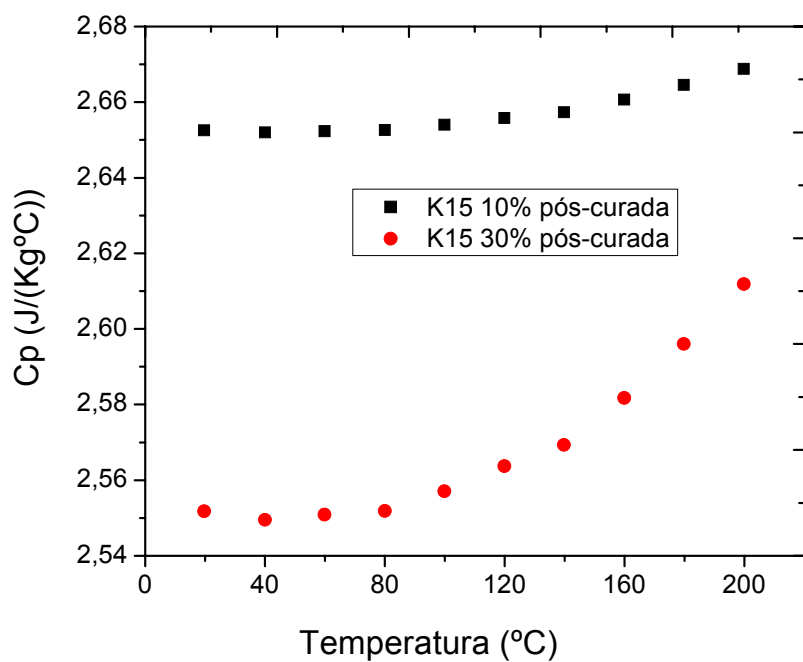


Figura 19 – Calor específico – compósito pós-curado, com microesfera K15, com frações volumétricas de 10% e 30%.

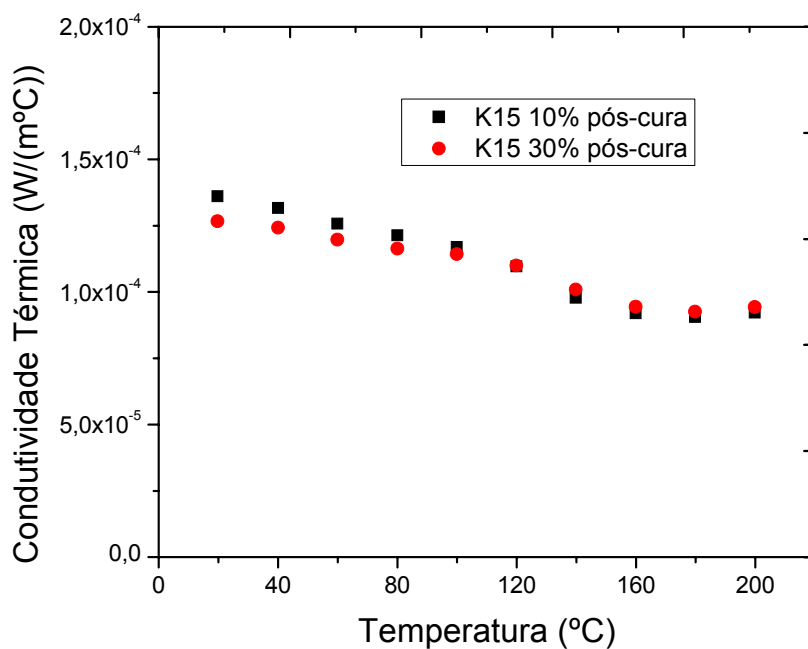


Figura 20 – Condutividade térmica – compósito pós-curado com microesfera K15, com frações volumétricas de 10% e 30%.

As Figuras 21 e 22 mostram a comparação entre os valores de condutividade térmica e do calor específico para ambos os sistemas de microesferas de vidros do tipo K15. O resultado mostrou um comportamento oposto um com relação ao outro, ou seja, enquanto a condutividade térmica diminuiu com a temperatura, o calor específico aumentou. Porém, esse aumento do calor específico com a temperatura foi muito mais relevante do que o decréscimo da condutividade térmica, o que explica o comportamento apresentado pela difusividade térmica em todos os sistemas.

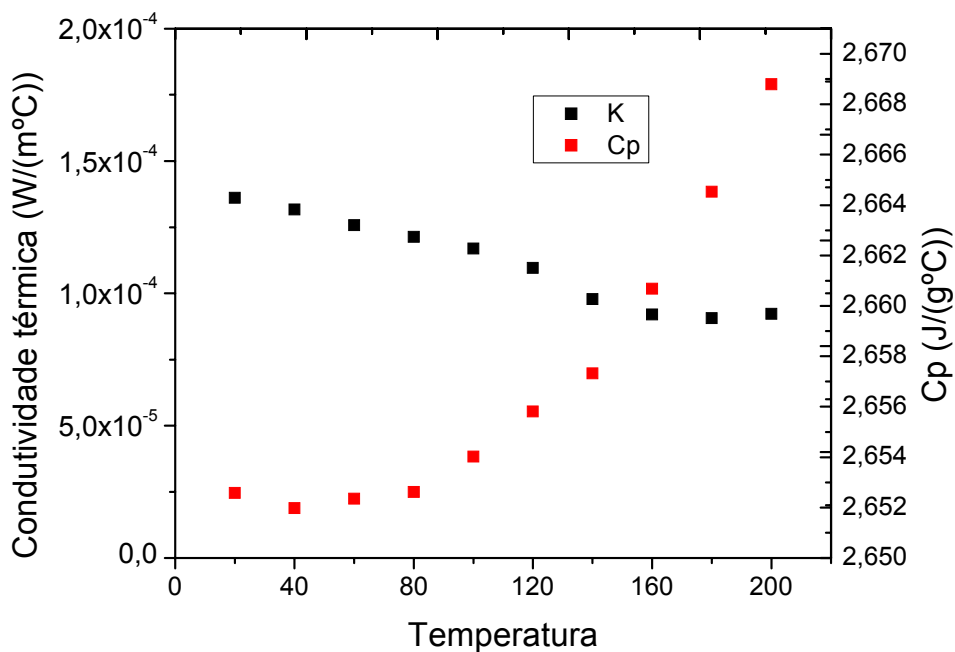


Figura 21 – Calor específico e condutividade térmica– Compósito pós-curado com microesfera K15, com fração volumétrica de 10%.

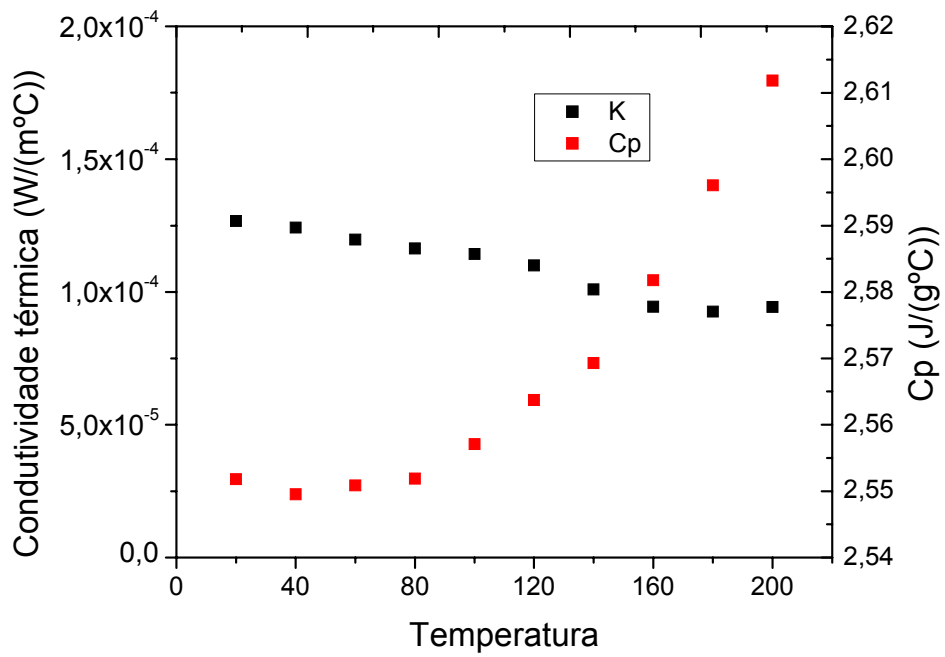


Figura 22 – Calor específico e condutividade térmica– composto pós-curado com microesfera K15, com fração volumétrica de 30%.

5. Conclusões e Sugestões

Após analisar os resultados obtidos, podemos tirar algumas conclusões:

a) Com respeito à resina epóxi estudada, podemos dizer que para o sistema com resina pura curada a 90°C, os valores de difusividade térmica foram maiores quando comparados com o sistema de resina pura curada a 60°C. Ou seja, sistemas com maior grau de cura apresentam maior condutividade térmica.

b) Para os sistemas com microesferas ocas de vidro sem pós-cura, nem todos os sistemas se comportaram da maneira esperada, ou seja, os valores de difusividade térmica nem sempre diminuíram com o aumento da fração volumétrica de microesferas ocas de vidro, provavelmente devido ao tamanho dessas partículas.

Para o sistema com resina pura pós-curada, a difusividade térmica diminuiu surpreendentemente. Talvez tenha havido uma liberação de substâncias a temperaturas mais elevadas, alterando a composição do material e conseqüentemente suas propriedades.

Para o sistema pós-curado, contendo a microesfera de vidro K15, a difusividade térmica apresentou um comportamento diferente em relação ao sistema sem pós-cura. O compósito com uma maior fração volumétrica de microesferas teve um maior valor de difusividade térmica. Além disso, a pós-cura reduziu e aumentou a difusividade para os sistemas com 10% e 30% de microesferas, respectivamente.

c) A difusividade e a condutividade térmicas para os compósitos com microesferas de vidro, do tipo K15, diminuem com a temperatura até cerca de 150°C, ficando constante a partir daí.

d) As condutividades térmicas para os compósitos com 10% e 30% de microesferas de vidro, do tipo K15, foram iguais e variaram de aproximadamente $1,3 \times 10^{-4}$ W/mK a $0,9 \times 10^{-4}$ W/mK, da temperatura ambiente até 200°C.

f) O calor específico do compósito contendo 10% e 30% de microesferas K15 aumenta com a temperatura.

Como sugestões, propõe-se aqui:

a) Realizar ensaios de termogravimetria e de infravermelho a fim de verificar se há volatilização de substâncias durante o processo de pós-cura.

b) Realizar ensaios de microscopia eletrônica, de forma a verificar a distribuição das microesferas nos compósitos.

b) Utilizar outras frações volumétricas de microesferas, outras temperaturas de cura da resina e outras resinas, de modo a se certificar e entender o comportamento não esperado apresentado em algumas formulações usadas aqui.

c) Propor um modelo de variação da difusividade e condutividade térmicas com a temperatura e com a fração volumétrica de microesferas.

d) Estudar a condutividade térmica de compósitos com resinas e fibras de vidro, tanto na direção paralela, como perpendicular às fibras.

e) Confrontar os dados experimentais com equações da literatura para condutividade térmica, como por exemplo a equação de Halpin-Tsai.

6. Bibliografia

1. W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abott, “A Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity”, *J. Appl. Phys.* 32, 1679 (1961)
2. W. N. dos Santos, P. Mummery, A. Wallwork, “Thermal Diffusivity of Polymer by the laser flash technique”, *Poly. Test.* 24:628-634, 2005
3. R. D. Sweeting, X. L. Liu, “Measurement of Thermal Conductivity for fibre-reinforced composites”, *Composites.* A-35:933-938, 2004
4. W. N. dos Santos, “ O Método do fio quente: técnica em paralelo e técnica de superfície”, *Cerâmica* 38:306, 2002
5. W. N. dos Santos, R. Gregório, P. Mummery, A. Wallwork, “Propriedades térmicas de polímeros por métodos transients de troca de calor”, *Polímeros*, volume 13:4, 2003
6. George S. Springer and Stephen W. Tsai. Thermal Conductivities of Unidirectional Material. *Journal of Composite Material*, 1:166-173, 1967.
7. J. L. Whitney and R. L. McCullough. Micromechanical Materials Modeling. In *Delaware Composites Design Encyclopedia*, volume 2. Technomic Publishing, Lancaster, 1990.
8. J. Halpin. *Primer on Composite Materials: Analysis*. Technomic, 1984.
9. G. S. Springer. A Model of the Curing Process of Epoxy Matrix Composites. *Progress in Science and Engineering of Composites*, Book 1:23-35, 1982.

10. Costa, C. C. et al., J. of Polymer Materials, no prelo, 2006.
11. V. M. A. Calado, S. G. Advani. Thermoset Cure Kinetics and Rheology. *Transport Process in Composites*, 2000
12. Alfred C. Loos and George S. Springer. Curing of Epoxy Matrix Composites. *Journal of Composite Materials*,17:135-169,1983.
13. ASTM D3878-04a, Standard Terminology for Composite Materials
14. ASTM E1461-01, Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Solids by the Flash Method
15. ASTM C1113-99, Standard Test Method for Thermal Conductivity by Hot Wire
16. Manual da 3M do Brasil, www.3m.com