



M 2021

DESENVOLVIMENTO DE RESINAS POLIMÉRICAS ECO-SUSTENTÁVEIS

**ESTUDO DO EFEITO DE PROCESSAMENTO E PÓS-PROCESSAMENTO NO SEU
DESEMPENHO**

JOÃO CARLOS DA CRUZ COSTA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de resinas poliméricas eco-sustentáveis: estudo do efeito de processamento e pós-processamento no seu desempenho

Dissertação de Mestrado

de

João Carlos da Cruz Costa

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

INEGI - Instituto em ciência e inovação em engenharia mecânica e industrial



Orientador na FEUP: Doutor Ricardo Santos

Coordenador no INEGI: Mestre Joana Guedes Pinto



julho de 2021

Agradecimentos

Ao projeto financiado pela União Europeia sob o programa *Horizon2020*, 760779 - *Smart by Design and Intelligent by Architecture for turbine blade fan and structural components systems* (SMARTFAN) pelo financiamento da investigação que tive oportunidade de realizar.

Ao INEGI por me permitir realizar a minha tese na Unidade de Materiais e Estruturas Compósitas (UMEC) e também ao Laboratório Associado em Energia, Transportes e Aeronáutica (LAETA).

À ARKEMA por disponibilizar a matriz termoplástica que me permitiu desenvolver a presente dissertação.

À FEUP e em particular ao Departamento de Engenharia Química, por me disponibilizarem as melhores condições para aprender. Aos professores pelos ensinamentos transmitidos, bem como pela disponibilidade que sempre demonstraram.

Gostaria de agradecer ao Doutor Ricardo Santos, meu orientador por parte da FEUP, pelo empenho e acompanhamento ao longos destes meses. Agradecer à mestre Joana Guedes por toda a disponibilidade em qualquer altura para prestar o maior apoio possível, por me dar as ferramentas necessárias para a execução da dissertação e por me incentivar a fazer mais e melhor.

Gostaria de deixar uma palavra de apreço à Doutora Marta Martins, à Doutora Susana Sousa, à Doutora Andreia, ao Fábio e ao Daniel por me ajudarem nos contratempos que fui tendo.

Aos meus amigos por me acompanharem nesta longa e bela caminhada, pelas dores de cabeça que passamos e pelos bons momentos vivenciados. A todos os que passaram ao longo da minha vida o meu muito obrigado.

Por fim, mas para as pessoas mais importantes da minha vida, aos meus pais e à minha irmã que sem eles não seria a pessoa que sou.

Resumo

Os materiais compósitos têm vindo a ganhar especial importância nos últimos anos, sendo atualmente utilizados em inúmeras aplicações. Contudo, devido à crescente preocupação pela proteção do meio ambiente, cresceu igualmente a necessidade de substituir e utilizar materiais comuns por materiais com menor impacto ambiental. Assim, materiais compósitos termoendurecíveis têm vindo a ser substituídos (total ou parcialmente) por materiais compósitos termoplásticos, acima de tudo, devido à sua reciclabilidade. Estes materiais, apresentam, contudo, algumas limitações a nível de processamento, utilizando técnicas mais complexas para o seu fabrico comparativamente aos materiais termoendurecíveis. De forma a colmatar a necessidade do mercado e a adaptar processos utilizados na produção de compósitos termoendurecíveis, a ARKEMA desenvolveu uma matriz termoplástica líquida (Elium®), combinando as propriedades de um material termoendurecível com as de um material termoplástico.

Assim, os objetivos da dissertação consistem na caracterização térmica e mecânica da Elium® de modo a verificar quais as vantagens a nível de desempenho relativamente às resinas termoendurecíveis comuns, e para além disso, avaliar as propriedades da matriz após sucessivos ciclos de pós conformações, de modo a compreender o seu efeito nas propriedades da mesma.

Verificou-se que esta matriz polimeriza à temperatura ambiente, contudo as propriedades são melhoradas através de um ciclo de pós-polimerização de 2 horas a 80 °C. Trata-se de um termoplástico amorfo, não apresentando ponto de fusão nem cristalização. Aos 527 °C o material está totalmente degradado, sendo necessário um total de 1,5 MJ para degradar completamente 1 kg da matriz em estudo.

A matriz foi sujeita a um conjunto de ciclos térmicos, verificando-se a melhoria das propriedades mecânicas com o aumento dos ciclos aplicados, observando-se um aumento do módulo de armazenamento de 12,2 % e um aumento na temperatura de transição vítrea de 11,0 % nos ensaios realizados por DMA, nas amostras submetidas a 300 ciclos relativamente às amostras de referência. Relativamente aos ensaios mecânicos de tração verificou-se um aumento de 4,5 % na tensão de rutura do material, uma diminuição da deformação no ponto de rutura de 10,7 % e um aumento no módulo de Young de 18,2 %. O material tornou-se mais frágil e quebradiço com os ciclos aplicados.

Este estudo permitiu verificar que a matriz é reciclável nas condições testadas, revelando-se bastante promissora para um futuro mais sustentável, comprovando ser uma alternativa às resinas termoendurecíveis para a produção de materiais compósitos.

Palavras Chave (Tema): Elium®; Matriz termoplástica líquida; Sustentabilidade; Pós conformação

Abstract

Composite materials have been growing in importance in the latest years and are currently used in a wide range of applications. However, due to concerns with the environmental sustainability, it raised the need to replace traditional materials by materials with a lower environmental impact. Thus, thermosetting composite materials have been replaced (totally or partially) by thermoplastic composite materials, mainly due to their recyclability. These materials, however, have some limitations in terms of processing, employing more complex techniques for their manufacture compared to thermosetting materials. To meet the market needs and adapt processes used in the production of thermosetting composites, ARKEMA developed a liquid thermoplastic matrix (Elium®), combining the properties of a thermosetting material with those of a thermoplastic material.

Thus, the objectives of this dissertation consist in the thermal and mechanical characterization of Elium® to verify its performance advantages over standard thermosetting resins, and also to evaluate the properties of the matrix after successive cycles of post forming, in order to understand its effect on its properties.

It was found that this matrix polymerizes at room temperature, however the properties are improved by a 2 hour post polymerization cycle at 80 °C. The formed polymer is an amorphous thermoplastic with no melting point and no crystallization. At 527 °C the material is fully degraded, requiring a total of 1,5 MJ to fully degrade 1 kg of the matrix under analysis.

The matrix was subjected to a series of thermal cycles, from which an increase in mechanical properties was observed, with an increase in storage modulus of 12,2% and an increase in the glass transition temperature of 11,0% in the tests performed by DMA, in the samples subjected to 300 cycles relative to the reference samples. For the mechanical tensile tests, it was found an increase of 4,5% in the tensile strength of the material, a decrease in the strain at the breaking point of 10,7% and an increase in Young's modulus of 18,2%. The material became more brittle and fragile with the cycles applied.

This study revealed that the matrix is recyclable under the conditions tested, showing a promising approach for a more sustainable future, proving to be an alternative to thermosetting resins to produce composite materials.

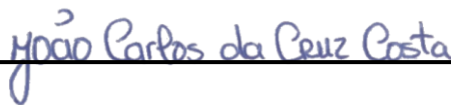
Keywords (Theme):

Elium®; Thermoplastic liquid matrix; Sustainability; Postforming

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 5 de julho de 2021

A handwritten signature in blue ink, reading "João Carlos da Cruz Costa", is positioned above a solid black horizontal line.

(João Carlos da Cruz Costa)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	INEGI.....	1
1.2	Contributos do autor para o Trabalho	2
1.3	Organização da Dissertação	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Considerações iniciais.....	3
2.2	Materiais compósitos	3
2.3	Matriz	4
2.3.1	Matriz metálica.....	5
2.3.2	Matriz cerâmica	5
2.3.3	Matriz polimérica	6
2.4	Reciclagem dos compósitos/ciclo de vida dos compósitos	12
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Materiais.....	15
3.2	Preparação de materiais.....	15
3.3	Técnicas de caracterização	17
3.3.1	Calorimetria de varrimento diferencial.....	17
3.3.2	Análise mecânica dinâmica	18
3.3.3	Análise termogravimétrica	19
3.3.4	Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier	20
3.3.5	Ensaio mecânicos de tração	20
3.4	Elum®: análise preliminar e caracterização	21
3.4.1	Estudo e otimização das condições de polimerização	21
3.4.2	Caraterização.....	22
3.5	Pós conformação	23
3.5.1	Estudos preliminares	23
3.5.2	Estudos de pós conformação	23

4	Resultados e Discussão.....	27
4.1	Análise preliminar e caracterização da Elium®	27
4.1.1	Estudos preliminares	27
4.1.2	Caraterização da Elium®	30
4.2	Ensaio de pós-conformação	33
4.2.1	Definição das condições de pós-conformação	33
4.2.2	Ensaio de pós-conformação e caracterização.....	34
5	Conclusões	43
6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	45
6.3	Apreciação Final	45
7	Referências	47
	Anexo A - Elium®	51
	Anexo B - Iniciador peróxido	53

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Resistência mecânica versus massa volúmica para diferentes classes de materiais.</i>	3
<i>Figura 2: Representação dos constituintes de um material compósito.</i>	4
<i>Figura 3: Aplicações dos materiais compósitos.</i>	4
<i>Figura 4: Classificação das matrizes utilizadas num material compósito.</i>	5
<i>Figura 5: Etapas da polimerização do polietileno.</i>	6
<i>Figura 6: Reação de polimerização por condensação do poli(etileno tereftalato).</i>	7
<i>Figura 7: Resinas termoendurecíveis utilizadas em compósitos não estrutural ou semiestrutural e em compósitos de alta resistência.</i>	8
<i>Figura 8: Grupo epóxi.</i>	8
<i>Figura 9: Produção de uma resina epóxi através da reação entre o bisfenol A e a epicloridrina.</i>	9
<i>Figura 10: Processo de cura de uma resina epoxídica.</i>	9
<i>Figura 11: Classificação dos termoplásticos consoante a performance e estrutura (adaptado).</i>	10
<i>Figura 12: Reação de polimerização do PMMA.</i>	11
<i>Figura 13: Pás eólicas em aterro.</i>	14
<i>Figura 14: Moldes de silicone utilizados para a preparação dos provetes de tração (esquerda) e DMA (direita).</i>	16
<i>Figura 15: Estufa existente no INEGI.</i>	16
<i>Figura 16: Equipamento DSC existente no INEGI.</i>	18
<i>Figura 17: Posição da amostra e referência no equipamento de DSC.</i>	18
<i>Figura 18: DMA existente no INEGI.</i>	19
<i>Figura 19: Equipamento de FTIR existente nas instalações do CETRIB.</i>	20
<i>Figura 20: Equipamento para os ensaios mecânicos de tração existente no INEGI.</i>	21
<i>Figura 21: Ciclo de temperatura realizado através do DSC.</i>	23
<i>Figura 22: Equipamento utilizado nos estudos de pós-conformação.</i>	24
<i>Figura 23: Ciclo de temperatura realizado.</i>	24
<i>Figura 24: Representação esquemática do provete utilizado na norma ISO527-2 1A.</i>	25
<i>Figura 25: Extensómetro de caracol utilizado no ensaio mecânico de tração.</i>	26
<i>Figura 26: Análise visual das amostras testadas.</i>	27
<i>Figura 27: Calor residual presente na amostra sem tratamento de pós-polimerização.</i>	28

<i>Figura 28: Ensaio DSC para os diferentes ciclos térmicos de pós-polimerização.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 29: Curva de TGA e curva derivada da TGA (DTG).....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 30: DSC para determinação da existência de fusão e cristalização.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 31: Evolução da temperatura de transição vítrea ao longo dos ciclos térmicos, através da técnica de DSC.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 32: Evolução do módulo de armazenamento ao longo dos ciclos de pós-conformação.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 33: Módulo de armazenamento para as amostras em estudo.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 34: Fator de perda para as amostras em estudo.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 35: Provetes de tração testados: referência (esquerda), intermédio (centro) e final (direita).</i>	<i>37</i>
<i>Figura 36: Gráfico tensão-deformação representativo para cada tipologia de amostra analisada.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 37: Tensão de rutura para os diferentes estágios de pós-conformação.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 38: Deformação no ponto de rutura para os diferentes estágios de pós-conformação.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 39: Módulo de elasticidade para os diferentes estágios de pós-conformação.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 40: Espectros de FTIR para as amostras em estudo.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 41: Representação do ácido metacrílico.</i>	<i>42</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Propriedades e aplicações dos metais utilizados em compósitos de matriz metálica.</i>	<i>5</i>
<i>Tabela 2: Características dos materiais utilizados na produção da resina.</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 3: Dimensões, quantidade de provetes produzidos e condições testadas.</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 4: Condições de pós-polimerização.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 5: Dimensões recomendadas para os provetes, segundo a norma ISO527-2 1A.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 6: Espessura das diferentes amostras testadas.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 7: Temperaturas de transição vítrea para as diferentes condições.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 8: Resultados dos testes de adesão.</i>	<i>33</i>

Notação e Glossário

T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
G'	Módulo de armazenamento	MPa
G''	Módulo de perda	MPa
$\tan(\delta)$	Fator de perda	adimensional
σ	Tensão	MPa
F	Força aplicada	N
A_0	Área de secção reta inicial do provete	mm ²
ε	Deformação	mm ou %
l_0	Comprimento inicial do provete	mm
l	Comprimento do provete	mm
E	Módulo de elasticidade / Young	GPa

Lista de Siglas e Acrónimos

ATR	Reflexão total atenuada (do inglês <i>Attenuated total reflectance</i>)
DMA	Análise mecânica dinâmica (do inglês <i>Dynamic mechanical analysis</i>)
DSC	Calorimetria de varrimento diferencial (do inglês <i>Differential scanning calorimetry</i>)
DTGA	Derivada da TGA
FTIR	Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
IV	Infravermelho
PMMA	Poli(metil metacrilato)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric analysis</i>)

1 Introdução

Nos últimos anos, os materiais compósitos têm ganho elevada importância principalmente para o desenvolvimento de aplicações industriais de alta performance, uma vez que estes materiais apresentam um peso mais baixo e propriedades mecânicas melhoradas relativamente aos materiais comuns.

Grande parte dos compósitos utilizados são de matriz termoendurecível, não podendo ser reciclados no final de vida do material e consequentemente apresentando um grande impacto a nível ambiental, uma vez que são necessários mais matérias primas e recursos para a produção de um novo compósito [1]. Deste modo, há a necessidade de encontrar alternativas mais sustentáveis, como os materiais de base bio e recicláveis. Outra alternativa aos materiais termoendurecíveis são os materiais termoplásticos que permitem o reprocessamento e reciclabilidade. Neste caso os recursos humanos e energéticos são orientados para a sua recuperação, com vista à economia circular. Contudo, relativamente aos materiais termoendurecíveis, os materiais termoplásticos apresentam propriedades mecânicas mais baixas e devido à sua elevada viscosidade é mais difícil impregnar fibras requerendo equipamentos de produção mais complexos.

Recentemente, a Arkema desenvolveu um material termoplástico que é líquido à temperatura ambiente antes da sua polimerização, denominado Elium®, a qual apresenta propriedades de um material termoplástico (reciclabilidade, termoconformação, elevada tenacidade) combinadas com as dos termoendurecíveis (fácil processamento, baixa viscosidade). Por ser relativamente recente e parecer uma alternativa válida aos termoendurecíveis, será alvo de estudo na presente dissertação.

1.1 INEGI

A presente dissertação teve lugar no Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial - INEGI. Trata-se de um Centro de Interface Tecnológico, criado em 1986. A missão deste instituto é a contribuição para o desenvolvimento da indústria e da economia em geral, através da inovação, e garantir o desenvolvimento pessoal e profissional dos seus colaboradores. O INEGI dedica-se à realização de atividades de investigação, inovação e transferência de tecnologia, consultoria científica e prestação de serviços [2].

O INEGI encontra-se dividido em várias unidades de acordo com as diferentes áreas de negócio. Grande parte da atividade experimental foi desenvolvida nos laboratórios da Unidade de Materiais e Estruturas Compósitas (UMEC).

1.2 Contributos do autor para o Trabalho

Com a presente dissertação é esperado um contributo para o estado de arte atualmente existente, uma vez que o material em estudo é relativamente recente e ainda pouco estudado.

Assim, os objetivos gerais da presente dissertação consistem na caracterização da nova matriz termoplástica Elium®, assim como o estudo das condições de processamento e pós processamento da matriz termoplástica e respetiva caracterização.

Para tal, estudou-se o comportamento da mistura dos componentes e da polimerização à temperatura ambiente, otimizando as propriedades com um estudo das condições de pós-polimerização. Posteriormente, procedeu-se à caracterização das mesmas. Após a definição das condições de pós-conformação, procedeu-se à realização de ciclos térmicos acompanhando a evolução das propriedades das amostras sujeitas a estes ciclos, com posterior caracterização das mesmas.

1.3 Organização da Dissertação

A presente dissertação está dividida em 7 capítulos. O capítulo inicial é referente à “Introdução” e pretende dar a conhecer um problema presente na atualidade, os objetivos da dissertação, a empresa que acolheu o tema e as contribuições do autor. No segundo capítulo, é apresentado o “Contexto e Estado da Arte” onde se aborda um pouco sobre os materiais compósitos, as matrizes, uma matriz emergente no mercado (Elium®) e a reciclabilidade dos compósitos. O capítulo três referente aos “Materiais e Métodos” pretende dar a conhecer os materiais, a descrição das técnicas e os procedimentos utilizados e os equipamentos. No capítulo quatro, “Resultados e Discussão”, apresentam-se os principais resultados dos ensaios realizados à matriz e a respetiva discussão. No capítulo cinco, “Conclusões”, são apresentadas as principais conclusões da presente dissertação. No sexto capítulo é avaliado o trabalho realizado permitindo perceber se os objetivos foram atingidos e propor melhorias num futuro trabalho de investigação. No sétimo capítulo estão listadas as referências utilizadas ao longo da presente dissertação.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Considerações iniciais

No presente capítulo os diferentes tipos de materiais compósitos serão abordados, classificando-os quanto à matriz e as suas diversas aplicações. Será dada ênfase às matrizes poliméricas que se encontram subdivididas em termoplásticas e termoendurecíveis, apresentando as suas características e vantagens. A resina epóxi é das mais utilizadas para a produção de materiais compósitos termoendurecíveis, e, portanto, será enfatizada. Contudo, devido a uma maior preocupação pela sustentabilidade é necessária a substituição de compostos originais do petróleo por compostos bio ou por compostos mais amigos do ambiente. Por isso, uma nova matriz termoplástica líquida, Elium®, será apresentada como uma opção mais sustentável, que poderá ser uma das soluções para a diminuição dos impactos ambientais.

2.2 Materiais compósitos

Ao longo dos séculos, os materiais compósitos foram sendo utilizados, mas só recentemente foram alvo de maior interesse. Os tijolos de argila reforçados com fibra de palha são um dos exemplos de compósitos inicialmente utilizados, incluindo também a madeira (compósito natural) em que as fibras de celulose estão envoltas na lenhina. Em meados do séc. XX estes materiais foram ganhando maior interesse devido à necessidade de combinações de materiais que forneçam propriedades, como baixa massa, aliada a alta resistência mecânica, não existindo esta sinergia em outros materiais como as ligas metálicas, nos polímeros e nos cerâmicos (Figura 1) [3].

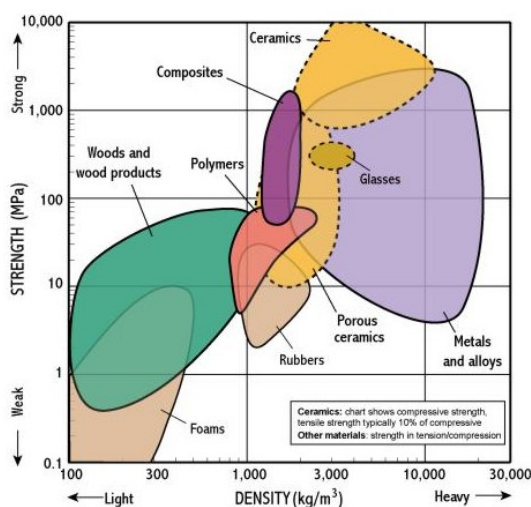


Figura 1: Resistência mecânica versus massa volúmica para diferentes classes de materiais [4].

Os compósitos são materiais multifásicos que apresentam uma interface bem definida. Estes são formados pelo menos por duas fases, em que uma delas é denominado por reforço (fase dispersa) que está inserido numa matriz (fase contínua) (Figura 2). Os materiais compósitos destacam-se pelo facto de adquirirem propriedades únicas devido à sinergia entre ambas as fases que nunca poderiam ser obtidas quando as fases se encontram isoladas [3].

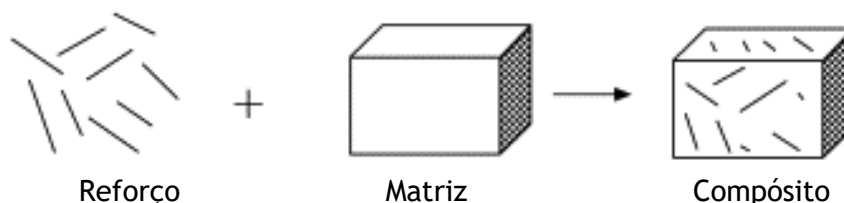


Figura 2: Representação dos constituintes de um material compósito [5].

Esta classe de materiais é aplicada em diversas indústrias, mas com especial ênfase na indústria aeroespacial, náutica e de transporte (Figura 3), em que são necessários materiais que além de apresentarem resistência mecânica, sejam leves, de modo a aumentar a performance e reduzir custos [6].



Figura 3: Aplicações dos materiais compósitos.

Os reforços, nomeadamente as fibras, apresentam excelentes propriedades mecânicas relativamente aos materiais idênticos na forma maciça, no entanto apesar das suas propriedades, as fibras não podem ser utilizadas isoladas. Deste modo é importante a utilização de uma matriz que suporte e una as fibras, para que possa ter aplicação na indústria [7].

2.3 Matriz

A matriz de um compósito é responsável por manter as fibras unidas, protegê-las da exposição ao ambiente e distribuir as forças uniformemente entre elas de modo a que estejam sujeitas à mesma tensão melhorando a resistência ao impacto e à fratura [3]. A matriz apresenta propriedades mecânicas, como a densidade, rigidez e tensão, inferiores às observadas nas fibras, podendo exibir comportamento frágil, dúctil, elástico ou plástico.

As matrizes podem classificar-se em cerâmicas, metálicas e poliméricas, sendo estas últimas subdivididas em termoendurecíveis e termoplásticas (Figura 4).

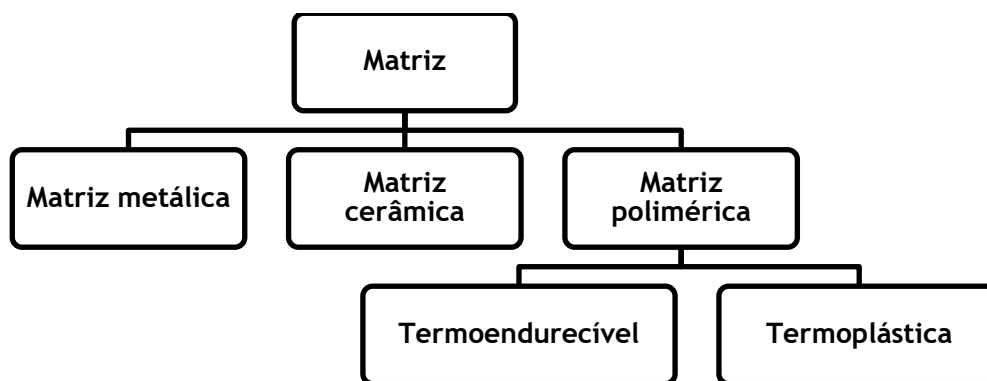


Figura 4: Classificação das matrizes utilizadas num material compósito.

2.3.1 Matriz metálica

Os compósitos de matriz metálica são reconhecidos como materiais avançados. Apresentam propriedades mecânicas e térmicas melhoradas face aos materiais convencionais, bem como elevada resistência ao desgaste e boa condutividade térmica [8]. Os metais mais utilizados nestes compósitos são: alumínio, ferro, cobre, magnésio, níquel e titânio. Algumas ligas convencionais estão a ser substituídas por materiais compósitos metálicos devido às suas boas propriedades mecânicas que permitem reduzir custos [6]. Na Tabela 1 estão representadas algumas aplicações e propriedades para alguns destes metais.

Tabela 1: Propriedades e aplicações dos metais utilizados em compósitos de matriz metálica [8].

	Alumínio	Titânio	Magnésio	Cobre
Propriedades	Baixa densidade Resistência à corrosão	Resistência às altas temperaturas Resistência à corrosão	Mais leve dos materiais não ferrosos	Boa resistência ao desgaste
Aplicações	Setor automóvel e aeroespacial	Componentes aeroespaciais	Equipamento eletrónico e aplicações aeroespaciais	Eletrónica

2.3.2 Matriz cerâmica

As matrizes cerâmicas são descritas como materiais sólidos que apresentam geralmente ligações iónicas muito fortes, podendo apresentar em alguns casos ligações covalentes. Esta classe de materiais apresenta elevados pontos de fusão, resistência à corrosão, boa estabilidade a altas temperaturas e elevada resistência à compressão. Desta maneira, estes tipos de matrizes são ideais para aplicações que requerem um material que seja exposto a temperaturas muito elevadas. Um dos principais problemas da utilização de matrizes cerâmicas, resulta no

facto de estas apresentarem falhas a baixa tensão e por isso, não poderem ser aplicadas de forma tão vasta como os outros tipos de matrizes [8]. Este tipo de matriz pode ser utilizado nos setores da aviação (válvulas de motor e turbinas), do espaço (proteção térmica na entrada da atmosfera terrestre) e da energia (paredes de reatores de fusão) [3].

2.3.3 Matriz polimérica

As matrizes poliméricas são amplamente utilizadas para a produção de materiais compósitos, podendo ser subdivididas em termoendurecíveis e termoplásticas, como será abordado posteriormente. Como a própria designação o indica, uma matriz polimérica é constituída por um material polimérico. Os polímeros são macromoléculas constituídas por moléculas de menores dimensões chamados *meros*. A unidade mais simples é o monómero, que se liga sucessivamente entre si, originando moléculas maiores, através de uma reação de polimerização. As reações de polimerização podem ser de adição ou de condensação.

A polimerização por adição, também denominada de polimerização por reação em cadeia, é um processo através do qual os monómeros são ligados uns aos outros consecutivamente, para dar origem a uma cadeia linear de polímero. Este tipo de polimerização dá-se em três etapas: iniciação, propagação e terminação (Figura 5). Este tipo de polimerização é normalmente utilizado na produção de polietileno, polipropileno ou poliestireno [3].

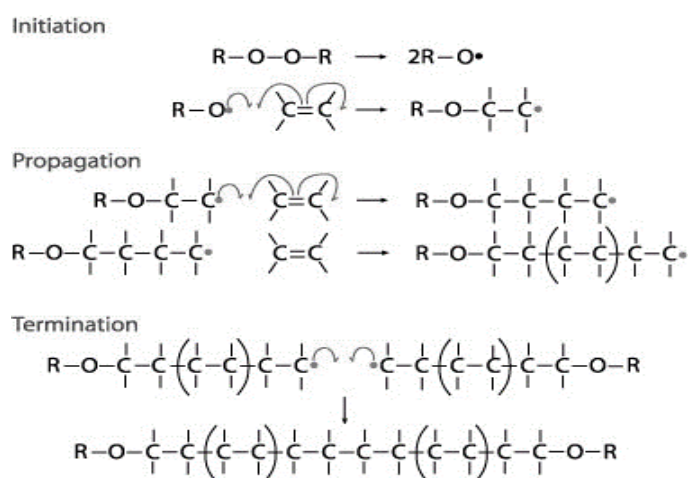


Figura 5: Etapas da polimerização do polietileno [9].

Na polimerização por condensação a formação do polímero ocorre através de reações químicas intermoleculares, podendo envolver mais do que um tipo de monómero. Da reação, além da cadeia polimérica, forma-se um subproduto normalmente água que poderá ser eliminado ou condensado. O poli(etileno tereftalato), designado normalmente por PET, e utilizado nas garrafas de água, forma-se através de polimerização por condensação (Figura 6).

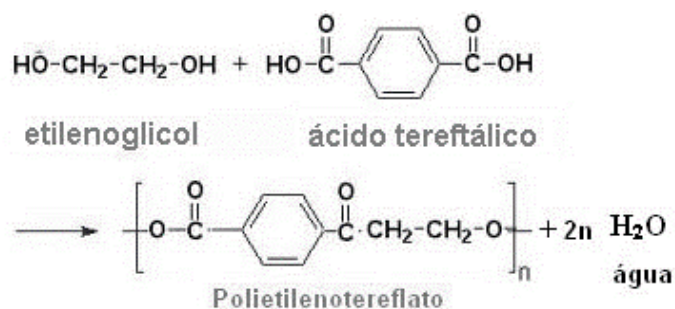


Figura 6: Reação de polimerização por condensação do poli(etileno tereftalato).

Neste processo de polimerização é necessário entender o tipo de características para o polímero final, uma vez que a quantidade de grupos funcionais dos monómeros, permite a presença de ligações cruzadas e em rede.

Como referido anteriormente, as matrizes poliméricas podem ser subdivididas em termoendurecíveis ou termoplásticas, apresentando propriedades e aplicações distintas.

2.3.3.1 Matriz polimérica termoendurecível

As matrizes termoendurecíveis são constituídas por polímeros que apresentam elevado grau de reticulação, sendo bastante rígidas. Deste modo, este tipo de matriz não pode ser reprocessada. A produção da resina termoendurecível ocorre em duas fases. A primeira fase diz respeito à preparação do material polimérico (muitas vezes denominado pré-polímero). A segunda fase, denominada cura, é o processo em que o conteúdo polimérico é convertido num material duro e rígido, através de aquecimento, pressão ou adição de catalisador. Durante esta fase ocorrem alterações químicas e estruturais a nível molecular (ligações cruzadas ou em rede). A cura pode ser realizada à temperatura ambiente, no entanto, adquirem propriedades mecânicas mais elevadas quando sofrem um tratamento de pós-cura a temperatura mais elevadas [10].

Uma das vantagens deste tipo de matriz, está relacionada com a impregnação uniforme do reforço, uma vez que apresentam viscosidade mais baixa no momento da sua combinação com as fibras. As principais vantagens deste tipo de matriz, reside no facto de serem rígidas, apresentarem elevada resistência química e elétrica e os métodos de produção serem simples e mais baratos, uma vez que é possível a produção a temperaturas e pressões mais baixas [7]. O facto de este tipo de matriz não poder ser reprocessada, leva a que estes materiais não possam ser reaproveitados, além disso, este tipo de matriz apresenta baixa reciclabilidade, sendo os processos para reciclagem de compósitos termoendurecíveis complexos e economicamente pouco viáveis, levando a que os materiais sejam descartados como lixo.

Na Figura 7 estão representados alguns exemplos de resinas termoendurecíveis utilizadas em compósitos não estruturais ou semiestruturais e em compósitos avançados de alta resistência.

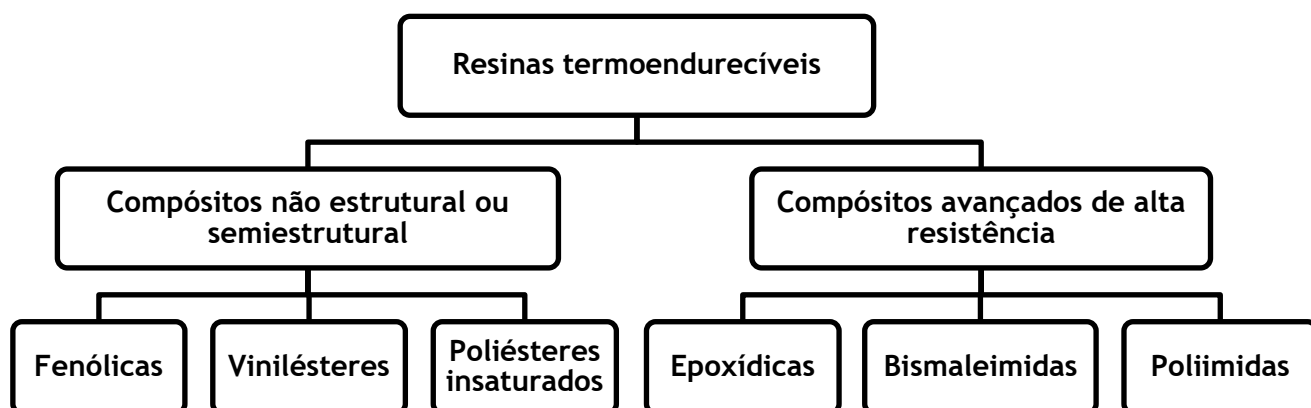


Figura 7: Resinas termoendurecíveis utilizadas em compósitos não estrutural ou semiestrutural e em compósitos de alta resistência.

2.3.3.1.1 Resina epóxi:

A resina epóxi é uma das resinas termoendurecíveis mais utilizadas na produção de materiais compósitos termoendurecíveis devido à grande variedade de propriedades que estas exibem, além disso reagem com um elevado número de endurecedores, têm excelente adesão numa grande quantidade de fibras e substratos e apresenta bom custo benefício [10].

O grupo epóxi consiste num oxigénio que está ligado a dois carbonos (Figura 8). A cura da resina é promovida através da combinação do grupo epóxi do monómero com grupos reativos. Estes grupos estão presentes em endurecedores, como por exemplo aminas aromáticas e alifáticas, anidridos e poliamidas.

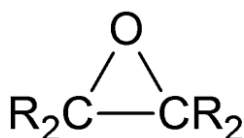


Figura 8: Grupo epóxi.

O desempenho destas resinas não depende apenas dos componentes utilizados, mas também da proporção resina/iniciador, bem como das condições da cura (tempo e temperatura). Esta variedade de condições permitem ter uma gama elevada de propriedades, tornando-as versáteis [11].

Os monómeros epóxis são produzidos através de uma reação de condensação entre epicloridrina e uma amina aromática, fenóis ou polióis. Uma das resinas epóxi mais comuns resulta da combinação entre o bisfenol A (4,4 (propano-2,2-diol)difenol) e a epicloridrina, na presença de catalisador (hidróxido de sódio) (Figura 9).

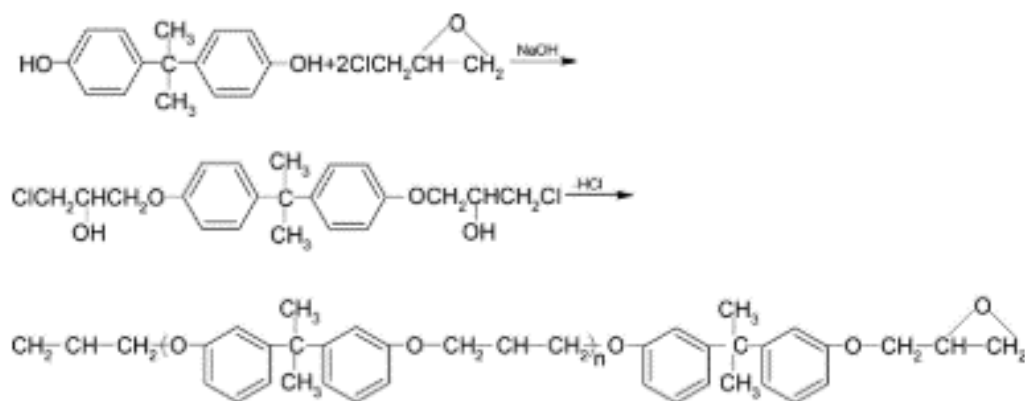


Figura 9: Produção de uma resina epóxi através da reação entre o bisfenol A e a epiclorigdrina [11].

Desta reação resulta uma cadeia polimérica linear com os grupos epóxi nas duas extremidades, ou seja, bi-funcional. Contudo, o aumento da funcionalidade da resina, e, por conseguinte, o aumento das ramificações e ligações em rede, pode ser obtida através de outros reagentes, como por exemplo, a reação de condensação entre um trifenol e a epiclorigdrina. Com o pré-polímero formado é necessário adicionar agentes de cura, que irão promover as reações entre os grupos reativos da cadeia (por exemplo, grupo hidroxilo) com os grupos epóxi, deste modo verifica-se o aumento da reticulação e por isso o endurecimento da resina (Figura 10) [11].

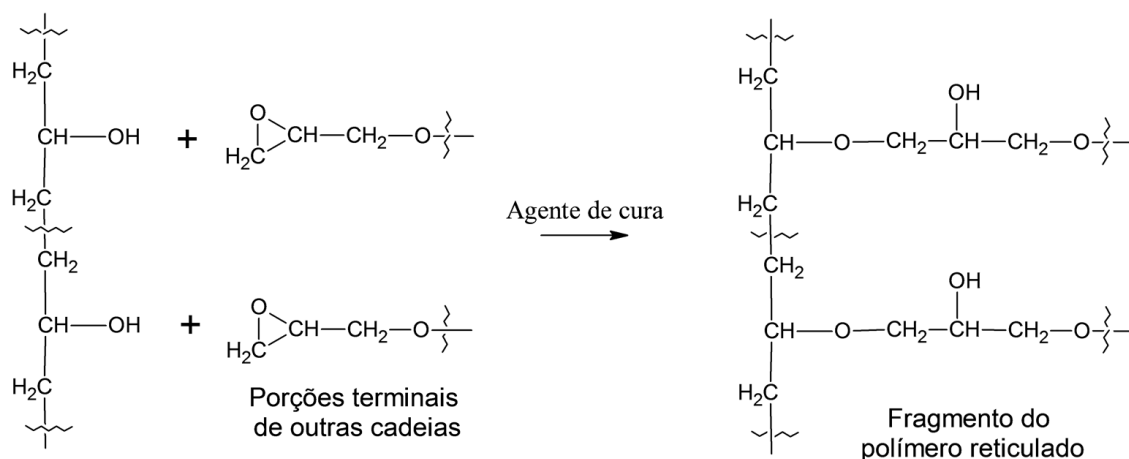


Figura 10: Processo de cura de uma resina epoxídica [11].

2.3.3.2 Matriz polimérica termoplástica

As matrizes termoplásticas apresentam-se normalmente sólidas à temperatura ambiente, e são processadas através da ação de pressão e temperatura. Estas matrizes são constituídas por longas cadeias poliméricas lineares sem reticulação, com ligações intermoleculares de baixa energia (ligações de Van der Waals). Deste modo, as ligações podem ser quebradas temporariamente através da ação da temperatura, permitindo a reconformação ou o seu reproprocessamento [7]. Existe um número limite de ciclos de processamento antes das

propriedades da resina decaírem drasticamente. Este tipo de matriz apresenta elevada tenacidade, elevada resistência ao impacto e reduzida higroscopicidade comparativamente às matrizes termoendurecíveis [12].

Devido ao seu estado sólido à temperatura ambiente as matrizes termoendurecíveis requerem processamentos mais complexos com temperatura e pressão de forma a garantir a total impregnação das fibras.

Os termoplásticos apresentam uma grande variedade de aplicações. Na Figura 11 estão classificados alguns termoplásticos consoante a sua estrutura (cristalina ou amorfa) e performance (plásticos comuns, plásticos de engenharia ou plásticos de engenharia de alto desempenho).

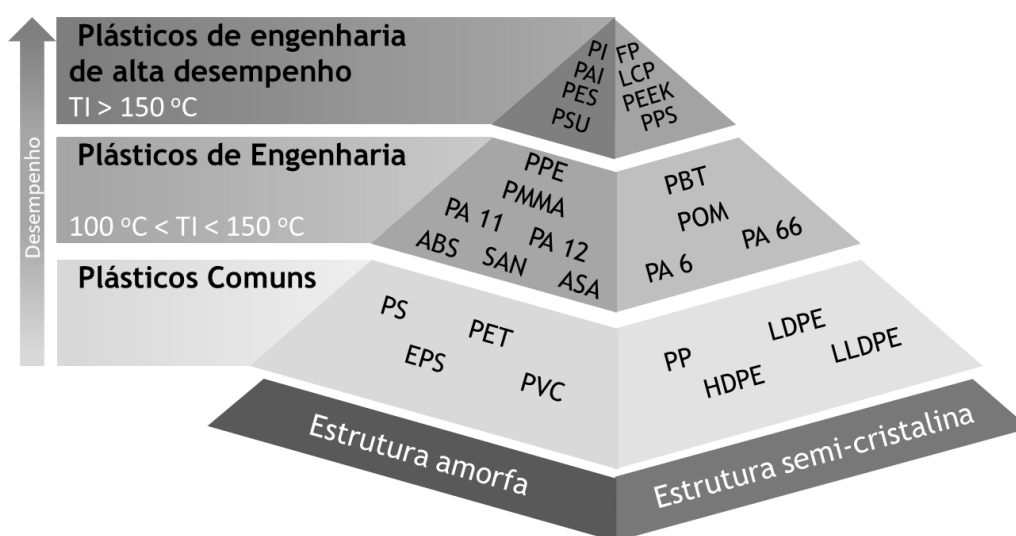


Figura 11: Classificação dos termoplásticos consoante a performance e estrutura (adaptado) [13].

Apesar de atualmente as matrizes termoendurecíveis serem as mais utilizadas, é necessário ter em conta o impacto que estas resinas provocam no meio ambiente. Deste modo, as matrizes termoplásticas vão adquirir novamente um papel importante num futuro próximo, devido ao aumento da preocupação relativamente a um futuro sustentável e menos dependente do petróleo, apresentando a grande vantagem de poderem ser recicladas e reprocessadas.

2.3.3.2.1 Elium®

A Arkema, um grupo industrial francês fundado em 2004, concebe materiais para responder à procura crescente no mercado de materiais inovadores e sustentáveis com especialização na área dos materiais em polímeros técnicos, resinas para tintas e adesivos. Estes materiais podem ser utilizados em aplicações onde é requerida baixa massa, durabilidade, reciclabilidade, impermeabilização, filtração ou adesão. Recentemente, esta empresa introduziu no mercado um termoplástico líquido à temperatura ambiente denominado Elium® [14].

A Elium®, trata-se de uma matriz polimérica à base monómeros de metacrilato de metilo e outros co-polímeros acrílicos, que dão origem ao poli(metil metacrilato) (Figura 12) da qual as suas composições específicas e outros componentes utilizados como cargas e aditivos são desconhecidos.

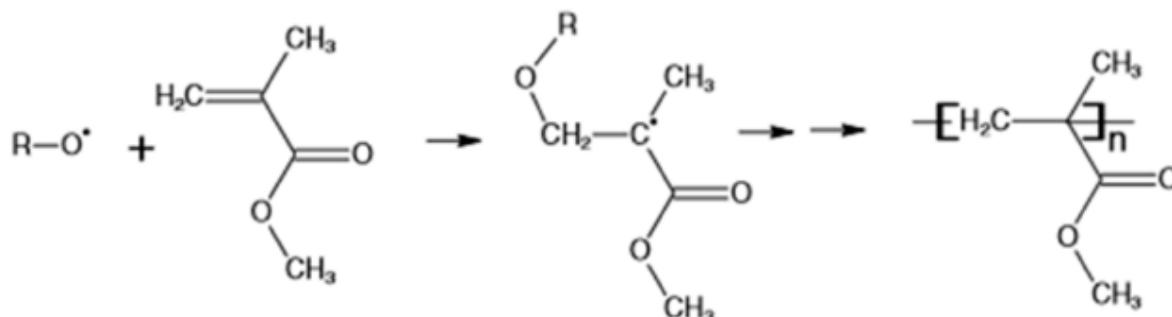


Figura 12: Reação de polimerização do PMMA.

Elium® é a primeira matriz termoplástica líquida comercializada para a produção de compósitos termoplásticos com propriedades mecânicas similares às resinas termoendurecíveis. Esta matriz termoplástica apresenta compatibilidade com as fibras de vidro, fibras de carbono e fibras naturais. Devido ao estado líquido da Elium®, podem ser utilizados os mesmos processos de fabrico usados para a produção de compósitos termoendurecíveis. Deste modo, esta matriz termoplástica líquida, poderá ser uma alternativa ideal à utilização de resinas epoxídicas, pois além de apresentar propriedades similares, apresenta ainda a vantagem de poderem ser recicladas e reprocessadas. Deste modo, através da utilização da Elium® é possível desenvolver materiais eco-sustentáveis, uma vez que é possível reduzir o desperdício de materiais devido a defeitos no momento de fabrico, e ainda dar uma nova vida aos materiais em fim de vida, através da sua reciclagem [15].

Quando combinada com um iniciador peróxido, inicia-se a polimerização, tornando a mistura Elium® e iniciador sólida. Segundo estudo de Raponi *et al.* (2017) a concentração de iniciador utilizado na preparação da matriz influencia as propriedades do material, uma vez que a maior quantidade do iniciador peróxido conduz a uma maior reatividade. Para valores mais baixos de iniciador verifica-se menos radicais distribuídos o que leva à formação de menos cadeias poliméricas, no entanto apresentam maior comprimento; por outro lado, com alta concentração de iniciador observa-se um crescimento competitivo entre as cadeias levando a que estas apresentem menor comprimento. As propriedades mecânicas são afetadas uma vez que cadeias menores significam massas molares inferiores. A massa molar é um fator determinante nas propriedades do material, visto que quanto menor for a massa molar, mais extremidades livres existem, o que leva a um maior volume livre entre as diversas cadeias provocando uma diminuição da temperatura de transição vítrea [16].

Vários estudos foram realizados para determinar as propriedades dos compósitos utilizando a Elium®. Bhudolia em colaboração com outros autores apresentam vários artigos em que fazem um estudo da Elium®, comparando com as resinas epóxi convencionais. Normalmente os compósitos termoplásticos apresentam melhores propriedades fora do plano, no entanto apresentam um desempenho entre 10% a 20% inferiores em propriedades como flexão e compressão. Bhudolia estudou a capacidade de absorção de energia a impactos para compósitos de Elium reforçados com fibra [17],[18], as propriedades de flexão [19],[20] entre outros estudos relevantes para a caracterização da matriz/compósito. Budholia *et al.* (2018) estudaram a resistência à fratura interlaminar de Modo I (Modo I ILFT) dos compósitos, verificando que os compósitos (Elium®) de camada fina mostraram propriedades do Modo I ILFT 30% mais elevadas comparativamente aos compósitos (Elium®) de camada grossa e 72 % mais elevados que os compósitos de camada fina utilizando uma matriz epóxi. Assim, puderam concluir que os compósitos com Elium® apresentam uma resistência às fissuras superiores aos compósitos epoxídicos tradicionais, devido à maior adesão que a Elium® estabelecem com as fibras. Foi ainda possível concluir que os compósitos Elium® apresentam uma excelente resistência à fratura interlaminar tornando-os um substituto competitivo dos compósitos à base de epóxi [21]. Num estudo posterior dos mesmos autores, Bhudolia *et al.* (2019) estudaram o efeito da pós-polimerização de 80 °C durante 2 horas num compósito Elium® reforçado com fibra, verificando um aumento na resistência à flexão e no módulo de 21% e 11% respetivamente, quando comparado com os compósitos sem pós-polimerização. Este aumento das propriedades deve-se essencialmente a uma forte adesão das fibras à matriz [19].

2.4 Reciclagem dos compósitos/ciclo de vida dos compósitos

Devido à crescente utilização dos materiais compósitos termoendurecíveis, é cada vez mais necessário desenvolver alternativas para o seu fim de vida. A reciclagem de compósitos ainda não é amplamente realizada, devido algumas dificuldades como: estes materiais são constituídos por matriz, reforço e muitas vezes cargas, o que faz com que a sua composição seja complexa. Este facto dificulta a separação de todas as fases; as resinas termoendurecíveis não podem ser moldadas novamente; por vezes os materiais compósitos são combinados com outros materiais, como componentes metálicos [22].

Atualmente, as técnicas de reciclagem dos compósitos mais utilizadas são a trituração mecânica, pirólise, incineração e solvólise [7].

A trituração mecânica é um processo em que por ação mecânica (como moagem) os resíduos dos compósitos são finamente divididos de modo a poderem ser utilizados como cargas em outros materiais. Normalmente, são utilizados no ramo da construção civil, nomeadamente no

fabrico de cimentos. É um dos métodos mais utilizados no entanto não é possível recuperar a fibra [7].

A pirólise consiste na decomposição do polímero a temperaturas elevadas e na ausência de oxigénio, produzindo-se hidrocarbonetos reutilizáveis contribuindo para a preservação dos recursos à base de petróleo. Como as temperaturas são inferiores à da queima, é possível reaproveitar as fibras que apresentam elevado valor económico. As fibras recicladas são normalmente descontínuas e mais curtas, afetando a sua qualidade. Deste modo uma quantidade de fibra original deve ser adicionada às fibras recicladas para que não sejam observadas perdas significativas nas propriedades do novo compósito [23].

Na incineração os compósitos são queimados e reduzidos a cinza perdendo materiais com grande conteúdo económico. Os gases podem ser aproveitados para outros fins, mas trata-se de um método que conduz a um elevado grau de poluição [7].

A solvólise é um processo inserido na reciclagem química que consiste na dissolução dos polímeros através da utilização de solventes químicos, onde as fibras são recuperadas não se observando uma perda de propriedades físicas ou mecânicas. Além deste processo a despolimerização também é um processo químico que permite a recuperação das fibras e a redução do material polimérico nos seus monómeros [24].

Allagui *et al.* (2021) referem nos seus estudos uma técnica de reciclagem baseada no processo de termocompressão. Esta técnica foi desenvolvida com base nos progressos alcançados no processamento de pré-impregnados termoplásticos e consiste na produção de um compósito reforçado com fibra curta, uma vez que as placas de compósito são cortadas em dimensões mais reduzidas, para serem sobrepostas e posteriormente aquecidas e submetidas a uma pressão. O processo consistiu em aquecer amostras de Elium a 170 °C conjuntamente com a aplicação de pressão durante 20 minutos de 5 bar. Avaliaram as propriedades para 5 ciclos de termocompressão e verificou-se que com o aumento dos ciclos observou-se uma diminuição das propriedades mecânicas. Verificou-se ainda que ocorre um aumento da densidade das amostras devido à formação de regiões cristalinas provocadas pela pressão aplicada nas amostras, observando-se maior opacidade e escurecimento. Segundo Kholodovych *et al.* a maior densidade da amostra provoca uma melhoria nas propriedades dos polímeros, nomeadamente da rigidez, da dureza e da tensão. No entanto, o aumento da rigidez torna o material mais frágil. Relativamente ao estudo de termocompressão observou-se uma diminuição das propriedades devido aos sucessivos cortes das placas que provoca a cisão nas cadeias poliméricas [25].

Um dos exemplos mais impactantes da não reciclagem de compósitos é o caso das pás eólicas dos aerogeradores. Com os incentivos para a obtenção de energia através de fontes renováveis os aerogeradores têm sido uma aposta recorrente e com um provável crescimento nas próximas

décadas, por isso, é necessário o desenvolvimento de aerogeradores que apresentem melhor desempenho e sejam mais amigos do ambiente. Apesar da torre eólica ser praticamente toda reciclável, as pás eólicas são um grande problema a necessitar de solução. As pás eólicas constituídas por resina epóxi e fibra de vidro têm como destino os aterros (Figura 13) [26].



Figura 13: Pás eólicas em aterro [26].

Têm sido realizados diversos estudos com o intuito de resolver o problema da necessidade de reciclar as pás e procuradas novas alternativas aos materiais que as constituem como compósitos termoendurecíveis modificados, compósitos termoplásticos e compósitos com fibras naturais. Relativamente aos compósitos termoplásticos a principal dificuldade na sua implementação, está relacionada com a alta viscosidade nos processos de fabricação das pás, onde se utiliza por norma a técnica de infusão. Assim, a Elium® pode ser uma das soluções deste problema, por se tratar de uma matriz termoplástica líquida à temperatura ambiente, apresentar uma boa adesão às fibras de vidro e pode ser aplicada em processos de infusão. Segundo Dorigato (2021) a resina Elium® pode ser dissolvida em clorofórmio e recuperada em metanol, podendo recuperar as fibras de vidro e reutilizar a matriz [22]. A utilização da resina Elium® em pás eólicas foi investigado por Murray *et al.* (2021) que compararam o desempenho com as pás tradicionais de fibra de vidro/epóxi afirmam que apresentam desempenho estrutural semelhante, e que nas pás com matriz termoplástica (Elium®) verifica-se um aumento do amortecimento [27]. Além disto, o facto de ser reciclável e permitir reduzir as necessidades energéticas e o tempo de produção no processo de fabrico, coloca a resina Elium® como uma alternativa promissora da resina epóxi na produção das pás eólicas [12].

3 Materiais e Métodos

Nesta secção serão apresentados os materiais e métodos utilizados para a produção da resina e sua caracterização, assim como a metodologia utilizada nos estudos de pós-conformação.

3.1 Materiais

O sistema de resinas em estudo consiste num sistema bicomponente constituído pela matriz termoplástica Elium® e por um iniciador peróxido. As principais características de ambos os componentes encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Características dos materiais utilizados na produção da resina.

Componente	Referência	Fornecedor	Forma	Proporção - Apêndice A
Matriz termoplástica	Elium® 188 O	Arkema	Líquida Incolor	100
Iniciador	Perkadox CB-50X	Nuryon	Sólida - pó	3

3.2 Preparação de materiais

Para a preparação da mistura adicionou-se à matriz termoplástica, o iniciador peróxido numa proporção de 100:3 em massa. O iniciador em pó foi dissolvido manualmente na matriz durante cerca de 5 minutos. Após a completa dissolução do iniciador, deixou-se a mistura repousar durante cerca de 30 minutos, com o intuito de remover algumas bolhas formadas durante a agitação. Posteriormente, verteu-se a mistura nos respetivos moldes de silicone (Figura 14), previamente aquecidos na estufa (Figura 15), durante 1 hora a 35 °C, de forma a minimizar a diferença de temperatura entre o molde e a mistura. Os moldes foram fixos a uma chapa metálica de forma a garantir a sua estabilidade durante a reação de polimerização. De seguida, deixou-se a mistura 24 horas à temperatura ambiente para que a reação de polimerização ocorresse na totalidade. A mistura solidificada denominou-se mistura polimerizada. Com o intuito de melhorar as propriedades finais da mistura polimerizada, aplicou-se um segundo ciclo térmico na estufa de 2 horas a 80 °C (pós-polimerização). Este segundo ciclo térmico, resultou de um estudo realizado e será apresentada a sua metodologia posteriormente.



Figura 14: Moldes de silicone utilizados para a preparação dos provetes de tração (esquerda) e DMA (direita).



Figura 15: Estufa existente no INEGI.

Para a realização dos diferentes ensaios de caracterização, foram produzidos diversos provetes de acordo com as especificações de cada um (Tabela 3).

Tabela 3: Dimensões, quantidade de provetes produzidos e condições testadas.

Teste	Dimensões / forma	Nº de provetes	Condições testadas
DMA	40mm x 10 mm	30	Referência 150 ciclos 300 ciclos
Tração	Dimensões de acordo com a norma ISO 527-2 1A	30	Referência 150 ciclos 300 ciclos
FTIR	Amostra circular 30 mm de raio	3	Referência 150 ciclos 300 ciclos
TGA	Amostra fraturada na forma de grânulos	1	Referência

3.3 Técnicas de caracterização

No decorrer da presente dissertação, foram utilizadas diversas técnicas de caracterização para o estudo da Elium®, a sua respetiva caracterização e também para a avaliação do efeito dos estudos de pós-conformação.

3.3.1 Calorimetria de varrimento diferencial

A calorimetria de varrimento diferencial (do inglês *differential scanning calorimetry* - DSC) é uma técnica analítica que determina o fluxo de calor associado a transições nos materiais em função da temperatura. Através desta técnica é medido o fluxo de calor, ou seja, a diferença entre a absorção de calor de uma amostra relativamente a um material de referência com o aumento da temperatura nos dois materiais. O DSC fornece dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia) e exotérmicos (libertação de energia). Através deste método é possível determinar propriedades do material, tais como, o grau de cristalinidade, temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão e cristalização, entalpia de transição de fase, grau de pureza e realizar estudos de cinética de reações [28].

Os ensaios de DSC foram realizados num calorímetro DSC Q20 da *TA Instruments* (Figura 16) e os dados tratados com recurso ao programa *TA Universal Analysis*.

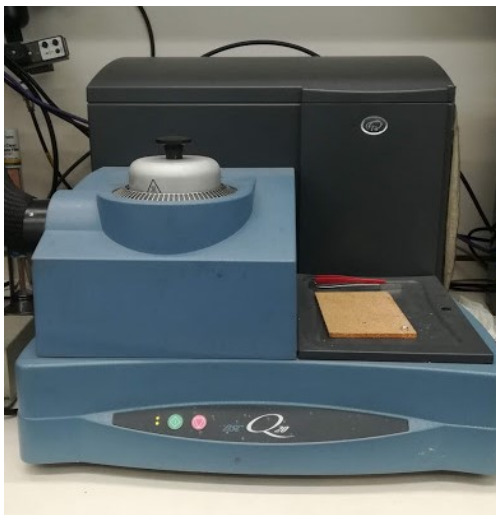


Figura 16: Equipamento DSC existente no INEGI.

A amostra foi colocada num cadinho de alumínio e fechada hermeticamente, sendo disposta no equipamento, juntamente com um cadinho de referência (vazio) (Figura 17).

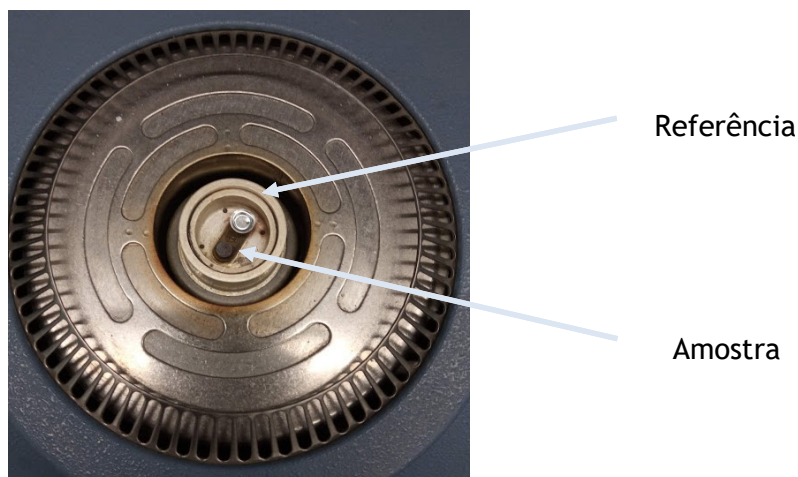


Figura 17: Posição da amostra e referência no equipamento de DSC.

No decorrer do trabalho experimental, utilizou-se esta técnica para a determinação do calor residual, a análise das propriedades da matriz (fusão e cristalização) e a evolução das propriedades da mistura polimerizada (testes preliminares de pós conformação).

3.3.2 Análise mecânica dinâmica

A análise mecânica dinâmica (do inglês, *dynamic mechanical analysis* - DMA) é uma técnica utilizada para determinar propriedades viscoelásticas dos materiais, quando submetidos a deformações oscilatórios, em solicitações de tração, flexão ou compressão. Através destes ensaios é possível determinar o módulo armazenamento (G') e de perda (G'') em função do tempo, temperatura ou frequência que representam as componentes elásticas e viscosas do material, respetivamente [29]. O fator de perda - $\tan(\delta)$ - é o quociente entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento (equação 1) e o seu ponto máximo permite determinar a

temperatura de transição vítrea do material. Este parâmetro, equipara-se à T_g determinada por DSC.

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (1)$$

Os testes de DMA às amostras produzidas foram realizados no DMA Q800 da *TA Instruments* (Figura 18).



Figura 18: DMA existente no INEGI.

Através desta técnica, procedeu-se à caracterização térmica e mecânica da mistura polimerizada através do acompanhamento da variação da $\tan(\delta)$ e do módulo de armazenamento após ciclos sucessivos de pós-conformação.

3.3.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (do inglês, *thermogravimetric analysis* - TGA) permite avaliar a estabilidade térmica de materiais, incluindo os polímeros. O equipamento é constituído por uma balança altamente sensível incorporada num forno, que permite acompanhar a variação da massa da amostra em função da temperatura ou do tempo, numa atmosfera controlada. Os componentes de um polímero decompõem-se a temperaturas diferentes, deste modo a perda de massa permite quantificar esses componentes, tais como cargas e plastificantes. Para entender com maior exatidão a quantidade de fenómenos ocorridos no material recorre-se à curva derivada da TGA (curva DTGA) [29].

Esta análise foi realizada no departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, com o intuito de avaliar a degradação da mistura polimerizada com o aumento da temperatura.

3.3.4 Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy* - FTIR) é uma técnica que permite a identificação de grupos funcionais em compostos orgânicos e inorgânicos. Nesta técnica, a absorção da radiação infravermelha ao longo de uma gama de comprimentos de onda é medida. A energia vibracional ou rotacional dos átomos ou grupos específicos de átomos dentro da molécula permitem identificar esses componentes através da comparação do espectro da amostra com espectros de referência [30].

A análise de FTIR foi realizada no laboratório CETRIB, associado ao INEGI, no equipamento *Cary 630 FTIR* da *Agilent Technologies* (Figura 19), com o objetivo de determinar a estrutura química dos vários materiais produzidos, assim como avaliar se após os diversos ciclos de pós-conformação há alteração desta, através da perda de grupos funcionais.



Figura 19: Equipamento de FTIR existente nas instalações do CETRIB.

3.3.5 Ensaios mecânicos de tração

Os ensaios mecânicos de tração permitem aceder às propriedades mecânicas de uma amostra quando esta é alongada até à rutura (ensaio destrutivo). Este ensaio é realizado num provete com dimensões padronizadas para ser possível a comparação de resultados, utilizando uma máquina universal de ensaios que aplica forças crescentes na sua direção axial medindo simultaneamente a taxa de deformação correspondente.

Nesta técnica é determinada a tensão mínima que é necessário aplicar no provete para que a deformação realizada não seja recuperada totalmente, dando-se a transição da zona elástica para a zona plástica. O módulo de Young é um parâmetro obtido através deste ensaio que permite avaliar a rigidez do material. A tensão (σ) resulta da divisão entre o módulo da força aplicada (F) no provete e a área de secção reta inicial (A_0) do mesmo (equação 2).

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2)$$

A deformação (ε) é obtida pela divisão do deslocamento (Δl) sobre o comprimento inicial (l_0).

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (3)$$

O módulo de Young (E) (equação 4) é dado pelo quociente entre a tensão e a deformação na região elástica do material, que é equivalente ao declive na zona inicial do gráfico tensão-deformação.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4)$$

Os ensaios de tração foram realizados no equipamento INSTRON 4208, existente no INEGI (Figura 20) com o intuito de avaliar o efeito dos ciclos de pós-conformação nas propriedades mecânicas dos materiais em estudo.



Figura 20: Equipamento para os ensaios mecânicos de tração existente no INEGI.

3.4 Elium®: análise preliminar e caracterização

A Elium® é uma matriz relativamente recente no mercado, e assim numa fase inicial procedeu-se à sua caracterização (antes e após polimerização) de forma a analisar as condições para o seu processamento, e otimização das condições de polimerização com o intuito de aumentar a estabilidade da mesma. Para esta caracterização utilizaram-se diversas técnicas previamente descritas, cujas condições experimentais variam de estudo para estudo, sendo apresentadas abaixo.

3.4.1 Estudo e otimização das condições de polimerização

De forma a avaliar se a reação de polimerização ocorreu na totalidade, após o ciclo de polimerização de 24 horas à temperatura ambiente, procedeu-se à determinação do calor

residual com recurso ao DSC. Para tal, a amostra foi colocada num cadinho e aplicou-se uma rampa de temperatura com taxa de aquecimento de 10 °C/min até aos 400 °C com fluxo de azoto de 50 mL/min.

De forma a melhorar as propriedades da mistura matriz-iniciador após polimerização, foram realizados estudos térmicos de pós-polimerização. À amostra polimerizada 24h à temperatura ambiente, foram aplicados diversos ciclos (Tabela 4) e posteriormente avaliou-se a presença de calor residual destas novas condições pelo procedimento descrito anteriormente. A condição de referência foi a sugerida pela ficha técnica, no entanto uma vez que apresenta um tempo bastante elevado, optou-se por aumentar a temperatura de pós-polimerização para reduzir o tempo de produção do compósito.

Tabela 4: Condições de pós-polimerização.

Amostra	Tempo / h	Temperatura / °C
Referência	24	60
C0.1	2	80
C0.2	12	60
C0.3	1	90
C0.4	4	70

3.4.2 Caraterização

De forma caracterizar a matriz antes e após a polimerização, foram realizados vários ensaios de caracterização previamente enunciados.

Para a determinação da temperatura de fusão e cristalização do material em estudo, realizou-se um ensaio de DSC, em que foram aplicados consecutivamente ciclos de aquecimento-arrefecimento, desde os 30 °C e 400 °C, com taxas de aquecimento e arrefecimento de 10 °C/min e de fluxo de azoto de 50 mL/min.

Com o intuito de verificar a evolução da degradação da mistura polimerizada com a temperatura, recorreu-se ao TGA. Assim, a amostra foi sujeita a uma rampa de temperatura entre 50 °C e 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, numa atmosfera isenta de oxigénio para evitar a oxidação do material (atmosfera em azoto).

3.5 Pós conformação

Os estudos de pós conformação ocorreram em duas etapas: estudo preliminar para determinar a temperatura a partir da qual se verifica adesão entre amostras e aplicação de ciclos de pós-conformação ao material de acordo com as condições determinadas no estudo preliminar.

3.5.1 Estudos preliminares

Efetuaram-se testes de adesão a diferentes temperaturas para determinar qual a temperatura em que se estabelece ligações químicas coesas entre as amostras. Estes testes consistiram no aquecimento de duas amostras a uma determinada temperatura, com posterior sobreposição e avaliação da adesão entre ambas. Os ensaios realizaram-se na estufa e testaram-se numa gama de temperaturas entre os 130 °C e os 200 °C.

Após determinada a temperatura ideal, com recurso à técnica de DSC procedeu-se ao acompanhamento da evolução da T_g do material ao longo dos ciclos de temperatura. Cada ciclo (Figura 21) consistiu num aquecimento entre os 30 °C e os 150 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, isotérmica durante 10 minutos a 150 °C, arrefecimento da amostra até aos 30 °C com taxa de arrefecimento igual a 20 °C/min e por fim uma isotérmica durante 5 minutos.

Posteriormente, realizou-se um teste na estufa que consistiu em colocar os provetes de tração, que é essencial não apresentarem bolhas, com a temperatura seleccionada, mas verificou-se que a 150 °C existiam bolhas pequenas, optando-se por baixar a mesma para 140 °C após um estudo similar.

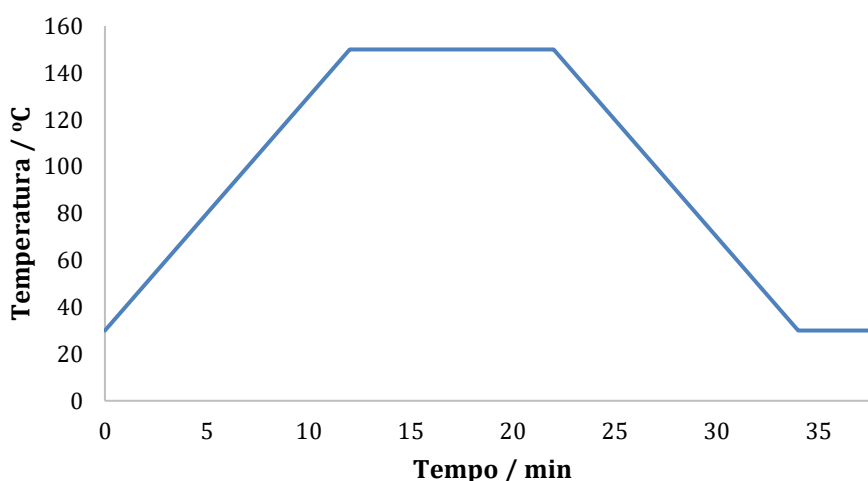


Figura 21: Ciclo de temperatura realizado através do DSC.

3.5.2 Estudos de pós conformação

Após o estudo preliminar, submeteram-se os provetes de tração, de DMA e de FTIR preparados anteriormente a ciclos de pós-conformação. Estes estudos realizaram-se numa estufa que

permite o controlo da temperatura e da humidade relativa no seu interior existente nas instalações do INEGI (Figura 22).



Figura 22: Equipamento utilizado nos estudos de pós-conformação.

Este equipamento permite que a taxa de aquecimento máxima seja de $3,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e uma taxa de arrefecimento máxima de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Devido a estas limitações do equipamento e à determinação da temperatura ideal de pós conformação, redefiniu-se um novo ciclo de temperatura. O ciclo de temperatura a operar na estufa consistiu numa rampa de aquecimento a uma taxa de $3,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre os 30 e os $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, uma isotérmica durante 10 minutos a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, uma rampa de arrefecimento a uma taxa de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até aos $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e uma isotérmica durante 5 minutos (Figura 23).

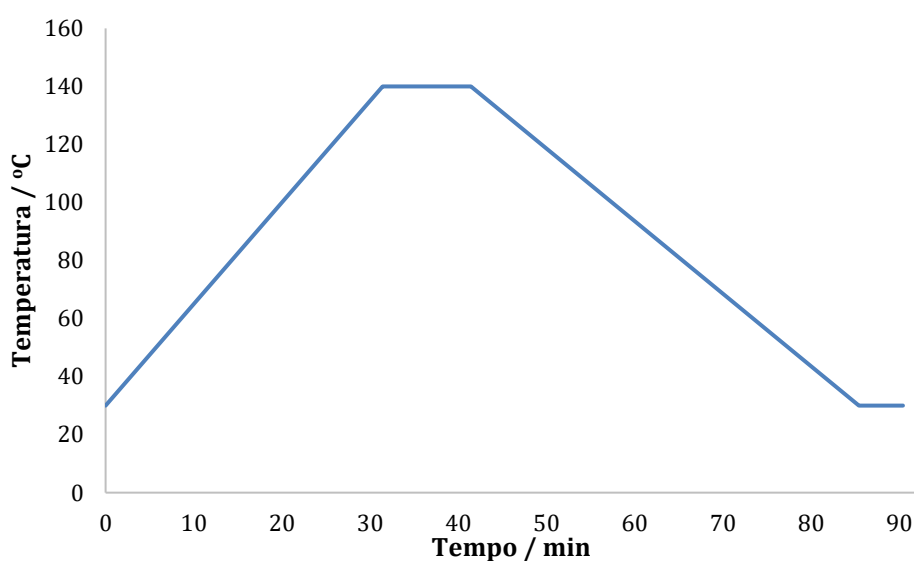


Figura 23: Ciclo de temperatura realizado.

De forma a avaliar o efeito os ciclos térmicos de pós-conformação, utilizou-se o DMA para monitorizar a variação das propriedades do material ao longo dos diferentes ciclos. Assim, determinou-se o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e fator de perda (δ) através de um ensaio no modo *single cantilever* (um ponto fixo e um ponto móvel), com amplitude constante de 7 μm e frequência de 1 Hz. A amostra foi submetida a uma rampa de temperatura entre os 30 °C e os 150 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. Efetuaram-se um total de 300 ciclos.

De forma a avaliar o efeito dos sucessivos ciclos de pós-conformação na estrutura química dos materiais foi realizado um ensaio de FTIR. Através desta técnica, obtiveram-se espectros de uma amostra de referência, ciclo intermédio de pós-conformação (150 ciclos) e ciclo final (300 ciclos). Estes espectros foram comparados entre si, de forma a analisar a alterações de grupos funcionais nas diferentes amostras. Esta análise foi realizada com a metodologia ATR com o intuito de obter o espectro na região de IV-médio (4000-650 cm^{-1}) e efetuaram-se 140 varrimentos com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Uma vez que os ensaios mecânicos requerem equipamentos mais complexos e morosos, apenas foram testados mecanicamente as amostras submetidas a estados de degradação intermédio e final, previamente definidos pela análise de DMA. Para tal, de acordo com a norma ISO527-2: *Determination of tensile properties of Plastics*, foram produzidos provetes na forma de *dog bone* do tipo 1A cuja esquematização e dimensões são apresentadas na Figura 24 e Tabela 5 respetivamente.

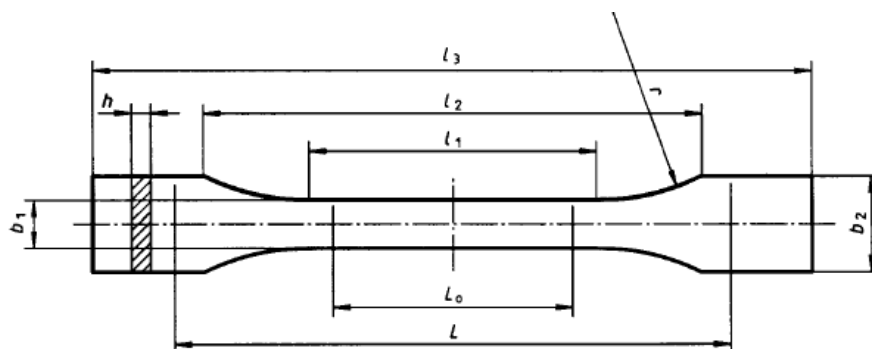


Figura 24: Representação esquemática do provete utilizado na norma ISO527-2 1A.

Tabela 5: Dimensões recomendadas para os provetes, segundo a norma ISO527-2 1A.

Dimensões do provete - norma ISO527-2 (em mm)						
L_0	L_1	L_2	L_3	b_1	b_2	h
$50,0 \pm 0,5$	80 ± 2	104 a 113	≥ 150	$10,0 \pm 0,2$	$20,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$

Para a realização destes ensaios, colocou-se o provete no equipamento preso por amarras nas extremidades e inserido um extensómetro (Figura 25). Utilizou-se uma célula de carga de 100

kN e a velocidade de deslocamento foi definida para 1 mm/min. No total foram testados 30 provetes, referindo-se 10 a cada estado da pós-conformação.



Figura 25: Extensómetro de caracol utilizado no ensaio mecânico de tração.

4 Resultados e Discussão

Nesta secção serão apresentados os resultados experimentais obtidos, bem como uma breve discussão dos mesmos. Os resultados apresentados referem-se à determinação das condições de processamento da resina, bem como a sua caracterização.

4.1 Análise preliminar e caracterização da Elium®

4.1.1 Estudos preliminares

A Elium® é uma resina adequada para infusão, e por isso, normalmente é aplicada sob a forma de camadas finas de resina que impregnam as fibras dos tecidos a utilizar. Contudo, neste estudo, não foi utilizado reforço e por isso foi necessário avaliar o efeito da espessura das amostras, de forma a antecipar alguns problemas posteriores que poderiam existir na produção dos provetes para os ensaios mecânicos que apresentam dimensões normalizadas. Além disso, as resinas deste tipo, são altamente exotérmicas, produzindo alguns pontos de calor durante o processo de polimerização, originando bolhas na amostra. Deste modo produziram-se várias amostras com diferentes espessuras, para avaliar a interferência desta propriedade no processo de polimerização. Na Tabela 6, estão apresentadas as espessuras das diferentes amostras analisadas (Figura 26).

Tabela 6: Espessura das diferentes amostras testadas.

Amostra	a)	b)	c)	d)
Espessura / mm	18,1	11,8	9,90	6,20

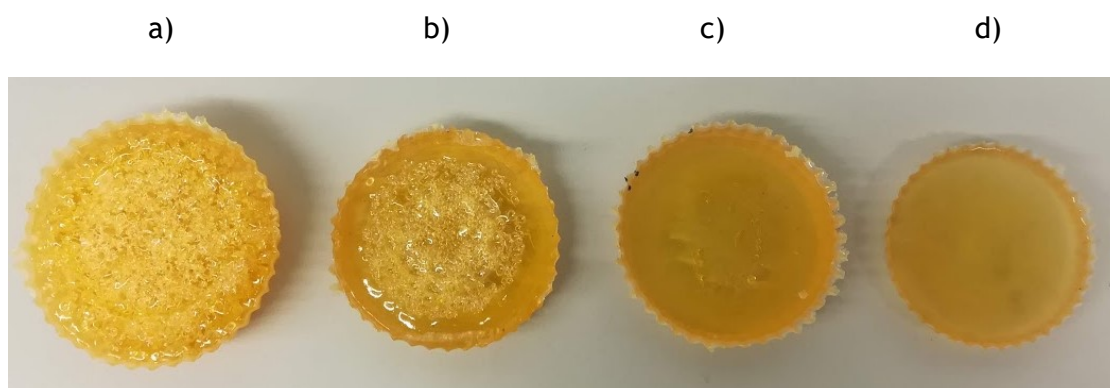


Figura 26: Análise visual das amostras testadas.

Através da Figura 26, verificou-se que as amostras mais espessas (a e b) apresentam bolhas, resultantes da reação de polimerização altamente exotérmica. Com a diminuição da espessura,

é notória uma diminuição da presença de bolhas (c), não se verificando a presença de bolhas na amostra com espessura aproximada de 6,20 mm (d). Assim, deste estudo preliminar é possível concluir que as amostras que apresentem uma espessura inferior a 6,20 mm não apresentarão bolhas, para o ciclo de polimerização utilizado (24 horas à temperatura ambiente).

Efetuuou-se um ensaio de DSC à amostra polimerizada para detetar a existência de calor residual. Na Figura 27 apresenta-se parte do gráfico obtido através do ensaio de DSC à amostra polimerizada à temperatura ambiente durante 24 h.

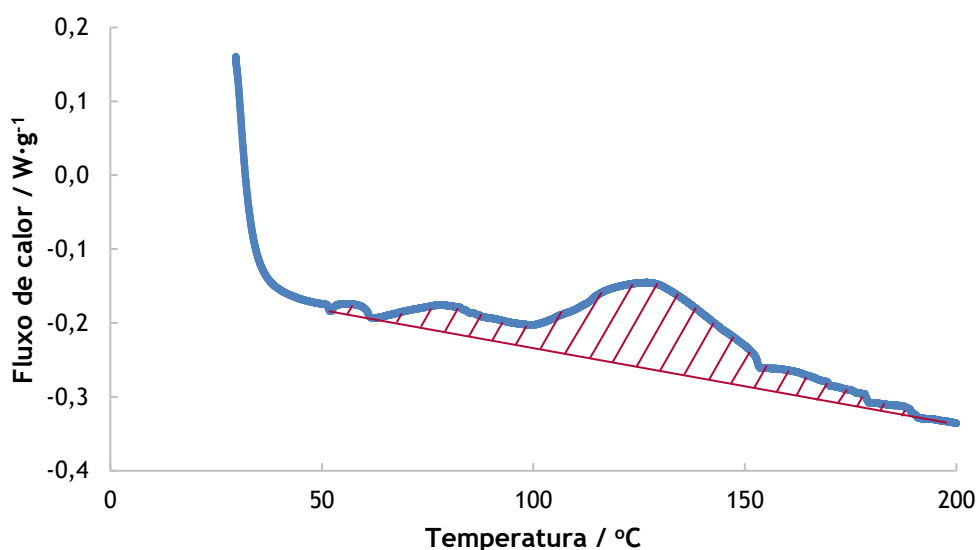


Figura 27: Calor residual presente na amostra sem tratamento de pós-polimerização.

O calor residual traduz-se numa libertação de energia, que é observado num gráfico de DSC por picos exotérmicos (virado para cima). A partir do gráfico anterior, verifica-se a presença de calor residual de $33,30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ entre os 50 $^{\circ}\text{C}$ e os 200 $^{\circ}\text{C}$, representado através da região sombreada a vermelho.

Uma vez que foi detetada a existência de calor residual, efetuou-se um estudo em que vários ciclos térmicos de pós-polimerização foram aplicados com o intuito de melhorar as propriedades do material e aumentar a sua estabilidade. Estes testes foram realizados com recurso ao DSC, em que os diferentes ciclos térmicos de pós-polimerização foram aplicados a amostras previamente polimerizadas. Os principais resultados desta análise encontram-se apresentados na Tabela 7 e na Figura 28.

Tabela 7: Temperaturas de transição vítrea para as diferentes condições.

Amostra	Tempo / h	Temperatura / °C	Temperatura de transição vítrea / °C
Referência	24	60	84,1
C0.1	2	80	90,6
C0.2	12	60	85,3
C0.3	1	90	73,9
C0.4	4	70	88,9

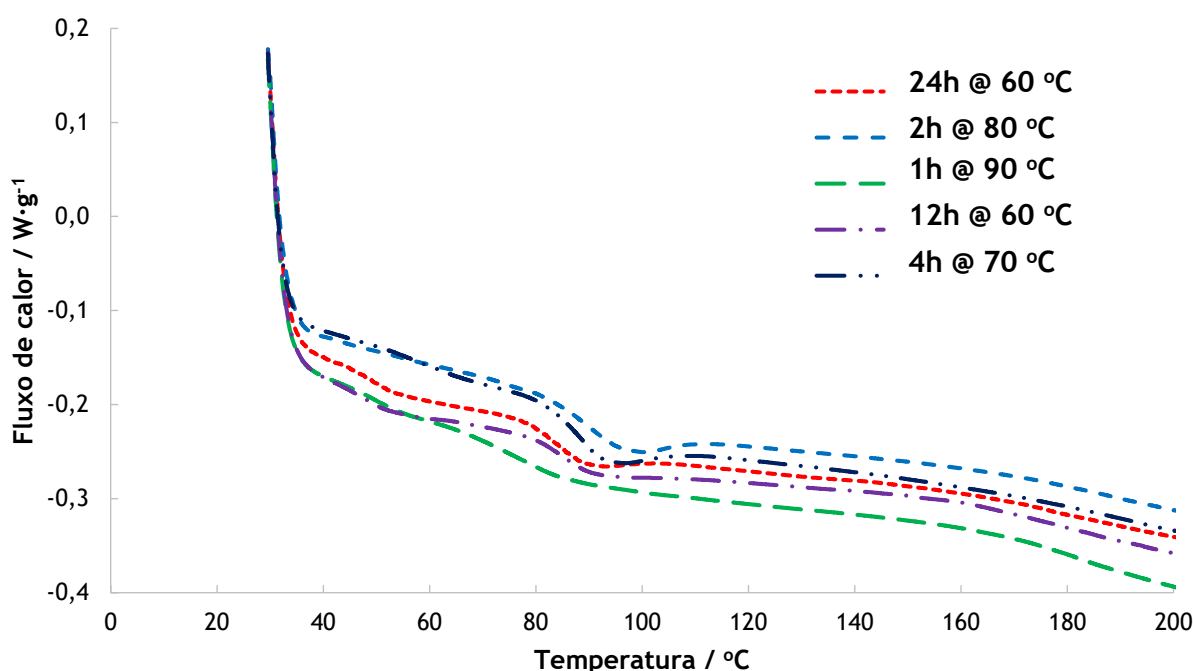


Figura 28: Ensaio DSC para os diferentes ciclos térmicos de pós-polimerização.

Através dos resultados apresentados, verifica-se que o tratamento térmico proposto pelo fabricante (referência) e o tratamento térmico de 12 horas a 60 °C, apresentam uma deflexão na zona dos 50 °C, indicando que a amostra apresenta calor residual e que não está completamente polimerizada. Verificou-se ainda que as restantes amostras (C0.1, C0.3 e C0.4) não apresentam calor residual, encontrando-se totalmente polimerizadas e com T_g de 90,6 °C, 73,9 °C e 88,9 °C, respetivamente. Assim, é possível concluir que a amostra que apresenta melhores propriedades com maior temperatura de transição vítrea é a C0.1 cujo ciclo térmico de pós-polimerização corresponde a 2 horas a 80 °C.

4.1.2 Caraterização da Elium®

Tal como referido anteriormente, após a determinação das condições para a preparação dos materiais, foram preparados provetes para a realização da caraterização e para os estudos de pós-conformação.

Um dos primeiros estudos realizados foi o ensaio de TGA à mistura polimerizada de forma a avaliar a perda de massa do material com a temperatura. Os resultados obtidos estão representados na Figura 29.

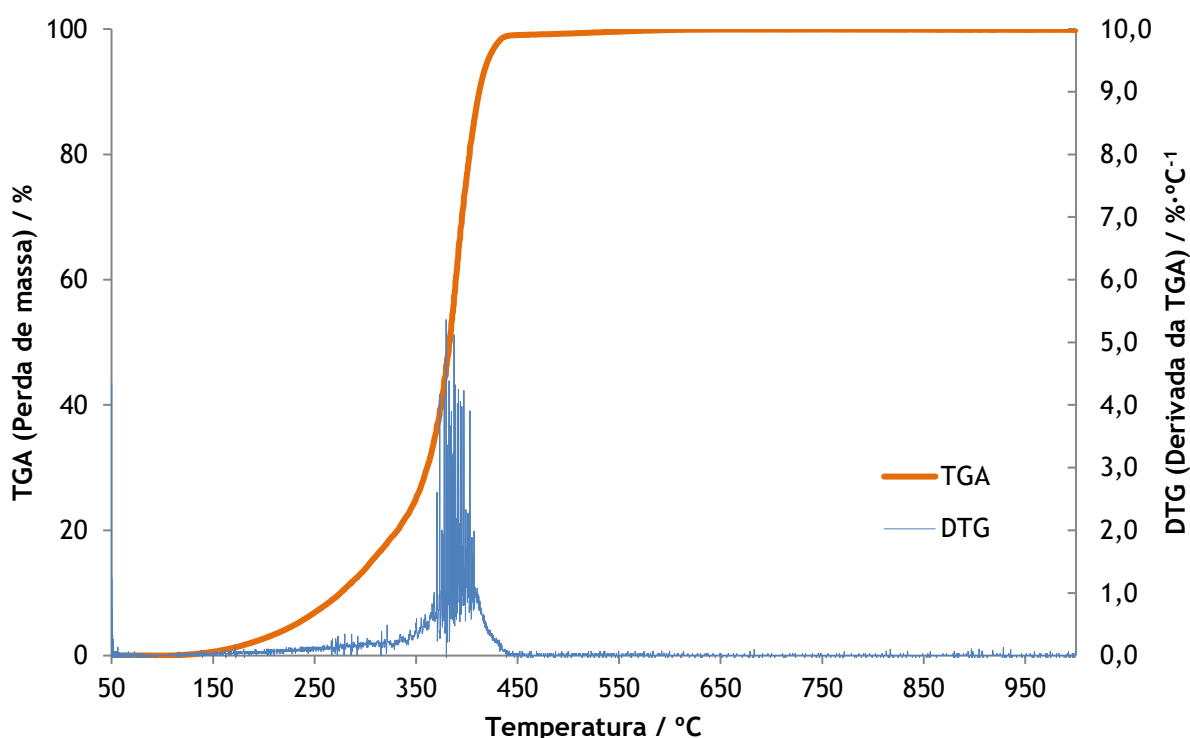


Figura 29: Curva de TGA e curva derivada da TGA (DTG).

Através desta análise, verificou-se que a mistura polimerizada apresenta uma perda inicial de massa de aproximadamente 20% até os 350 °C, sendo mais acentuada entre os 350 °C e os 450 °C (aproximadamente 80 %). A 140 °C a perda massa observada foi de 0,4%. A partir da curva DTG verificou-se que a perda de massa ocorre em duas etapas, com o máximo da perda de massa a verificar-se na segunda etapa (370-380 °C), correspondente a 5,5% por cada °C. A mistura polimerizada não apresenta massa residual, encontrando-se aos 527 °C praticamente toda a massa consumida (superior a 99,5%).

Os resultados obtidos sobre as etapas de degradação do material são comprovados pelos estudos de Holland (2002) e Cao (2002) que referem que normalmente ocorrem duas a três etapas na degradação de polímeros à base de PMMA. Estes estudos referem que uma etapa inicial ocorre entre 150 °C e 230 °C associados ao início da despolimerização das ligações fracas *head-to-*

head, formadas durante a etapa de terminação. A presença de monómero residual também poderá explicar a existência desta etapa de degradação. Observando os resultados verifica-se esta etapa é praticamente inexistente o que permite concluir que se deve a uma pequena quantidade de monómero residual, uma vez que a etapa de terminação se dá essencialmente por desproporcionamento devido aos grupos volumosos (COOCH_3) que impede que se dê a terminação entre dois radicais de propagação. Na terminação por desproporcionamento ocorre a transferência de um radical para uma das cadeias de propagação, criando uma ligação insaturada na cadeia que cedeu o radical. A segunda etapa de degradação que ocorre entre os 230 °C e 350 °C deve-se à degradação das cadeias insaturadas formadas durante a terminação por desproporcionamento e finalmente a última etapa onde se dá a maior perda de massa deve-se à quebra das ligações aleatoriamente ao longo das cadeias, tendo como resultado a degradação total do material polimérico [31],[32].

Com a análise de TGA foi possível determinar a temperatura a que o material se degrada por completo (527 °C) e calcular a quantidade de energia para a degradação ocorrer totalmente (1,5 MJ/kg). Com estes resultados é possível concluir sobre a viabilidade de uma das técnicas de reciclagem que é a pirólise. Este método como anteriormente referido consiste na degradação total do material polimérico com vista à recuperação das fibras que apresentam elevado valor comercial, nomeadamente as fibras de carbono. O facto de a temperatura a que ocorre a degradação não ser demasiado elevada permite a utilização de fibras bio que normalmente apresentam temperaturas de degradação inferiores às de carbono e de vidro.

De forma a avaliar a existência de temperatura de fusão e cristalização realizou-se uma análise de DSC, encontrando-se os resultados apresentados na *Figura 30*.

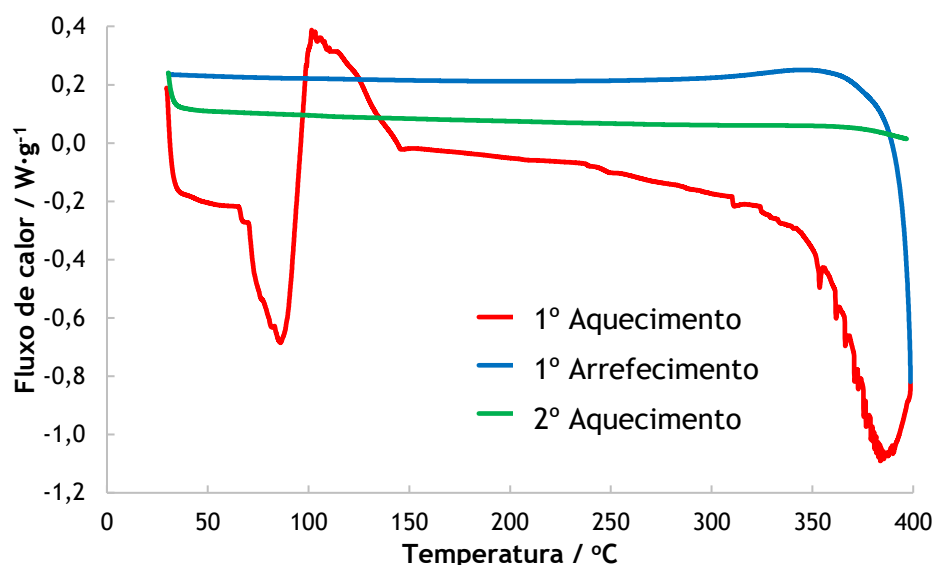


Figura 30: DSC para determinação da existência de fusão e cristalização.

Através do gráfico apresentado na figura anterior, verifica-se que a polimerização da amostra líquida ocorre em duas etapas, observando-se dois picos durante o primeiro aquecimento entre os 70 $^{\circ}\text{C}$ e os 150 $^{\circ}\text{C}$: um pico endotérmico, seguido de um exotérmico. Segundo o estudo de Ohyama e Imai (2000) os dois picos são normalmente observados em matrizes de base acrílica, tal como a Elium®. Os picos observados podem ser indicativos da sobreposição de várias etapas que ocorrem em simultâneo [33]. O pico exotérmico pode ser devido ao processo de formação do material polimérico, enquanto o pico endotérmico observado é resultado da degradação do iniciador peróxido [34]. Posteriormente, verifica-se uma diminuição gradual do fluxo de calor a partir dos 150 $^{\circ}\text{C}$, verificando-se uma diminuição acentuada aos 350 $^{\circ}\text{C}$, validando os resultados obtidos na análise termogravimétrica.

Durante o primeiro e terceiro aquecimento do material não se observa a fusão do material (inexistência de pico endotérmico antes da degradação do material) nem a cristalização durante o arrefecimento (inexistência de pico exotérmico). Este comportamento é típico de materiais de base acrilato (PMMA) amorfos validando mais uma vez que a mistura estudada tem o comportamento esperado (Figura 11). Este material trata-se de um material amorfo devido ao grupo metilo e ao grupo acrilato (COOCH_3), este último bastante volumoso que provoca um maior afastamento das cadeias impedindo a criação de forças intermoleculares de baixa energia como as ligações de Van der Waals e não permite uma disposição bem ordenada das cadeias poliméricas. Este tipo de materiais apresenta um estado vítreo, ou seja, bastante quebradiço, abaixo da temperatura de transição vítrea. Por sua vez, acima da T_g o material passa para um estado elástico.

4.2 Ensaios de pós-conformação

4.2.1 Definição das condições de pós-conformação

De forma a definir as condições de pós-conformação da Elium®, procedeu-se a um estudo térmico preliminar. Assim, numa primeira abordagem, efetuaram-se alguns testes de adesão de forma a avaliar a temperatura a que se estabelecem ligações coesas. Este estudo foi realizado para uma gama de temperaturas entre 130 °C e 200 °C e os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados dos testes de adesão.

Temperatura / °C	Adesão	Bolhas
130	✗	✗
140	✓	✗
150	✓	✓
160	✓	✓
170	✓	✓
180	✓	✓
190	✓	✓
200	✓	✓

Neste estudo, avaliou-se a presença de bolhas resultantes da reação de polimerização e também a adesão entre duas amostras, uma vez que por um lado é importante adesões coesas, mas também a ausência de bolhas, que no caso de existirem irão condicionar os resultados mecânicos. Assim, verificou-se que a adesão ocorre nas amostras quando submetidas a temperaturas a partir de 140 °C, contudo, a partir dos 150 °C foram observadas bolhas nas amostras. Deste modo definiu-se a temperatura de 140 °C para os ensaios de pós-conformação.

De forma a avaliar o efeito dos ciclos térmicos na mistura polimerizada, submeteu-se uma amostra a vários ciclos com recurso ao DSC, onde se avaliou o efeito na T_g (Figura 31).

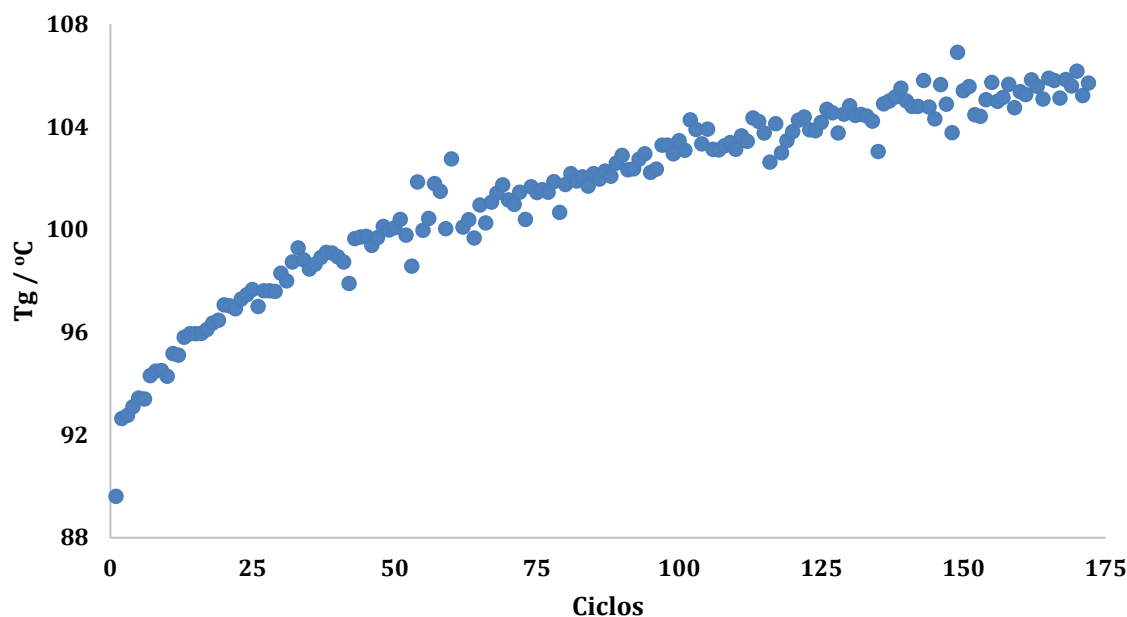


Figura 31: Evolução da temperatura de transição vítrea ao longo dos ciclos térmicos, através da técnica de DSC.

Através da análise dos resultados anteriores, verificou-se que a temperatura de transição vítrea aumentou ao longo dos ciclos efetuados. Após o primeiro ciclo a T_g correspondia a 92,6 °C, aumentando continuamente, e após 150 ciclos um aumento de 13,8 % foi registado (105,4 °C), mantendo-se praticamente constante até ao ciclo 171 (105,7 °C).

De acordo com a análise termogravimétrica a temperatura à qual as amostras são submetidas representa menos de 1% de perda de massa, verificando-se que a perda de massa para temperaturas baixas se deve essencialmente à degradação do monómero residual. Com os sucessivos aquecimentos e arrefecimentos as cadeias tendem para um novo equilíbrio resultando numa diminuição do volume livre, observando-se um aumento da temperatura de transição vítrea. O facto do tempo de exposição do material às temperaturas acima da T_g não ser elevado permite que ao fim de um número bastante elevado de ciclos ainda não se registre uma diminuição da temperatura de transição vítrea como seria de esperar se ocorresse degradação do material.

4.2.2 Ensaios de pós-conformação e caracterização

Após a definição das condições de pós-conformação, submeteram-se a 300 ciclos térmicos os provetes de tração, de DMA e as amostras de FTIR. A avaliação das propriedades do material com os ciclos efetuados deveria ser efetuada através de ensaios mecânicos de tração, uma vez que apresentam maior fiabilidade no resultado. No entanto, estes ensaios são morosos e seria impraticável a sua realização para obter um acompanhamento com um intervalo de ciclos menor. Deste modo foram realizados ensaios de DMA e os resultados encontram-se apresentados na Figura 32.

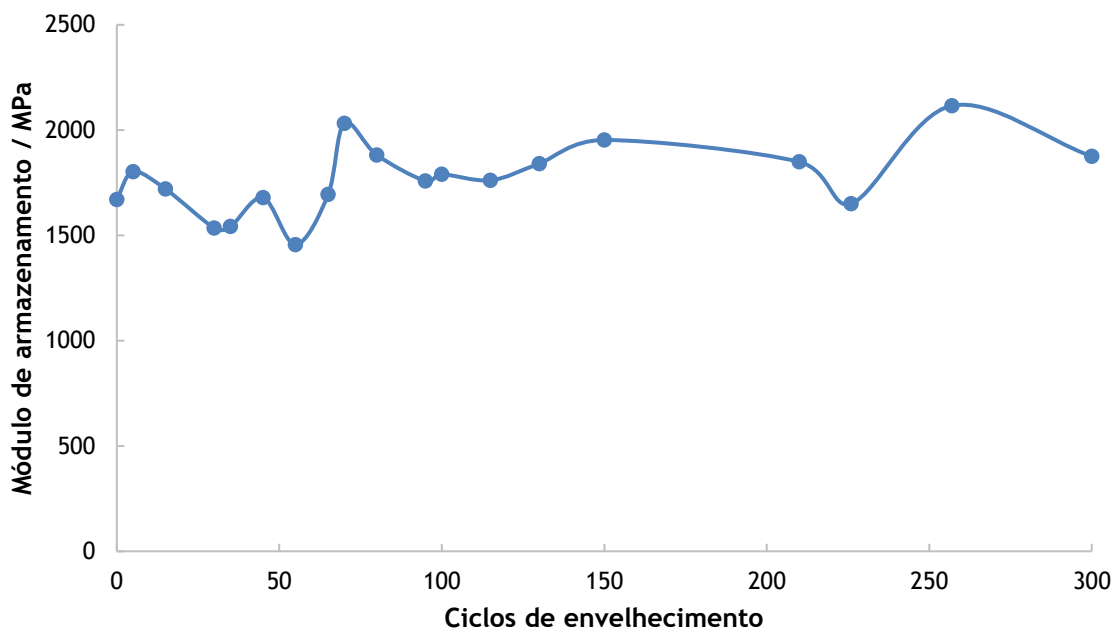


Figura 32: Evolução do módulo de armazenamento ao longo dos ciclos de pós-conformação.

Através da análise dos resultados da figura anterior, verifica-se que o módulo inicial é 1671 MPa, aumentando 16,9% após 150 ciclos e cerca de 12,2% após 300 ciclos. Verifica-se ainda que o módulo de armazenamento diminuiu 13% até ao ciclo 55, e posteriormente observa-se um aumento ao longo dos ciclos. Verifica-se igualmente uma oscilação entre estes valores devendo-se a erros de sensibilidade do próprio equipamento.

Os resultados do módulo de armazenamento para a amostra de referência (0 ciclos), intermédio (150 ciclos) e final (300 ciclos) em função da temperatura, encontra-se apresentados na Figura 33.

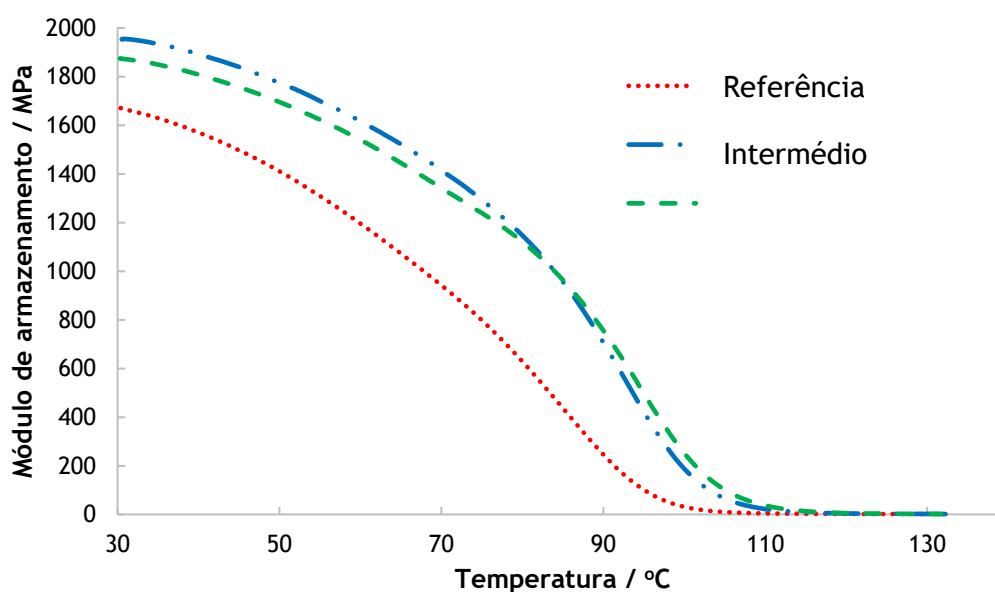


Figura 33: Módulo de armazenamento para as amostras em estudo.

Através do gráfico anterior, verifica-se a existência de um patamar inicial, representativo da região vítrea do material, observando-se uma ligeira diminuição do módulo com o aumento da temperatura. Nesta região ocorre o estiramento das ligações simples e deformação dos ângulos de ligação. Posteriormente, observa-se uma região de transição entre os 80 °C e os 100 °C, devido à rotação das ligações simples, que permite o alongamento das cadeias (zona da transição vítrea). Posteriormente, verifica-se a existência de um patamar elástico onde as cadeias apresentam conformações alongadas. Contudo, devido ao emaranhado das cadeias poliméricas o seu deslizamento encontra-se impedido, não se verificando posteriormente a região viscosa, onde ocorre a fusão, tal como indicado previamente.

As diferentes amostras avaliadas, apresentam um comportamento semelhante para o módulo de armazenamento. A referência apresenta um módulo de armazenamento (1671 MPa) inferior ao observado para as amostras submetidas a 150 ciclos (1953 MPa) e 300 ciclos (1875 MPa), correspondendo a um aumento de 16,9% e 12,2% respetivamente, como referido anteriormente.

O aumento do módulo de armazenamento relativamente à referência pode ser devido à diminuição de espaços livres, impedindo o estiramento das ligações simples e a deformação dos ângulos de formação e consequente aumento da rigidez do material. Tal explica também a diminuição menos acentuada do módulo na zona de transição vítrea na amostra de referência relativamente aos outros dois estados de pós-conformação, visto que a maior quantidade de volume livre existente no material permite maior movimentação das cadeias poliméricas.

O fator de perda relaciona o módulo de perda com o módulo de armazenamento, representando a razão entre as características de fluxo viscoso e elásticas do material (Figura 34).

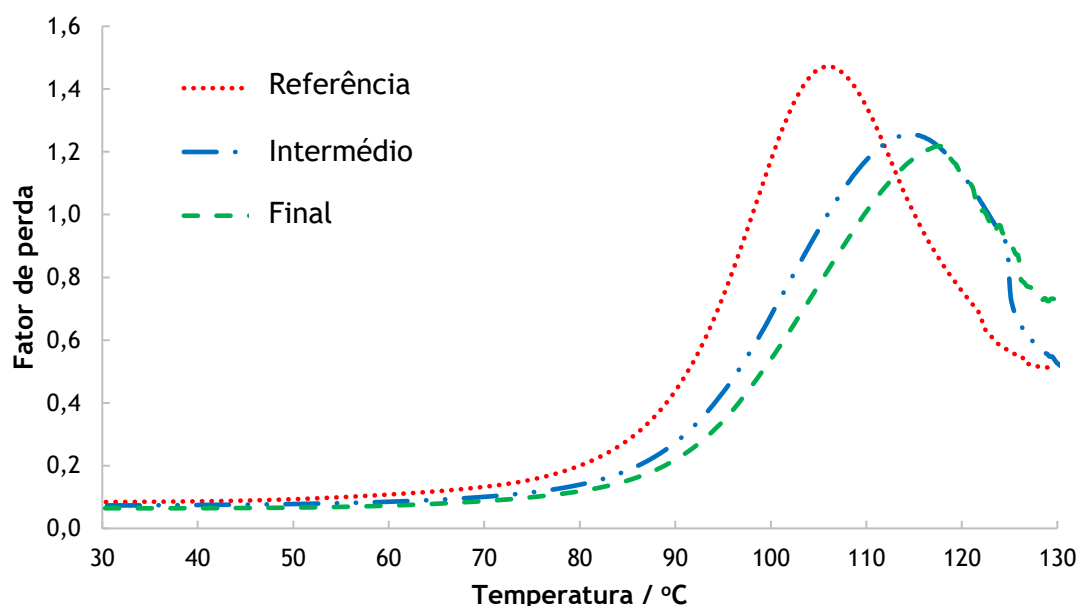


Figura 34: Fator de perda para as amostras em estudo.

Tal como através da técnica de DSC, é igualmente possível determinar a T_g através do DMA, contudo, dependendo da técnica este valor pode apresentar ligeiras diferenças. A T_g corresponde ao máximo do fator de perda, verificando-se neste caso que a temperatura de transição vítrea para a referência é de 105,8 °C, aumentando 8,0% para 150 ciclos e 11,0% para 300 ciclos. O comportamento é o esperado, uma vez que abaixo da transição vítrea o deslizamento das cadeias é impedido devido à baixa mobilidade, não havendo dissipação de energia. Só ocorrem fenómenos relacionados com a deformação reversível das cadeias, deste modo o valor do módulo de perda é baixo. Na zona de transição vítrea ocorre um equilíbrio dinâmico entre o estado vítreo e o estado elástico, no qual ocorre uma dissipação de energia quando ocorre esta transição. Acima da transição vítrea o deslizamento passa a ser irreversível, havendo dissipação de energia, mas menor ao observado na transição vítrea.

O aumento da T_g com os ciclos térmicos aplicados deve-se, tal como observado através da análise de DSC, à diminuição do volume livre no material resultando uma maior densidade das cadeias poliméricas, que impedem a sua movimentação. Relativamente à diferença verificada na temperatura de transição vítrea relativamente ao observado no DSC pode ser justificado pelo facto do ponto máximo do fator de perda representar o fim da região de transição vítrea, alguns autores optam por determinar a transição vítrea pelo ponto médio da diminuição mais abrupta no módulo de armazenamento [35].

Após o estudo de DMA, procedeu-se à avaliação das propriedades mecânicas de tração de forma a avaliar o efeito dos ciclos de pós-conformação nas mesmas (Figura 35).



Figura 35: Provetes de tração testados: referência (esquerda), intermédio (centro) e final (direita).

Através destes ensaios é possível a representação dos dados num gráfico tensão-deformação (Figura 36), de forma a obter os valores para a tensão de rutura, taxa de deformação à rutura e módulo de elasticidade.

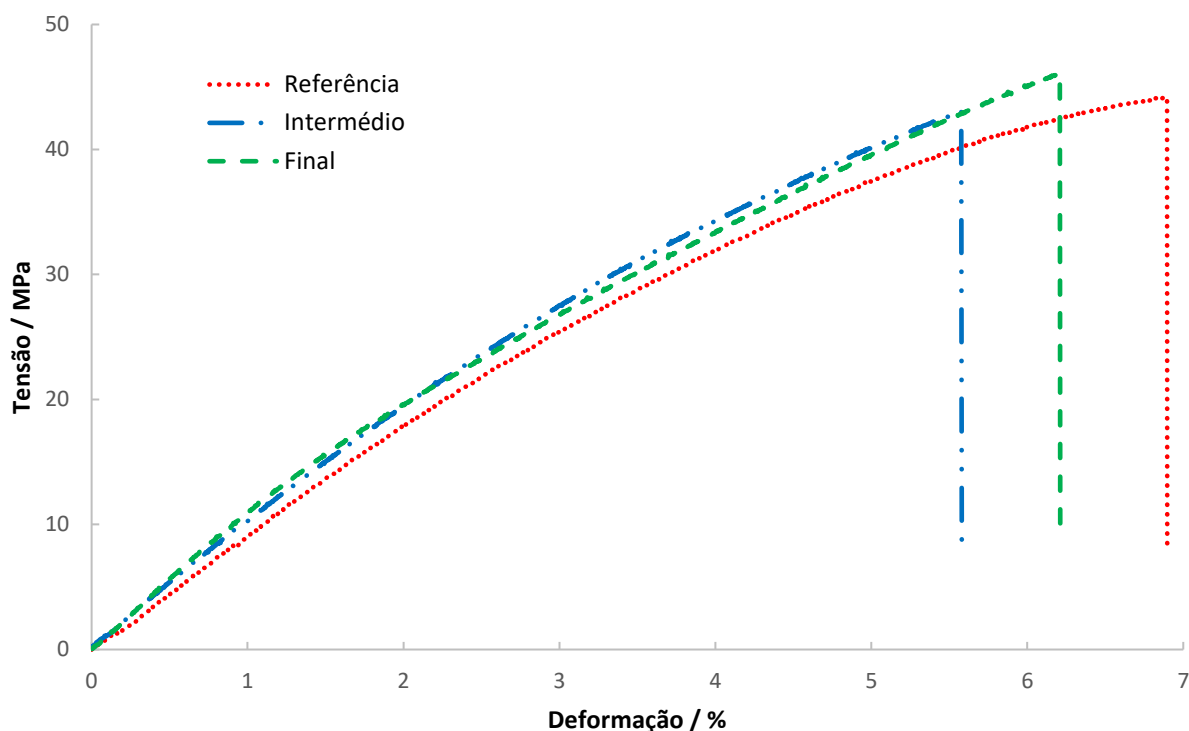


Figura 36: Gráfico tensão-deformação representativo para cada tipologia de amostra analisada.

Através da análise dos resultados de tensão-deformação verifica-se um comportamento bastante semelhante entre os diferentes estágios de pós-conformação efetuados. Inicialmente observa-se uma região linear, denominada como deformação elástica, onde ocorrem pequenas deformações das cadeias poliméricas, essencialmente devido a torções dos ângulos de ligação e ao estiramento das ligações simples, a recuperação é total e instantânea caso se deixe de aplicar tensão no material. O declive observado nesta zona, permite quantificar o módulo de elasticidade dando informações sobre a rigidez do material (quanto maior o declive, maior a rigidez do material). Após esta zona, observa-se um aumento da tensão em função da deformação menos acentuado comparativamente à zona anteriormente descrita. Nesta zona, nomeada como zona viscoelástica, ocorre movimentação das cadeias devido a rotações das ligações simples, que permite o alongamento das cadeias. Este processo permite a recuperação total, mas de modo retardado. Não se verifica ponto de cedência no material, uma vez que a rutura ocorre antes, quando tal acontece denomina-se a fratura como frágil.

Os resultados relativos à tensão de rutura para as amostras estudadas encontram-se apresentados na Figura 37.

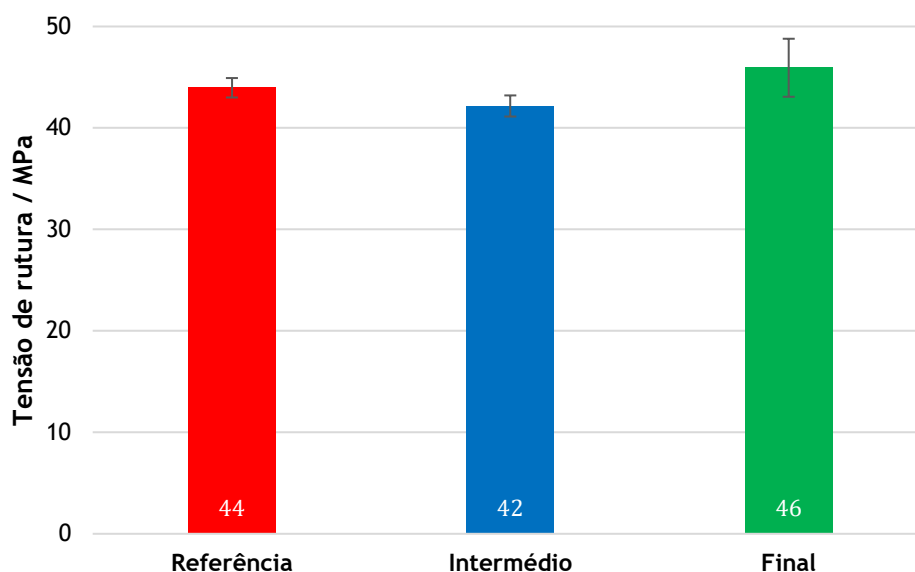


Figura 37: Tensão de rutura para os diferentes estágios de pós-conformação.

Através dos resultados obtidos, verifica-se que a referência apresenta uma tensão de rutura de 44 MPa, diminuindo 4,1% para o estado intermédio de pós conformação. Para os provetes submetidos a 300 ciclos, verifica-se um aumento de 4,5% relativamente ao valor obtido para a referência. O aumento observado pode ser causado por uma diminuição do volume livre, o que mantém as cadeias poliméricas mais juntas, sendo necessário maior tensão para provocar rutura na amostra.

Os resultados relativos á deformação no ponto de rutura para as diferentes amostras estudadas, encontram-se apresentados na Figura 38.

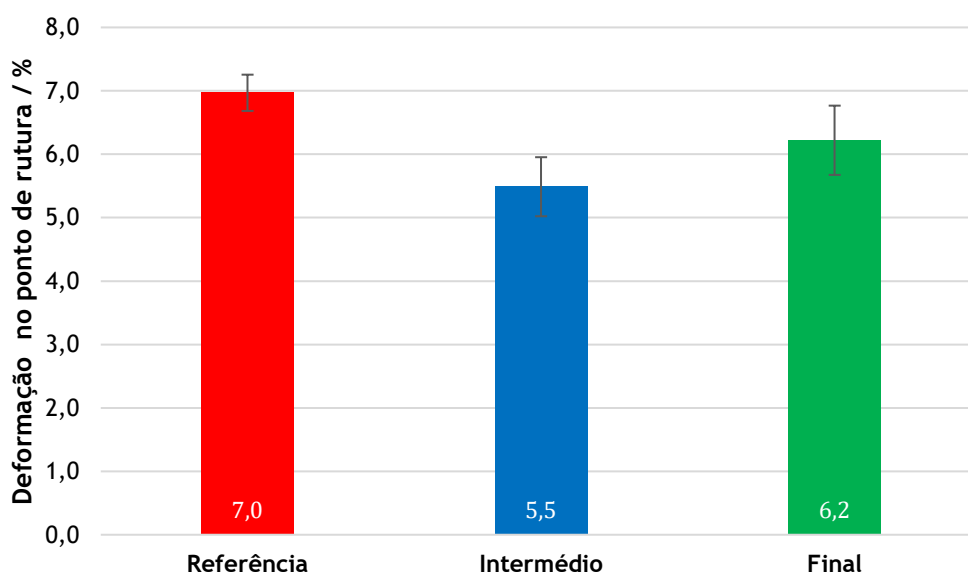


Figura 38: Deformação no ponto de rutura para os diferentes estágios de pós-conformação.

A deformação observada para a referência é de 7,0%, registrando-se uma diminuição de 21,3% para a amostra intermédia e de 10,7% para a amostra final. A diminuição da deformação no ponto de rutura tem relação com o observado na análise à tensão de rutura, uma vez que com a diminuição do volume livre, torna-se mais difícil alongar as cadeias poliméricas, dando-se a fratura do provete com deformações mais baixas.

Os resultados relativos ao módulo de elasticidade para as amostras estudadas encontram-se apresentados na Figura 39.

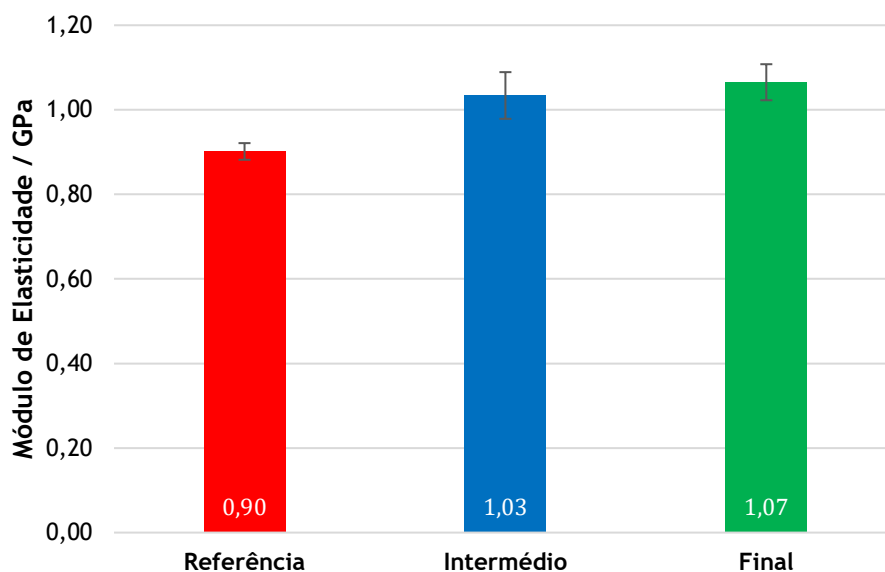


Figura 39: Módulo de elasticidade para os diferentes estágios de pós-conformação.

A amostra de referência apresenta um módulo de elasticidade de 0,90 GPa, observando-se um aumento de 14,7 % e 18,2% para a amostra intermédia e final, respetivamente. O módulo permite comparar a rigidez do material, sendo que a rigidez aumenta com os ciclos impostos. Uma vez que as cadeias poliméricas se encontram mais próximas umas das outras, observa-se maior rigidez do material impedindo a movimentação das cadeias.

De forma a complementar a informação obtida através dos ensaios mecânicos de tração, realizou-se uma análise de FTIR de forma a avaliar se as amostras submetidas aos diferentes ciclos de termoconformação alteram a sua estrutura química. Assim, foram obtidos espectros para as três condições estudadas (Figura 40), no qual se normalizou a refletância em relação ao pico observado a 1140 cm^{-1} .

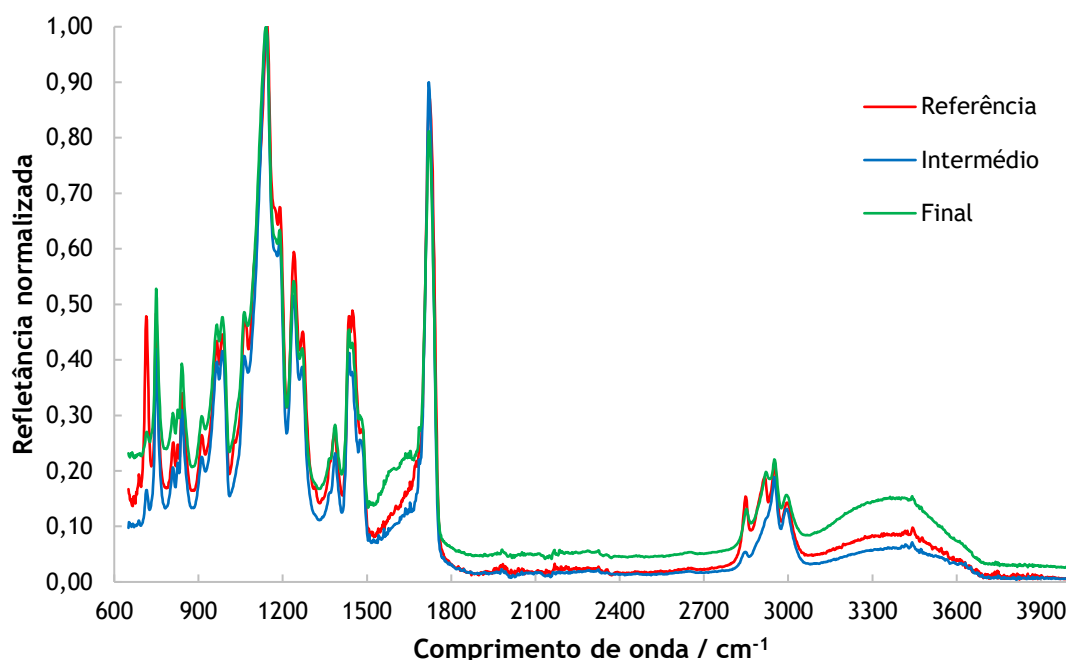


Figura 40: Espectros de FTIR para as amostras em estudo.

Uma vez que este composto é formado essencialmente por poli(metil-metacrilato), procedeu-se à identificação de bandas características de grupos existentes neste composto. Observa-se uma banda entre os 1140 cm^{-1} até 1239 cm^{-1} característica das vibrações de deformação axial (*stretching*) da ligação C-O-C. Entre 1387 cm^{-1} e 750 cm^{-1} verifica-se a presença de uma outra banda característica das vibrações do grupo α -metil. A 1720 cm^{-1} verifica-se a presença de uma banda que diz respeito à existência do grupo acrilato. A banda a 1436 cm^{-1} é característica das vibrações de deformação angular (*bending*) das ligações C-H do grupo $-\text{CH}_3$. As vibrações de deformação axial da ligação C-H dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$ correspondem respetivamente a bandas observadas a 3000 cm^{-1} e 2952 cm^{-1} . As bandas a 841 cm^{-1} , 985 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} correspondem às vibrações de absorção característica do PMMA [36].

Uma vez que o espectro estudado apresenta as mesmas bandas que o PMMA podemos afirmar que a Elium® é constituída maioritariamente por PMMA. Além disso, comparando os espectros para os três estágios de pós-conformação verifica-se que apresentam as mesmas bandas, com exceção de um pico observado a 715 cm^{-1} apenas no espectro de referência. Os espectros encontram-se praticamente sobrepostos podendo concluir que não ocorreu degradação do material, confirmando as conclusões efetuadas anteriormente.

As bandas a 3357 cm^{-1} e a 1648 cm^{-1} são características das vibrações de deformação axial e deformação angular do grupo $-\text{OH}$, respetivamente. Estas bandas não deveriam ser observadas no PMMA, no entanto uma vez que não se conhece exatamente a composição da Elium® pode-se sugerir a presença de ácido metacrílico (Figura 41). A refletância da banda a 3357 cm^{-1} aumenta com os ciclos aplicados, o que poderá também justificar que com o aumento dos ciclos

ligações mais fortes como pontes de hidrogénio se criem, aumentando a coesão das cadeias poliméricas impedindo o seu movimento e diminuindo o volume livre.

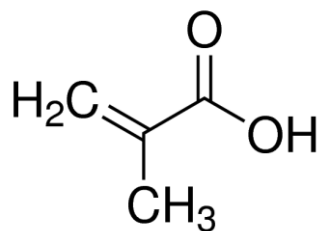


Figura 41: Representação do ácido metacrílico [37].

5 Conclusões

De forma a substituir as matrizes termoendurecíveis e assim reduzir o impacto ambiental, foi desenvolvida recentemente uma matriz termoplástica líquida à temperatura ambiente. Esta é constituída pela Elium® que quando misturada com um iniciador peróxido polimeriza à temperatura ambiente. As propriedades melhoram quando um tratamento de pós-polimerização a 80 °C durante 2 horas é aplicado, apresentando uma temperatura de transição vítrea de 90,6 °C.

A matriz constituída essencialmente por poli(metil metacrilato) e co-polímeros acrílicos não apresenta cristalinidade, nem ponto de fusão, ocorrendo degradação total do material aos 527 °C. A energia necessária para ocorrer a degradação total do material é de 1,5 MJ/kg.

De forma a avaliar como as propriedades do material variam com a aplicação de ciclos térmicos (aquecimentos e arrefecimentos sucessivos entre 30 °C e 140 °C) foram realizados ensaios de pós conformação. Os ciclos aplicados provocaram um aumento da temperatura de transição vítrea, devido à diminuição do volume livre causado pela degradação do monómero residual e reconformação das cadeias com os sucessivos aquecimentos e arrefecimentos. O material torna-se mais frágil com os ciclos de pós-conformação. Com a diminuição do volume livre torna-se mais difícil o estiramento das ligações, observando-se o aumento da tensão de rutura, diminuição da deformação no ponto de rutura e aumento do módulo de elasticidade.

Através da análise de FTIR corroborou-se os resultados obtidos, não se verificando o desaparecimento de grupos funcionais, indicando que não se verifica degradação ao fim de 300 ciclos. Além disso, permitiu identificar o grupo -OH relativo a algum co-polímero, que poderá ser responsável por pontes de hidrogénio, que são ligações mais fortes que as ligações de Van der Waals, justificando assim, a melhoria das propriedades mecânicas.

Os resultados obtidos apresentam de modo geral bastante concordância entre eles, nos quais se verifica uma melhoria generalizada das propriedades com os ciclos térmicos impostos às amostras. O facto do material não ser exposto a altas temperaturas, nem de forma prolongada pode explicar que após um número razoável de ciclos não se verifique a degradação do material com perdas de propriedades, mas antes uma melhoria destas. Estes ciclos térmicos foram realizados para amostras finas e para entender a possibilidade de efetuar ligeiras conformações no material, para resolver possíveis defeitos ocorridos durante a produção de um produto com esta matriz, como por exemplo a curvatura de placas, em que caso fosse produzida por uma matriz termoendurecível, o produto teria que ser descartado.

Este material é bastante promissor para um futuro mais sustentável, devido à capacidade de o material ser reciclável sem perdas de propriedades, aliado às boas propriedades que apresenta,

Desenvolvimento de resinas poliméricas eco-sustentáveis: estudo do efeito de processamento e pós processamento no seu desempenho
além de ser líquido à temperatura ambiente e ser possível a utilização nos mesmos processos de fabrico de compósitos com matrizes termoendurecíveis.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Os objetivos desta dissertação consistiam em realizar a caracterização mecânica e térmica da matriz e avaliar as propriedades desta após ciclos de pós conformações, para avaliar a perda de propriedades. Verificou-se que a matriz não apresenta degradação ao longo de 300 ciclos térmicos, observando-se de modo geral uma melhoria das propriedades, devido a possíveis ligações através de pontes de hidrogénio entre as cadeias poliméricas e consequente diminuição do volume livre que torna o material mais rígido. Este estudo de pós-conformação apenas serve para verificar a contribuição da temperatura nas propriedades do material, no qual não houve aplicação de pressão no material.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

No presente trabalho laboratorial outras metodologias poderiam ser adotadas como:

- A quantidade de iniciador utilizada foi a sugerida pelo fabricante pelo que poderia ser feito um estudo para entender a diferença de propriedades com proporções diferentes;
- O estudo realizado somente à matriz poderia passar para o estudo do compósito com reforço;
- Um maior número de ciclos de pós-conformação poderiam ser aplicados para entender se há degradação;
- Os testes de pós-conformação foram realizados apenas com a variação da temperatura, pelo que a pressão deveria ser uma variável a introduzir neste estudo;
- O estudo da polimerização da matriz poderia ser realizado através de um estudo reológico;
- A matriz em estudo é utilizada em processos de infusão. Este processo é facilitado quanto menor for a viscosidade, pelo que poderia ser feito um estudo através de reologia para diversas temperaturas.

6.3 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido permitiu caracterizar a matriz termoplástica Elium® e entender que o material tem capacidade para se conformar um número elevado de ciclos sem que se verifique perda de propriedades. Concluindo que as propriedades ainda são ligeiramente melhoradas, o que possibilita que esta matriz possa vir a ser uma boa alternativa aos materiais termoendurecíveis.

A nível pessoal, este contacto com um ambiente empresarial foi enriquecedor e muito importante para o meu crescimento pessoal. Permitiu-me aprofundar conhecimentos nomeadamente entender na prática as diversas técnicas de caracterização.

Por fim, o INEGI sempre me disponibilizou todos os meios para que eu pudesse realizar esta dissertação com o maior sucesso possível.

7 Referências

1. Pickering, S.J., *Recycling technologies for thermoset composite materials—current status*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006. 37(8): p. 1206-1215.
2. INEGI. *Sobre o INEGI*. 2020; Available from: <http://inegi.pt/pt/sobre-o-inegi/o-inegi/>.
3. Jr., W.D.C. and Rethwisch, D.G., *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8th ed. 2010.
4. Cambridge, U.o. *Strength-Density*. 2002; Available from: http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive_charts/strength-density/NS6Chart.html.
5. Nair, A.B. and Joseph, R., *Eco-friendly bio-composites using natural rubber (NR) matrices and natural fiber reinforcements*, in *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. 2014. p. 249-283.
6. May, M., Rupakula, G.D. and Matura, P., *Non-polymer-matrix composite materials for space applications*. Composites Part C: Open Access, 2020. 3.
7. Moura, M.F.S.F.d., Morais, A.B.d. and Magalhães, A.G.d., *Materiais compósitos-Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*. 2010. p. 21-30.
8. Sharma, A.K., Bhandari, R., Aherwar, A. and Rimašauskienė, R., *Matrix materials used in composites: A comprehensive study*. Materials Today: Proceedings, 2020. 21: p. 1559-1562.
9. Company, C.P. *Addition (Chain-Growth) Polymers*. 2013; Available from: https://preparatorychemistry.com/Bishop_Addition_Polymers.htm.
10. Pham, H.Q. and Marks, M.J., *Epoxy Resins*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2004. 10: p. 347-471.
11. Paluvai, N.R., Mohanty, S. and Nayak, S.K., *Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2014. 53(16): p. 1723-1758.
12. Ngo, T.-D., *Introduction to Composite Materials, Composite and Nanocomposite Materials - From Knowledge to Industrial Applications*, in *Introduction to Composite Materials*, IntechOpen, Editor. 2020. p. 1-5.
13. Alguacil, M.C., *Substituion of thermosets by thermoplastic resins in eletrical insulation applications*, in *Department of Engineering Sciences and Mathematics Division of Materials Science*. 2017, Lulea Tekniska.
14. Arkema. *Our materials, alchemy every day*. 2021; Available from: <https://www.arkema.com/global/en/arkema-group/our-materials/>.
15. Arkema. *Elium® resins for composites*. 2021; Available from: https://www.arkema.com/global/en/products/product-finder/product-range/incubator/elium_resins/.
16. Raponi, O.d.A., Barbosa, L.C.M., de Souza, B.R. and Ancelotti Junior, A.C., *Study of the influence of initiator content in the polymerization reaction of a thermoplastic liquid resin for advanced composite manufacturing*. Advances in Polymer Technology, 2018. 37(8): p. 3579-3587.
17. Bhudolia, S.K. and Joshi, S.C., *Low-velocity impact response of carbon fibre composites with novel liquid Methylmethacrylate thermoplastic matrix*. Composite Structures, 2018. 203: p. 696-708.

18. Bhudolia, S.K., Perrotey, P. and Joshi, S.C., *Enhanced vibration damping and dynamic mechanical characteristics of composites with novel pseudo-thermoset matrix system*. Composite Structures, 2017. **179**: p. 502-513.
19. Bhudolia, S.K., Joshi, S.C., Bert, A., Yi Di, B., Makam, R. and Gohel, G., *Flexural characteristics of novel carbon methylmethacrylate composites*. Composites Communications, 2019. **13**: p. 129-133.
20. Bhudolia, S.K., Gohel, G., Leong, K.F. and Joshi, S.C., *Damping, impact and flexural performance of novel carbon/Elum® thermoplastic tubular composites*. Composites Part B: Engineering, 2020. **203**.
21. Bhudolia, S.K., Perrotey, P. and Joshi, S.C., *Mode I fracture toughness and fractographic investigation of carbon fibre composites with liquid Methylmethacrylate thermoplastic matrix*. Composites Part B: Engineering, 2018. **134**: p. 246-253.
22. Dorigato, A., *Recycling of thermosetting composites for wind blade application*. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2021.
23. Rani, M., Choudhary, P., Krishnan, V. and Zafar, S., *A review on recycling and reuse methods for carbon fiber/glass fiber composites waste from wind turbine blades*. Composites Part B: Engineering, 2021. **215**.
24. Yang, Y., Boom, R., Irion, B., van Heerden, D.-J., Kuiper, P. and de Wit, H., *Recycling of composite materials*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012. **51**: p. 53-68.
25. Allagui, S., El Mahi, A., Rebiere, J.-L., Beyaoui, M., Bouguecha, A. and Haddar, M., *Effect of Recycling Cycles on the Mechanical and Damping Properties of Flax Fibre Reinforced Elum Composite: Experimental and Numerical Studies*. Journal of Renewable Materials, 2021. **9**(4): p. 695-721.
26. INEGI. *Que futuro para os aerogeradores em portugal?* 2020; Available from: <http://www.inegi.pt/pt/noticias/que-futuro-para-os-aerogeradores-em-portugal/>.
27. Murray, R.E., Beach, R., Barnes, D., Snowberg, D., et al., *Structural validation of a thermoplastic composite wind turbine blade with comparison to a thermoset composite blade*. Renewable Energy, 2021. **164**: p. 1100-1107.
28. Durowoju., I.B., Bhandal, K.S., Hu, J., Carpick, B. and Kirkitadze, M., *Differential Scanning Calorimetry – A Method for Assessing the Thermal Stability and Conformation of Protein Antigen*. 2017.
29. Ebnesajjad, S., *Surface and Material Characterization Techniques*, in *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*. 2014. p. 39-75.
30. Berna, F., *FTIR Microscopy*. Archaeological Soil and Sediment Micromorphology, 2017.
31. Holland, B.J. and Hay, J.N., *The effect of polymerisation conditions on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of PMMA*. Polymer Degradation and Stability, 2002. **77**: p. 435-439.
32. Cao, C., Tan, Z., Sun, S., Liu, Z. and Zhang, H., *Enhancing the thermal stability of poly(methyl methacrylate) by removing the chains with weak links in a continuous polymerization*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(12): p. 2209-2214.
33. Alguacil, M.C., *Substitution of thermosets by thermoplastic resins in electrical insulation applications*, in *Department of Engineering Sciences and Mathematics Division of Materials Science*. 2017, Lulea Tekniska Universitet.
34. Ohyama, A. and Imai, Y., *Differential Scanning Calorimetric Study of Acrylic Resin Powders Used in Dentistry*. Dental Material Journal, 2000. **19**: p. 346-351.

35. Lorandi, N.P., Cioffi, M.O.H. and Jr, H.O., *Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos*. Scientia cum Industria, 2016. 4(1).
36. Duan, G., Zhang, C., Li, A., Yang, X., Lu, L. and Wang, X., *Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly(methyl methacrylate) Template*. Nanoscale Research Letters, 2008.
37. Sigma-Aldrich. *Methacrylic acid*. 2020; Available from: https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/product/aldrich/155721?gclid=CjwKCAjww-CGBhALEiwAQzWxOkxU_cHtFogYcJu7l5iFcDzc3TJmNxupiX2Q8H8_rwLVMLehsWTUZhockIEQAvD_BwE.

Anexo A - Elium®

ELIUM® 180 LIQUID THERMOPLASTIC RESIN

Technical Datasheet

- For Infusion and RTM processes at ambient- or elevated temperature to produce thermoplastic continuous glass, carbon or natural fiber composites reinforcements.
- Due to low viscosity of the resin at room temperature, the same low pressure processes and similar equipment's used today to process thermoset composite parts can be used.
- The resulting thermoplastic composite parts show mechanical properties similar to those parts made of epoxy resins while presenting the major advantages of being post-thermoformable and recyclable.

Properties (Curing conditions: 200g resin + 3wt% Dibenzoyl Peroxide (diluted at 50wt%) at room temperature)

Brookfield Viscosity (@ 25 °C)	100	mPa.s	
Liquid density	1,01	g/cm ³	ISO 1675
Appearance	Colourless limpid liquid		
Pot life	60 - 90	min	
Standard packages	200	kg drum	
Shelf life	6 months when stored in sealed containers, protected from light and at a temperature between 15 – 25 °C		

Typical cured resin non reinforced properties¹ (post curing 24h at 60°C)

Barcol hardness	38		ISO 868
Heat deflection temperature	83	°C	ISO 75
Water uptake (8 days @ 60°C)	0,5	%	ISO 62
Coefficient of linear expansion	0,065	mm/m/°C	ISO 2155-1
Fracture toughness stress intensity, K _{1c}	1,2	MPa.m ^{0,5}	ISO 13586
Elongation at break	2,8	%	ISO 527
Flexural Strength	110	MPa	ISO 178
Flexural Modulus	2,9	GPa	ISO 178
Tensile Strength	66	MPa	ISO 527
Tensile Modulus	3,2	GPa	ISO 527
Compression Strength	116	MPa	ISO 14126
Compression Modulus	3,3	GPa	ISO 14126

(1) Properties are typical values based on the Elium 180 resin tested in our laboratories. Typical values should not be construed as a guaranteed analysis of any specific lot or as specification items.

This results are applicable for Elium 188, Elium 180 O, Elium 188 XO and Elium 182 SO.

If a less or higher reactive resin is needed, please contact your Arkema representative for more informations. A material safety data sheet and a short processing guidance for the product is available on request.

The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, ARKEMA expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, IS MADE CONCERNING THE GOODS DESCRIBED OR THE INFORMATION PROVIDED HEREIN. The information provided herein relates only to the specific product designated and may not be applicable when such product is used in combination with other materials or in any process. The user should thoroughly test any application before commercialization. Nothing contained herein constitutes a license to practice under any patent and it should not be construed as an inducement to infringe any patent and the user is advised to take appropriate steps to be sure that any proposed use of the product will not result in patent infringement. See MSDS for Health & Safety Considerations – Date: April 2017

Figura A 1: Ficha técnica da Elium® 180.

Resin Type	Application	Process	Viscosity [m.Pas]	Processing Temperature [°C]	Processing Time [min]	e.g. Peroxide
Elium® 150	Sport Medicine	Infusion, Light RTM	100	20 – 60	20 – 30	Dibenzoyl Peroxide
Elium® 180 Elium® 188 O	Wind Marine B&C	Infusion	100	20 – 60	45 – 60	Dibenzoyl Peroxide
Elium® 151 SO	Marine Industrial	Infusion, Light RTM	100	20 – 100	20 – 30	Methyl Ethyl Ketone Peroxide
Elium® 182 SO	Sport Industrial	Infusion	100	20 – 100	45 – 60	Methyl Ethyl Ketone Peroxide
Elium® 351 SO	Wind Marine	Hand Layup	300	20 – 60	Highly Adjustable	Methyl Ethyl Ketone Peroxide
Elium® 591 Elium® 595	Automotive Wind Industrial	Pultrusion, Winding, Wet Compressing	500	20 – 115	Adjustable	Peroxide blend
Elium® 196	Automotive	Fast RTM	100	90 – 120	2 – 10	Peroxide blend
Elium® C 445	Solid Surface	Casting	400	20	45 – 70	Tert Butyl Monoperoxy Maleate

Specifications of some Elium® grades. (If a lower or higher reactivity infusion or injection resin is needed, please contact your Arkema representative for more information.) The presented Peroxide systems are commonly used in Europe. For specifications in US or Asia, please contact your Arkema representative for more information.

Figura A 2: Gama de matrizes Elium® comercializáveis pela Arkema.

Anexo B - Iniciador peróxido

SECTION 3: COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

3.2 Mixtures

Pure substance/mixture : Mixture

Hazardous substance

Chemical name	PBT vPvB OEL	CAS-No. EC-No. REACH No.	Classification (REGULATION (EC) No 1272/2008)	Concentration [%]
Dibenzoyl peroxide		94-36-0 202-327-6 01-2119511472-50	Org. Perox. B; H241 Eye Irrit. 2; H319 Skin Sens. 1; H317 Aquatic Acute 1; H400 Aquatic Chronic 1; H410	>= 49 - <= 51
Dicyclohexyl phthalate		84-61-7 201-545-9 01-2119978223-34	Skin Sens. 1; H317 Repr. 1B; H360D Aquatic Chronic 3; H412	>= 40 - < 50

Figura B 1: Composição do iniciador da Nuryon.