



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Instituto Politécnico

NEWTON ALVES MAIA

**MÉTODO ULTRASSÔNICO PARA AVALIAÇÃO DA
VISCOSIDADE E DO COEFICIENTE DE
COMPRESSIBILIDADE DURANTE O PROCESSO DE CURA
DE RESINAS.**

Nova Friburgo
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Newton Alves Maia

**Método Ultrassônico para Avaliação da Viscosidade e do
Coeficiente de Compressibilidade Durante o Processo de Cura de
Resinas**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, Campus Regional da UERJ em Nova Friburgo, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais, Linha de Pesquisa: Propriedades Ópticas, Térmicas e Mecânicas.

Orientadores: Prof. Fernando Reizel Pereira, DSc
Prof. Norberto Cella, DSc

Nova Friburgo
2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

M217

Maia, Newton Alves.

Método ultrassônico para avaliação da viscosidade e do coeficiente de compressibilidade durante o processo de cura de resinas / Newton Alves Maia. – 2010.

75 f.: il.

Orientadores: Fernando Reizel Pereira e Norberto Cella.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

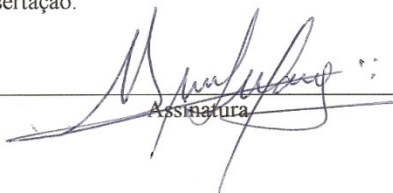
1. Resinas epóxi – Teses. 2. Viscosidade – Teses. 3. Compressibilidade – Teses. 4. Ultra-som – Teses.

I. Pereira, Fernando Reizel. II. Cella, Norberto.

III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.686

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.


Assinatura


Data

Newton Alves Maia

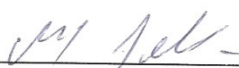
Método Ultrassônico para Avaliação da
Viscosidade e do Coeficiente de
Compressibilidade Durante o Processo de Cura
de Resinas

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, Campus Regional da UERJ em Nova Friburgo, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais, Linha de Pesquisa: Propriedades Ópticas, Térmicas e Mecânicas.

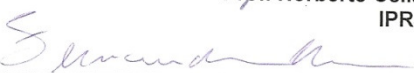
Orientadores: Prof. Norberto Cella
Prof. Fernando Reiszal Pereira

Aprovado em 18 de janeiro de 2010

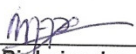
Banca Examinadora:




Prof. Norberto Cella, D.Sc.
IPRJ/UERJ



Prof. Fernando Reiszal Pereira, D.Sc.
ESDI/UERJ



Drª Maria Aparecida Pinheiro dos Santos, D.Sc.
IPqM



Prof. José Roberto Moraes d'Almeida, D.Sc.
PUC/RJ

À minha esposa Cristina pelo apoio e paciência durante todo o curso;
aos meus filhos, Tatiana e Thiago minha crença no futuro;
à minha mãe Magnólia por toda a dedicação nesta vida
inteira;
à minha irmã Yonne (em memória) pela sua fé
incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe Magnólia pelo apoio e incentivo incondicional que tenho recebido desde minha infância.

Agradeço em especial à minha irmã Yonne (em memória) que sempre foi uma fã incondicional de tudo que eu realizei ao longo destes anos em que convivemos.

Agradeço à minha esposa e aos meus filhos que serviram de apoio em diversas ocasiões que me faltou ânimo para continuar.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Fernando Reizzel Pereira e Prof. Dr. Norberto Cella que pacientemente me conduziram neste trabalho de forma quase paternal.

Aos amigos e colegas Alex, Gustavo e Marcelo Pojucam que me deram a mão na condução deste trabalho.

Ao amigo Geraldo Kern e demais funcionários da secretaria que de forma bastante compreensiva souberam tratar-me.

A CAPES (Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior) pelo apoio financeiro em forma de bolsa.

E por fim a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“As coisas que queremos e parecem impossíveis, só podem ser conseguidas com uma teimosia pacífica.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

MAIA, Newton Alves. Método ultrassônico para avaliação da viscosidade e do coeficiente de compressibilidade durante o processo de cura de resinas, 2010. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2010.

Durante a cura, ou seja, durante o processo de reticulação, resinas sofrem alterações irreversíveis em suas propriedades químicas e físicas, como, por exemplo, alterações significativas em seu coeficiente de compressibilidade (inverso do módulo de compressão volumétrico) e em sua viscosidade. A variação destas propriedades, ao longo de uma dimensão (direção) no interior de uma resina em processo de cura, pode ser obtida a partir de técnicas ultrassônicas baseadas no princípio pulso-eco, que permite a estimativa da velocidade de propagação e das atenuações das ondas. Antes da cura, as resinas apresentam velocidades de propagação entre 1600 e 1800 m/s, com viscosidade e atenuação pequenas. Durante o processo de cura ocorre um aumento notável da viscosidade, que causa grandes atenuações na onda ultrassônica. Chegando ao final do processo de cura, tanto a atenuação quanto a viscosidade voltam a diminuir. Após a reticulação, a velocidade de propagação pode ser superior a 2500 m/s. Visto que a densidade varia pouco durante a cura, a alteração de velocidade, observada durante a cura, pode ser atribuída às mudanças no módulo de compressão volumétrico da resina. O método pulso-eco descrito nesta dissertação permite monitorar, de forma não invasiva, a variação da viscosidade e a variação do coeficiente de compressibilidade durante o tempo de cura de uma resina epóxi, ao longo da direção de propagação de uma onda ultrassônica.

Palavras-chave: Resina epóxi, Cinética de cura, Caracterização de materiais, Ultrassom

ABSTRACT

During the curing process, i.e. crosslinking process, resins suffer significant and irreversible changes on their chemical and physical properties, as the alterations in the compressibility coefficient (the inverse of bulk modulus) and in the viscosity. The changes in these properties along a direction inside of a resin, under a curing process, can be estimated with techniques based on pulse-echo ultrasonic waves. With these techniques is possible to obtain the ultrasonic wave speed and the attenuation imposed on the wave by a resin under curing. Before the cure, resins have speeds of wave propagation between 1600 and 1800 m/s, low attenuation and low viscosity. As the curing process evolves, there is a remarkable increase of viscosity, which causes great attenuations. After that, and until the end of the curing process, the viscosity and the attenuation decrease. After the cure and solidification, the wave speed may reach values up to 2500 m/s. Since the density almost does not vary during the cure, the changes in wave speed can be attributed to changes in the resin's bulk modulus. The pulse-echo method, described in this dissertation, allows the monitoring, in a no invasive way, of the variation of the bulk modulus and the changes in viscosity along a direction of propagation of an ultrasonic wave, during the curing process of an epoxy resin.

Keywords: Epoxy resins, Kinetic of cure, Characterization of materials, Ultrasound

LISTA DE FIGURAS

	Folha
Figura 2.1 Tensão aplica a uma cerâmica piezoelétrica.....	21
Figura 2.2 Tempos, t_1 e t_2 , de resposta entre os sinais refletidos nas interfaces, x_1 e x_2 , gerados pela incidência de uma onda ultrassônica em propagação em meios diferentes.....	22
Figura 2.3 Reflexão e transmissão de uma onda ultra-sônica em uma incidência não perpendicular a face da amostra.....	23
Figura 2.4 Montagem do aparato experimental com detalhe da separação dos meios.....	24
Figura 2.5 Resultado típico de sinais gerados pelas interfaces de uma amostra de resina imersa em água no início do processo de cura. O terceiro meio é o ar.....	25
Figura 2.6 Sinais refletidos nas interfaces x_1 e x_2 , ao final do processo de cura. Neste caso o terceiro meio é o ar.....	26
Figura 2.7 Reflexão e Transmissão de uma onda plana se propagando através de meios diferentes. Nesta figura vamos considerar os meios como sendo: água, resina e ar, conforme indicado.....	27
Figura 2.8 Atenuação sofrida pelas ondas ultrassônicas e mostradas pelos sinais refletidos, ao longo do processo de cura de uma resina epóxi.....	33
Figura 2.9 Espalhamento por partículas aleatórias (Pereira, 2007)...	34
Figura 2.10 Sinal no fim do processo de cura.....	38
Figura 3.1 Cuba com água utilizada na montagem do aparato experimental.....	39
Figura 3.2 Aparato experimental com detalhe da montagem do transdutor na cuba e o posicionamento da amostra.....	40
Figura 3.3 Osciloscópio e transdutor acoplados ao aparato experimental.....	40
Figura 3.4 Esquema de preparação das amostras de resina epóxi para as duas etapas do trabalho experimental.....	41
Figura 3.5 Esquema de sequência para a preparação das amostras	

	nas de resina epóxi utilizadas nas duas etapas do trabalho experimental.....	42
Figura 3.6a	Exemplo de moldes das amostras utilizadas nas duas etapas do trabalho experimental.....	43
Figura 3.6b	Exemplo de moldes com amostra após concluído o processo de cura.....	43
Figura 3.6c	Esquema de inserção da mistura resina e endurecedor no molde de PVC.....	44
Figura 3.7	Esquema de parte do aparato experimental utilizado no monitoramento da cura de uma resina epóxi pelo método ultrassônico pulso-eco. Neste caso o vidro foi utilizado como terceiro meio.....	45
Figura 3.8	Montagem do aparato experimental. O transdutor emite a onda ultrassônica que se reflete nas interfaces dos meios e é recebida pelo transdutor. O sinal recebido pelo transdutor é enviado para o osciloscópio e deste para o computador para registro dos dados, através do LabVIEW.....	46
Figura 3.9	Detalhe da montagem para aquisição de dados. O osciloscópio faz a leitura dos dados analógicos vindo do transdutor, converte estes em sinal digital e os envia para o computador.....	47
Figura 4.1	Sinais gerados pelas interfaces de uma amostra de resina imersa em água, tendo como terceiro meio o vidro. Sinais refletidos coletados a cada 12 horas.....	49
Figura 4.2	Sinais gerados pelas interfaces de uma amostra de resina imersa em água, tendo como terceiro meio o vidro. Aquisição feita após alguns minutos do início do processo de cura.....	49
Figura 4.3	Sinais gerados pelas interfaces de uma amostra de resina imersa em água, tendo como terceiro meio o vidro. Aquisição feita após 150 horas do início do processo de cura.....	50

Figura 4.4	Sinais refletidos coletados a cada 3 minutos, durante 1 hora após o reaparecimento do sinal refletido na segunda interface (resina/vidro).....	51
Figura 4.5	Velocidade de propagação em função do tempo de cura. Aqui o tempo de cura é medido após o reaparecimento do sinal refletido na segunda interface.....	52
Figura 4.6	Coeficiente de atenuação em função do tempo de cura. Aqui o tempo de cura é medido após o reaparecimento do sinal refletido na segunda interface.....	53
Figura 4.7	Exemplo de sobreposição dos sinais das reflexões das ondas ultrassônicas incidentes nas interfaces de uma amostra de resina epóxi com espessura delgada.....	54
Figura 4.8	Exemplo de amostra de uma resina epóxi curada e os moldes de alumínio onde foi inserido o molde de PVC com a resina líquida.....	55
Figura 4.9	Exemplo da diferença de amplitudes dos sinais refletidos nas interfaces X_1 e X_2 , no início do processo de cura de resina epóxi, sendo o terceiro meio o ar.....	56
Figura 4.10	Velocidade das ondas ultrassônicas em função do tempo de cura de uma resina epóxi. Esta amostra foi com a resina Araldite® GY 1109 e endurecedor Endur® 2965...	60
Figura 4.11	Gráfico da atenuação ao longo do processo de cura de uma resina epóxi.....	61
Figura 4.12	Atenuação ultrassônica ao longo do processo de cura de uma resina epóxi vista através do gráfico viscosidade x tempo de cura.....	62
Figura 4.13	Varição da viscosidade ao longo do processo de cura de uma resina epóxi.....	63
Figura 4.14	Varição do coeficiente de compressibilidade, κ , durante o processo de cura de uma resina epóxi.....	64

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	densidade
c	velocidade de propagação
Z	impedância acústica
x, t	direção de propagação
x_n	posição da interface n
λ	comprimento de onda
α	coeficiente de atenuação
x	espessura da amostra
f	frequência
T	período
T_n	coeficiente de transmissão entre dois meios
R_n	coeficiente de reflexão entre dois meios
t_n	tempo n
Δt	intervalo de tempo.
$A(n)$	amplitude de onda n
A_0	amplitude inicial de onda
ΔV	diferença entre volumes inicial e final
V_0	volume inicial
p	pressão acústica
y_n	onda de pressão
Y_i	amplitude da onda incidente
Y_r	amplitude da onda refletida
Y_t	amplitude da onda transmitida
Y_0	amplitude inicial da onda
k	compressibilidade
x	deslocamento
β_n	módulo de compressão volumétrica do meio n
ω	velocidade angular
k	número de onda
η	viscosidade
$A_{\text{teor}}, A_{\text{calc}}$	atenuação teórica ou calculada
A_{exp}	atenuação experimental

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivo.....	20
2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	21
2.1 – Ultrassom.....	21
2.1 – Técnica de Imersão.....	23
2.2 – Técnica ultrassônica pulso-eco.....	23
2.3 – Velocidade ultrassônica.....	26
2.4 – Transmissão e Reflexão da Onda Ultrassônica.....	27
2.5 – Absorção e Atenuação.....	32
2.6 – Calculo da viscosidade.....	36
2.7 – Cálculo da compressibilidade.....	37
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 – Montagem da bancada experimental.....	39
3.2 – Preparação da amostra.....	41
3.3 – Montagem do aparato experimental.....	44
3.4 – Aquisição de dados.....	46
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1 – Primeira etapa.....	48
4.2 – Segunda etapa.....	53
4.3 – Medida da velocidade ultrassônica.....	59
4.4 – Medida da atenuação.....	60
4.5 – Medida da viscosidade.....	62
4.6 – Medida da compressibilidade.....	64
5 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	65

5.1 Conclusões.....	65
5.2 Trabalhos Futuros.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
APÊNDICE A – Telas de programação do LabVIEW.....	70
ANEXO A – Folha de dados do fabricante da resina Araldite™GY 1109.....	72
ANEXO B – Folha de dados do endurecedor Aradur™ 2965.....	74

1 INTRODUÇÃO

Considerando a evolução tecnológica ocorrida nas últimas décadas tanto na produção quanto na diversificação da utilização de materiais poliméricos, e considerando que as resinas epóxi formam um dos grupos de materiais poliméricos que mais são utilizados atualmente, a determinação de suas propriedades físicas e químicas tem-se mostrado como um ponto crítico e altamente essencial na garantia do desempenho destes materiais (d`ALMEIDA et al, 2004; BOERI, 2006; MAZALI, 2007).

A utilização de materiais poliméricos não é uma novidade dos dias atuais. Sua utilização, conforme algumas fontes, data, em verdade, da antiguidade, pois em, cerca de 1000 A.C., os chineses já faziam uso de um verniz, extraído de uma árvore (*Rhus vernicflua*) (GORNI, 2003). Entretanto, naquela ocasião, os materiais utilizados, eram somente de origem natural. No passado bem mais recente, com a crescente evolução na aplicação industrial de material polimérico e, com a larga diversificação em sua utilização, houve necessidade de se buscar um aumento na oferta e, para suprir tal demanda, buscou-se, então, a solução na produção de polímeros não naturais (sintéticos). Contudo, a utilização destes polímeros (sintéticos) requer, evidentemente, conhecimento de tecnologia mais avançada, até porque, envolve conhecimentos de química orgânica que, como ciência, só foi dominada a partir da segunda metade do século XIX. Portanto, foi pouco anterior a esta época que teve início a fabricação industrial de polímeros sintéticos.

A utilização de polímeros sintéticos se inicia em 1839 com a descoberta de Goodyear da vulcanização da borracha e teve o seu grande desenvolvimento comercial no século passado (GOODMAN, 1999). Em função da complexibilidade e, ainda, da baixa demanda, os processos de polimerização só tornaram-se viáveis, tecnologicamente falando, no início do século XX e veem sendo aperfeiçoados continuamente, permitindo que a indústria, de forma geral, busque a obtenção de compósitos poliméricos dos tipos: plásticos; borrachas; e resinas, com propriedades cada vez mais voltadas para as aplicações a que se destinam, tornando os produtos finais mais sofisticados tecnicamente e mais baratos.

Polímeros termofixos (termorrígidos) são obtidos a partir de resinas poliméricas que sofrerão reações cruzadas entre suas cadeias lineares, ou seja, passarão por processo de reticulação (ou processo de cura). As resinas, ao

passarem por um processo de cura, sofrem alterações irreversíveis em suas propriedades físicas e químicas, onde há transformações de um estado líquido-viscoso para um estado gel e depois para um estado vítreo. Estas mudanças nas propriedades viscoelásticas, estão relacionadas às mudanças na estrutura molecular da resina (d'ALMEIDA *et al.*, 1998, 2004; WHITE, 2006). As propriedades físicas do material obtido dependem: da resina; do endurecedor; da extensão da cura; do tempo; e da temperatura de cura (d'ALMEIDA; CELLA, 2000 e 2002; BIAGINI, 2006). Com o crescimento da utilização de polímeros sintéticos, houve a necessidade de se desenvolver várias técnicas de ensaio para verificação e controle de suas propriedades. Busca-se obter um material final que possua propriedades mais adequadas à aplicação que se pretende dar a este material, garantindo assim, um melhor desempenho das propriedades finais destes materiais. As propriedades finais dos polímeros termorrígidos serão fruto do processo de cura. Portanto, muitas técnicas têm sido desenvolvidas para acompanhar esta cinética de cura (GOODMAN, 1999; d'ALMEIDA *et al.*, 2004; DORIGHI, KRISHNASWAMY e ACHENBACH, 1997).

Entre as técnicas convencionais de análise, mecânicas e térmicas, utilizadas para determinação de propriedades de polímeros, as mais usadas são os ensaios mecânicos, porém, apresentam algumas desvantagens, entre elas: a) os ensaios são em maioria destrutivos em sua natureza; b) possuem um custo alto envolvido na preparação da amostra e em sua realização (BOERI, 2006). Existe ainda outra técnica que busca caracterizar os materiais através da análise da textura de suas imagens. Esta técnica é conhecida como modo “b” ou “bulb”, onde as imagens são obtidas quando o obturador da câmera fotográfica permanece um tempo maior aberto deixando, com isso, o filme com um tempo maior de exposição à luz. Entretanto, as imagens geradas desta forma proporcionam uma análise muito subjetiva (FISH, 1994).

A utilização do ultrassom como uma técnica de ensaio não destrutivo (END), por ser de baixo custo e de elaboração relativamente simples, tem sido uma ferramenta extensivamente usada na caracterização de materiais (KUNDU, 2003). Ao longo do tempo, várias técnicas têm sido desenvolvidas para a estimativa quantitativa de propriedades acústicas de meios líquidos ou sólidos, tais como velocidade de propagação da onda, absorção, atenuação (SIMONETTI & CAWLEY,

2003) e retroespalhamento de ondas ultrassônicas (KAK & SLANEY, 1988; DORIGHI, KRISHNASWAMY e ACHENBACH, 1997; PEREIRA, 2007).

A estimativa da velocidade de propagação do ultrassom em materiais é tradicionalmente executada por meio da estimativa do tempo que um pulso de ultrassom leva para se propagar através de uma determinada distância. O conhecimento prévio da distância percorrida pela onda ultrassônica, no interior da amostra, permite o cálculo da velocidade desta onda. Essas distâncias são, normalmente, obtidas por "pulsos de referência" gerados por superfícies refletoras localizadas na frente e na retaguarda da amostra do material a ser analisado. Entretanto, podem também ser obtidas através de outros métodos de medição. Essa técnica permite a determinação da velocidade média ao longo da distância total percorrida entre as superfícies do material a ser analisado, podendo ser bastante precisa, como observado em Selfridge (1985); Ye et al. (1995); Dorighi, Krishnaswamy e Achenbach, (1997).

No contexto de estudo e monitoramento da cura de resinas, a aplicação de ondas ultrassônicas vem sendo utilizada há várias décadas (SOFER & HAUSER, 1952 e SOFER *et al.*, 1953; PAPADAKIS, 1974; ROKHLIN, 1986; FREEMANTLE & CHALLIS, 1998; VOGT *et al.*, 2003; DIXON *et al.*, 2004; DORIGHI, KRISHNASWAMY e ACHENBACH, 1997). Uma das alterações sofridas pelas resinas é a variação significativa da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas longitudinais em seu interior. Antes da cura as resinas apresentam velocidades de propagação entre 1600 e 1800 m/s. Após a cura e solidificação, a velocidade de propagação pode passar dos 2500 m/s. Visto que a densidade varia pouco durante a cura, a alteração observada na velocidade pode ser atribuída às mudanças na viscosidade e na compressibilidade da resina. Observando-se a velocidade de propagação de uma onda ultrassônica no interior de uma amostra de resina, com dimensões conhecidas, pode-se estimar a variação da compressibilidade e a variação da viscosidade. Algumas tentativas bem sucedidas de estimativa não invasiva da velocidade de propagação são descritas por Anderson & Thrahey (1998) e Pereira *et al.* (2000).

Considerando que a expectativa para o consumo mundial de resina epóxi era, em 2006, entre 7% e 9% maior que o de 2005 pode ser visto que é crescente o mercado (ZAPAROLLI, 2006). Verifica-se ainda que “os principais responsáveis por

esse aumento estão concentrados: na Ásia; na China; na Índia e em Taiwan. Na realidade, a indústria eletrônica é quem mais contribui para esse crescimento” (ZAPAROLLI, 2006).

O mercado global de resinas básicas líquidas de epóxi é crescente nos setores das indústrias de tintas e das indústrias eletrônicas, que as utilizam como insumo em placas de circuitos impressos. Também, estão em crescente utilização no seguimento da construção civil, na área médica, enfim, possuem ampla aplicação na indústria de uma forma generalizada. Portanto, suas propriedades precisam ser caracterizadas e constantemente alteradas em função de suas aplicações específicas. Como os processos produtivos exigem melhorias contínuas, as propriedades da resina epóxi, que servem de base para os inúmeros compostos, devem ser monitoradas em seus processos de cura, pois é nesta etapa que poderão ser alteradas, de forma satisfatória, as propriedades físicas e mecânicas finais.

A técnica experimental adotada neste trabalho é baseada nas medidas das variações das propriedades físicas da resina - a viscosidade e o coeficiente de compressibilidade - durante seu processo de cura, relacionando estas com a alteração da velocidade de propagação das ondas ultrassônicas e com a atenuação destas ondas ao longo da evolução de todo o processo de reticulação. Para isso, utiliza-se o método de ultrassom conhecido como “pulso-eco”. Este trabalho apresenta uma metodologia de forma que a técnica seja totalmente não invasiva, diferentemente da forma empregada por Dorigi, Krishnaswamy e Achenbach (1997).

Será apresentado no Capítulo 2, a utilização das técnicas do ultrassom e alguns conceitos dessa técnica de ensaio. Será analisada a técnica de ultrassom conhecida como “pulso-eco”, empregada do desenvolvimento deste trabalho.

O material utilizado, ou seja, resinas e equipamentos, bem como, a metodologia empregada no desenvolvimento deste trabalho, tais como a preparação da amostra e montagem de todo o aparato experimental, são apresentados no Capítulo 3.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados, nas duas etapas do trabalho, e a discussão destes resultados experimentais, comparando-os com estudos realizados na mesma linha como o de Dorigi et al (1997), Pereira e Cella, (serão apresentados no Capítulo 4.

As conclusões e sugestões de trabalhos futuros, serão apresentados no Capítulo 5.

1.1 Objetivo

Apresentar um método de ensaio totalmente não invasivo, para monitoramento da cinética de cura de resina epoxídicas, diferentemente das técnicas convencionais empregadas, onde o ensaio não é totalmente não invasivo, como a apresentada por Dorigui, Krishnaswamy e Achenbach (1997).

Portanto, considerando a possibilidade de se poder intervir e alterar propriedades de resinas epoxídicas, o objetivo deste trabalho é apresentar um método de ensaio que permita monitorar, o processo de cura de resinas de forma não invasiva.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Ultrassom

As ondas ultrassônicas são ondas mecânicas que se propagam em um meio que pode ser elástico, viscoelástico ou viscoso. As ondas podem ser periódicas ou não, e se propagam transferindo energia ao longo do deslocamento sem que haja transferência de massa. As ondas ultrassônicas possuem freqüência vibracional acima da máxima freqüência audível, ou seja, acima de 20 KHz. (RESNICK, HALLIDAY e KRANE, 2003).

A onda ultrassônica pode ser gerada aplicando-se uma diferença de potencial entre as faces metalizadas de um material piezoelétrico. Dependendo da polaridade da tensão aplicada sobre um material piezoelétrico, haverá uma expansão ou contração do material na direção do campo elétrico. A Fig. 2.1 mostra uma diferença de potencial aplicada sobre um material piezoelétrico que tem como resposta uma expansão e uma contração. Dependendo da configuração geométrica se pode obter uma onda mecânica plana gerada na mesma freqüência da inversão da polaridade da tensão aplicada.

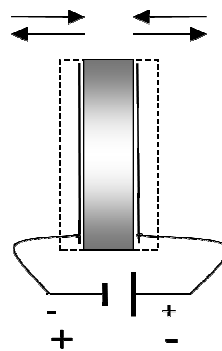


Figura 2.1 – Tensão aplicada a uma cerâmica piezoelétrica.

A oscilação espacial desta onda mecânica, gerada na cerâmica piezoelétrica, é caracterizada pelo comprimento de onda, λ . A sua oscilação no tempo é medida pela freqüência da onda, f , que é o inverso do seu período (T). Estas duas grandezas estão relacionadas pela velocidade de propagação da onda no material de acordo com:

$$c = \lambda f \quad (2.1a)$$

$$c = \lambda \frac{1}{T} \quad (2.1b)$$

A passagem de energia acústica (onda sonora) através de um meio qualquer, faz com que as partículas desse meio executem um movimento de oscilação em torno da sua posição de equilíbrio. A amplitude do movimento será diminuída a medida que a onda vai atravessando o meio, em decorrência da perda da energia inicial da onda, advindo daí, uma alteração, para menor, em sua amplitude, chamada de atenuação, que será vista mais adiante.

Considerando que o meio em estudo é um sólido ou um sólido viscoelástico, isto é, que as partículas que o compõem suportam tensões de cisalhamento, existirão ondas acústicas, longitudinais e transversais (PEREIRA, 2007). Entretanto, como nestes meios ocorre uma grande atenuação das ondas transversais, neste trabalho consideraremos somente a existência de ondas longitudinais.

Na técnica utilizada neste trabalho, para se processar o cálculo da velocidade no interior da amostra, efetua-se a medição do intervalo de tempo ($\Delta t = t_2 - t_1$) entre as duas reflexões referentes às interfaces da amostra a ser analisada, conforme pode-se ver na Fig. 2.2, onde x_1 indica a posição da primeira interface, x_2 a posição da segunda interface, t_1 é o tempo decorrido entre a emissão e a recepção da onda ultrassônica refletida na primeira interface e t_2 é o tempo decorrido entre a emissão e recepção da onda ultrassônica refletida na segunda interface.

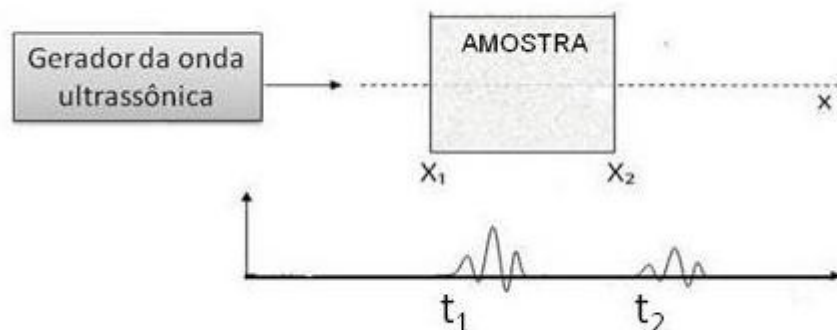


Figura 2.2 – Tempos, t_1 e t_2 , de resposta entre os sinais refletidos nas interfaces, x_1 e x_2 , gerados pela incidência de uma onda ultrassônica em propagação em meios diferentes.

Ao longo deste trabalho vamos considerar as ondas ultrassônicas como sendo ondas planas, longitudinais e com incidência perpendicular (normal) à amostra, para evitar a perda do sinal devido ao não retorno ao transdutor das ondas refletidas. A Fig. 2.3 mostra a perda dos sinais das ondas refletidas quando a incidência da onda ultrassônica não é perpendicular a face da amostra.

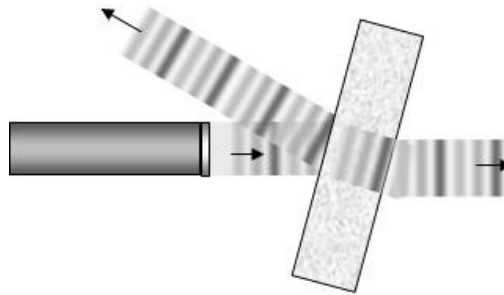


Figura 2.3 - Reflexão e transmissão de uma onda ultra-sônica em uma incidência não perpendicular a face da amostra.

2.2 Técnica de imersão

Neste tipo de técnica de ensaio, a amostra fica imersa em meios acoplantes – que pode ser água, gel, entre outros meios, que não impeçam a propagação dos sinais ultrassônicos - para poder transferir a energia mecânica do transdutor para a amostra e vice-versa (RUEDA, 2008). Desta forma, garante-se um acoplamento constante e necessário, para que seja possível fazer a medida da velocidade da onda ultrassônica, ao longo da espessura da amostra, durante a evolução do processo de cura da resina.

O princípio básico desta “técnica de imersão”, aqui utilizada, é a medição da velocidade da onda ultrassônica através da amostra, visando determinar a compressibilidade média, a viscosidade do material e a atenuação da intensidade da amplitude da onda ultrassônica, durante o processo de cura de resinas.

2.3 Técnica ultrassônica pulso-eco

O método pulso-eco, empregado neste trabalho, baseia-se na análise de sinais refletidos das ondas ultrassônicas incidentes no material em estudo. Um

esquema, representando a emissão e a recepção, das ondas ultrassônicas é apresentado na Fig. 2.4.

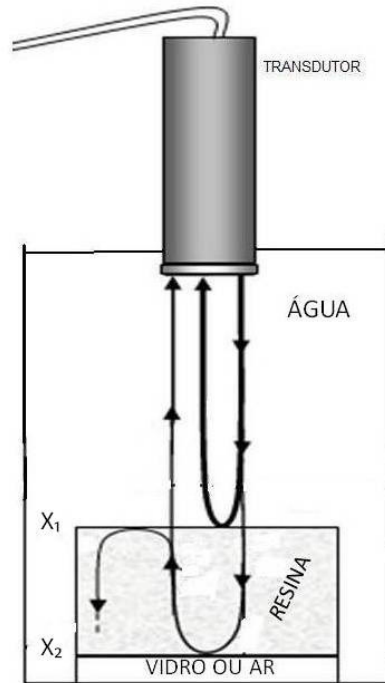


Figura 2.4 – Montagem do aparato experimental com detalhe da separação dos meios.

Na Fig. 2.4 pode-se notar que o transdutor emite um sinal ultrassônico que será propagado através da água, neste trabalho, utilizada como um meio acoplante. O sinal em propagação ao incidir na interface de separação água/resina, primeira interface, por serem meios diferentes, tem parte que será transmitida através desta interface e penetra na amostra e, parte que se reflete (ACHENBACK, 1973; SHEPARD e SMITH, 1997). Da parte transmitida na primeira interface, parte é refletida na segunda interface, resina/vidro ou resina/ar. Os sinais refletidos pelas interfaces são recebidos pelo mesmo transdutor. O transdutor, de cerâmica piezoelétrica, é recíproco, isto é, efetua a emissão da onda e a recepção da onda refletida. Um resultado típico para a recepção dos sinais refletidos pelas duas interfaces da amostra de uma resina sob o processo de cura é mostrado na Fig. 2.4.

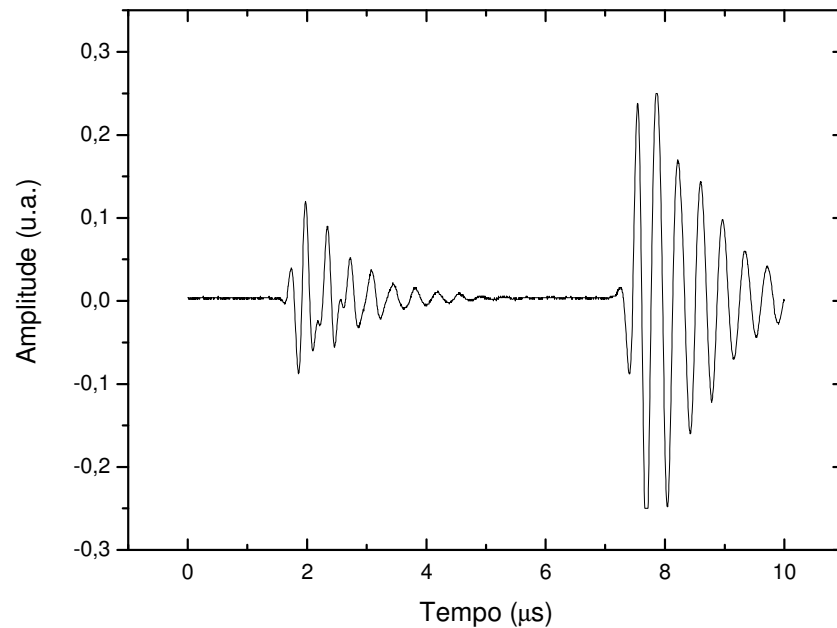


Figura 2.5 – Resultado típico de sinais gerados pelas interfaces de uma amostra de resina imersa em água no início do processo de cura. Neste caso o terceiro meio é o ar.

Na Fig.2.5, pode-se observar que o sinal oriundo da primeira interface possui amplitude menor do que o sinal gerado pela segunda interface, no início do processo de cura. Esta diferença entre os dois sinais, na fase inicial do processo de cura, pode ser atribuída à diferença entre o coeficiente de reflexão e o de transmissão entre os três meios de diferentes propriedades. A diferença entre essas amplitudes será vista com mais detalhes no Capítulo 4.

Pode-se ver na Fig. 2.6 o sinal refletido ao final do processo de cura. Pode-se perceber que a amplitude do sinal refletido na primeira interface é maior que o da segunda interface. Também, percebe-se que os dois sinais estão mais próximos um do outro, indicando que o Δt , entre os dois sinais diminuiu e, conseqüentemente, a velocidade ultrassônica, c , no interior da resina, aumentou.

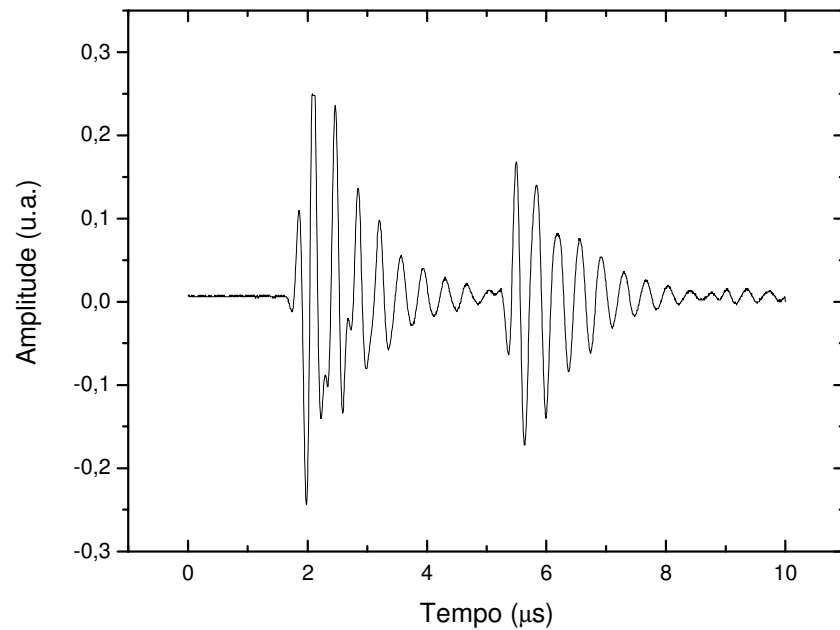


Figura 2.6 – Sinais refletidos nas interfaces x_1 e x_2 , ao final do processo de cura. Neste caso o terceiro meio é o ar.

2.4 Velocidade da onda ultrassônica

Analisando-se o sinal mostrado nas Figs. 2.5 e 2.6, ao longo do tempo e, conhecendo-se a priori a distância entre as interfaces da resina, pode-se estimar a velocidade de propagação de um pulso ultrassônico no interior da mesma. Sendo Δt o intervalo de tempo entre os pulsos recebidos, e χ a distância entre as interfaces, a velocidade de propagação $c_{amostra}$ será dada por:

$$c_{amostra} = \frac{2\chi}{\Delta t} \quad (2.2)$$

Utiliza-se na Eq. (2.2) como espessura da amostra o valor 2χ , pois a onda transmitida na primeira interface e refletida na segunda interface percorre o interior da amostra duas vezes.

2.5 Transmissão e Reflexão de Onda Ultrassônica

Quando uma onda mecânica incide em uma superfície de separação de dois meios com propriedades físicas diferentes, uma parcela da onda é refletida e outra parcela da onda é transmitida através da superfície considerada (ACHENBACK, 1973).

A Fig. 2.7 mostra a incidência de uma onda plana, que é o caso estudado neste trabalho, em meios com propriedades diferentes.

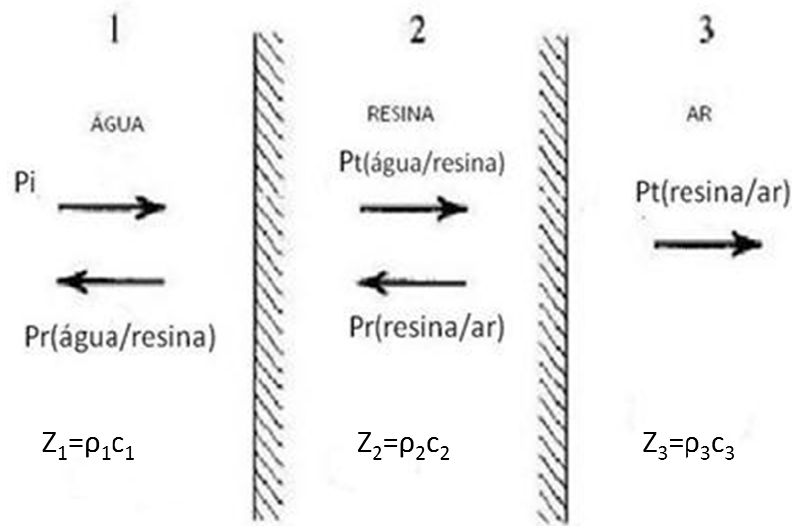


Figura 2.7 – Reflexão e Transmissão de uma onda plana se propagando através de meios diferentes. Nesta figura, consideram-se os meios como sendo; água, resina e ar, conforme indicado.

A onda de pressão incidente, P_i , originada pelo transdutor no meio 1, incide na superfície água/resina (superfície de separação entre os meios 1 e 2). Parte desta onda incidente é refletida como **$P_r(\text{água/resina})$** e parte é transmitida para o meio 2. A parte da onda refletida nesta interface, **P_r** , é captada pelo transdutor como primeiro sinal. A parte da onda que é transmitida ao meio 2, **$P_t(\text{água/resina})$** , incide na superfície resina/ar (superfície de separação entre os meios 2 e 3). Novamente repete-se o processo, ou seja, tem-se parte refletida como, **$P_r(\text{resina/ar})$** , retornando à primeira interface e parte transmitida para o meio 3, o ar. Finalmente, a parte da onda ultrassônica refletida na interface resina/ar retorna e incide na primeira

interface, ou seja, a interface água/resina, e tem parte transmitida que será captada pelo transdutor no meio1 como o segundo sinal de reflexão.

Sendo c_n a velocidade da onda ultrassônica no meio n e ρ_n a densidade do meio n, a correspondente impedância acústica é dada por:

$$Z_n = \rho_n c_n \quad (2.3)$$

Consideremos a onda de pressão P_i incidente (Fig. 2.7) plana, com deslocamentos senoidais de amplitude Y_i que se propaga, conforme mostra a Fig. 2.7 para a direita. O meio 1 possui módulo de compressão volumétrico β_1 e número de onda $k_1 = 2\pi/\lambda$. Esta propagação é representada por:

$$y_i = Y_i \text{sen} (\omega t - \kappa_1 x) \quad (2.4a)$$

Ao encontrar uma interface de um material com módulo de compressão volumétrica β_2 e número de onda k_2 , uma parcela da onda é refletida e outra parcela da onda é transmitida, de acordo com

$$y_r = Y_r \text{sen} (\omega t + \kappa_1 x) \quad (2.4b)$$

$$y_t = Y_t \text{sen} (\omega t - \kappa_2 x) \quad (2.4c)$$

Os índices i, r e t, nas Eqs (2.4a), (2.4b) e (2.4c), representam os deslocamentos das ondas incidente, refletida e transmitida. O sinal positivo da Eq. (2.4b) indica que a onda se desloca para a esquerda e o k_2 da Eq. (2.4c) que a transmissão se dá no segundo meio considerado.

Para se determinar as relações entre as amplitudes das ondas, descritas nas Eqs. (2.4a), (2.4b) e (2.4c), são necessárias que sejam atendidas duas condições de contorno.

A primeira condição impõe que, na primeira interface de separação dos meios, ou seja, em $x=0$, os deslocamentos vetoriais têm que ser iguais. Para isso:

$$y_i + y_r = y_t \quad (2.5)$$

Substituindo os valores das Eqs.(2.4a), (2.4b) e (2.4c) na Eq. (2.5) tem-se:

$$Y_i \text{ sen } \omega t + Y_r \text{ sen } \omega t = Y_t \text{ sen } \omega t \quad (2.6)$$

Simplificando,

$$Y_i + Y_r = Y_t \quad (2.7)$$

Para atender à segunda condição de contorno, em $x= 0$, a resultante das forças, na interface de separação considerada, deve ser igual a zero. Portanto, a pressão total, em um mesmo elemento de área na interface, no lado $x<0$ é igual à pressão total no lado $x>0$. Para isso,

$$p_i + p_r = p_t \quad (2.8)$$

Como o módulo de compressão volumétrica é dado por:

$$\beta = -\frac{p}{\Delta V/V_0} = \frac{-p}{dy \cdot A / dx \cdot A}$$

onde A é a área da seção transversal (elemento de área na interface),

logo,

$$p = -\beta \frac{dy}{dx} \quad (2.9)$$

então,

$$p_i = -\beta_1 \frac{dy_i}{dx} = -\beta_1 (-\kappa_1) Y_i \cos(\omega t - \kappa_1 x) \quad (2.10)$$

$$p_r = -\beta_1 \frac{dy_r}{dx} = -\beta_1 (\kappa_1) Y_r \cos(\omega t + \kappa_1 x) \quad (2.11)$$

$$p_t = -\beta_2 \frac{dy_t}{dx} = -\beta_2 (-\kappa_2) Y_t \cos(\omega t - \kappa_2 x) \quad (2.12)$$

Na interface $x=0$,

$$\beta_1 \kappa_1 Y_i \cos \omega t - \beta_1 \kappa_1 Y_r \cos \omega t = \beta_2 \kappa_2 Y_t \cos \omega t \quad (2.13)$$

ou ainda,

$$\beta_1 \kappa_1 Y_i - \beta_1 \kappa_1 Y_r = \beta_2 \kappa_2 Y_t \quad (2.14)$$

Como $K_n = \frac{2\pi}{\lambda_n}$ e $c_n = f \lambda_n$ onde n indica o meio, logo,

$$\kappa_n = \frac{2\pi}{\frac{c_n}{f}} = \frac{2\pi f}{c_n} = \frac{\omega}{c_n} \quad (2.15)$$

por outro lado,

$$c_n = \sqrt{\frac{\beta_n}{\rho_n}} \quad (2.16)$$

então

$$\beta_n = c_n^2 \rho_n \quad (2.17)$$

desta forma,

$$c_1^2 \rho_1 \frac{\omega}{c_1} Y_i - c_1^2 \rho_1 \frac{\omega}{c_1} Y_r = c_2^2 \rho_2 \frac{\omega}{c_2} Y_t \quad (2.18a)$$

simplificando,

$$c_1 \rho_1 Y_i - c_1 \rho_1 Y_r = c_2 \rho_2 Y_t. \quad (2.18b)$$

usando a Eq.(2.3)

$$Z_1 Y_i - Z_1 Y_r = Z_2 Y_t \quad (2.19)$$

Da Eq. (2.7) e da Eq.(2.19) tem-se,

$$Z_1 Y_i - Z_1 Y_r = Z_2 (Y_i + Y_r) \quad (2.20a)$$

Novamente das Eqs. (2.7) e (2.19),

$$Z_1 Y_i - Z_1 (Y_t - Y_i) = Z_2 Y_t \quad (2.20b)$$

desenvolvendo,

$$Z_1 Y_i - Z_1 Y_r = Z_2 Y_i + Z_2 Y_r \quad (2.21a)$$

$$Z_1 Y_i - Z_1 Y_t + Z_1 Y_i = Z_2 Y_t \quad (2.21b)$$

das Eqs.(2.21a) e (2.21b), saem as relação entre as amplitudes incidente, refletida e transmitida, conforme

$$\frac{Y_r}{Y_i} = \frac{(Z_1 - Z_2)}{Z_1 + Z_2} = R_1 \quad (2.22a)$$

$$\frac{Y_t}{Y_i} = \frac{(2 Z_1)}{Z_1 + Z_2} = T_1 \quad (2.22b)$$

De forma semelhante pode-se calcular a relação entre as amplitudes das pressões refletidas, transmitidas e incidentes. Para $x=0$, tomando-se a razão entre a Eq. (2.11) e a Eq. (2.10), tem-se:

Para o coeficiente de reflexão,

$$R_1 = \frac{p_r}{p_i} = - \frac{Y_r}{Y_i} = - \frac{(Z_2 - Z_1)}{Z_2 + Z_1} \quad (2.23)$$

e, tomando-se a razão entre a Eq. (2.12) e a Eq. (2.10) tem-se o coeficiente de transmissão,

$$T_1 = \frac{p_t}{p_i} = \frac{\beta_2 Y_t \kappa_2}{\beta_1 Y_i \kappa_1} = \frac{2Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (2.24)$$

De modo análogo poderíamos calcular o coeficiente de reflexão e de transmissão entre os meios 2 e 3 que serão dados por:

$$T_2 = \frac{2Z_3}{Z_2 + Z_3} \quad (2.25)$$

e

$$R_2 = \frac{Z_3 - Z_2}{Z_2 + Z_3} \quad (2.26)$$

Entretanto, conforme os valores da “*TABLE I – Tables of Material Properties*” do trabalho de Selfridge (1985), sendo o Z_3 muito pequeno em relação ao Z_2 , o valor de T_2 pouco influenciará na amplitude da onda refletida pela interface entre os meios 2 e 3.

2.6 Absorção e Atenuação

Conforme pode ser observado na Fig. 2.8, os sinais ultrassônicos ao longo do processo de cura de uma resina sofrem alguma absorção ou atenuação em suas intensidades.

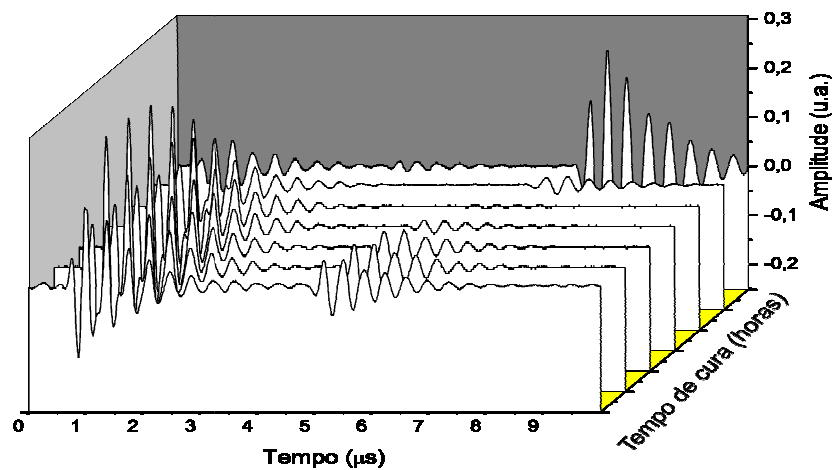


Figura 2.7 – Atenuação sofrida pelas ondas ultrassônicas e mostradas pelos sinais refletidos, ao longo do processo de cura de uma resina epóxi.

Pode-se, então, definir a atenuação como sendo uma redução ocorrida na intensidade de uma onda ultrassônica ao se propagar em um meio. A atenuação ocorre por diversos fatores. A primeira causa de atenuação é de cunho puramente geométrico, causada pela divergência do paralelismo de uma frente de onda. As equações apresentadas neste texto são adequadas para descrever a propagação de ondas planas, porém é difícil conseguir na prática uma onda plana. A maioria das ondas ultrassônicas pode ser considerada plana em regiões próximas à face do transdutor emissor da onda, porém a frente de onda tende a ser concêntrica à medida que a frente de onda se afasta do transdutor, ocasionando uma redução na intensidade da mesma.

Neste trabalho, considera-se a frente de onda plana posto que a distância do transdutor à amostra é muito pequena, situando-se dentro da chamada zona de *Fraunhofer* (PEREIRA, 2007).

Outro fator que causa atenuação são as partículas dispersas aleatoriamente no meio considerado que, ao colidirem com a frente de onda em propagação, subtraem parte da intensidade destas e geram pequenas ondas que se propagaram por todas as direções como mostrado, esquematicamente, na Fig. 2.9. Este processo é chamado de “espalhamento”.

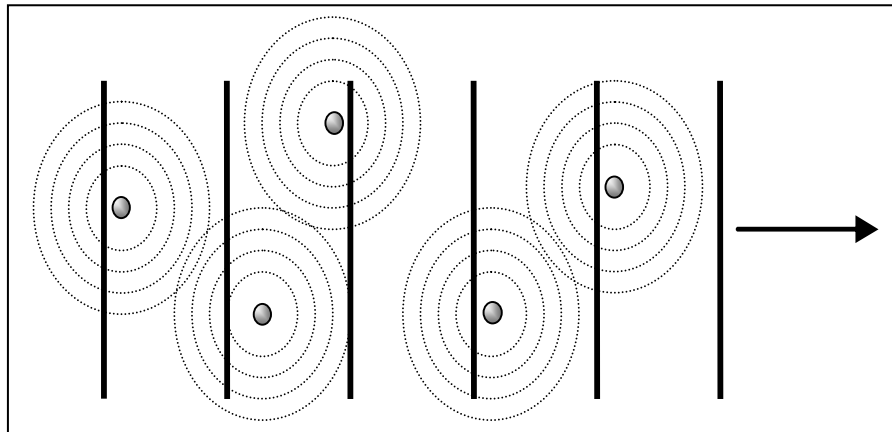


Figura 2.9 – Espalhamento por partículas aleatórias (Pereira, 2007).

Ainda outro fator que contribui de forma significativa para a atenuação da intensidade da onda é a condutividade térmica para o meio pelo qual ela se propaga. Ao se comprimir um fluido, através de uma onda de pressão acústica, há uma elevação da temperatura descrita por um processo termodinâmico. Uma vez que o sistema não é isolado, há troca de térmica por condução e haverá uma transformação de energia acústica em energia térmica ocorrendo, então, uma atenuação na intensidade da onda ultrassônica

Admitindo que o pulso incidente de pressão, conforme mostra a Fig. 2.7, tenha uma amplitude de valor unitário, o coeficiente de reflexão, R_1 , relativo a incidência da onda na primeira interface será:

$$R_1 = \frac{Y_r}{Y_i} = \frac{(Z_1 - Z_2)}{Z_1 + Z_2} \quad (2.27)$$

e, o coeficiente de transmissão, T_1 , relativo a parte da onda que se transmite ao meio 2, nesta interface é,

$$T_1 = \frac{Y_t}{Y_i} = \frac{(2 Z_1)}{Z_1 + Z_2} \quad (2.28)$$

ou,

$$T_1 = 1 + R_1 \quad (2.29)$$

e, de acordo com Selfridge (1985) apud Pereira (2007), o índice de transmissão que se propaga para o meio 3(vidro ou ar), T_2 , é dado por,

$$T_2 = \frac{2Z_3}{Z_2 + Z_3} \quad (2.30)$$

ou,

$$T_1 = 1 - R_1 \quad (2.31)$$

e o de reflexão na interface de separação entre o meio 2 (resina) e 3 (vidro ou ar) é;

$$R_2 = \frac{Z_3 - Z_2}{Z_2 + Z_3} \quad (2.32)$$

A atenuação é uma relação entre as amplitudes do sinal retroespelhado na primeira interface e o sinal retroespelhado na segunda interface do material e este valor é dado por:

$$A_{teor} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)_{teor} = \frac{T_1^2 R_2}{R_1} \quad (2.33)$$

Entretanto, há a atenuação devido à conversão da energia acústica em calor no processo da propagação da onda ultrassônica em meios viscoelásticos (PEREIRA, 2007) dada por:

$$A = A_0 e^{-\alpha \chi}. \quad (2.34)$$

Assim a atenuação experimental, ou seja, a observada nas medidas experimentais é dada por:

$$A_{exp} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)_{exp} = \frac{T_1^2 R_2}{R_1} e^{-\alpha 2d} \quad (2.35)$$

lembrando que χ na Eq. (2.34) foi substituído por $2d$ na Eq. (2.35) uma vez que a onda ultrassônica percorre a espessura da amostra na ida e na volta ao transdutor.

A relação entre as amplitudes experimental e calculada (teórica) é dada por:

$$\frac{A_{exp}}{A_{calc}} = \frac{(A_2/A_1)_{exp}}{(A_2/A_1)_{calc}} = e^{-\alpha 2d} \quad (2.36)$$

e o valor da atenuação determina-se por:

$$atenuação = \frac{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)_{teor}}{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)_{exp}} \quad (2.37)$$

e expressando-se a atenuação em decibéis por unidade de espessura do matéria tem-se que:

$$atenuação[dB] = \frac{20 \log\left(\frac{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)_{teórico}}{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)_{experimental}}\right)}{2d} \quad (2.38)$$

onde, o valor da amplitude experimental é dado por:

$$\left(\frac{A_2}{A_1}\right)_{exp} = \frac{T_1^2 R_2}{R_1} e^{-\alpha 2d} \quad (2.39)$$

e o valor da amplitude calculada (teórica) é dado por:

$$\left(\frac{A_2}{A_1}\right)_{calc} = \frac{T_1^2 R_2}{R_1} \quad (2.40)$$

2.7 Cálculo da viscosidade

Segundo Kinsler et al. (2000), assumindo uma onda de pressão \mathbf{p} monocromática com frequência angular ω , amplitude \mathbf{Y}_0 e que se propaga na

direção \mathbf{x} com velocidade \mathbf{c} , a solução da equação de Navier-Stokes, para a propagação da onda ultrassônica em um meio viscoelástico é dada por:

$$\mathbf{p} = Y_0 e^{-\alpha x} e^{j(\omega t - kx)} \quad (2.41)$$

onde k é o número de onda e α é o coeficiente de absorção ou de atenuação, dado por:

$$\alpha = \frac{2\omega^2 \eta}{3\rho c^2} \quad (2.42)$$

onde ρ e η são, respectivamente, a densidade e a viscosidade do meio viscoelástico.

Uma vez que durante o processo de cura de uma resina, a densidade, ρ , pode ser considerada constante, determinando-se a velocidade, \mathbf{c} , e o coeficiente de atenuação, α , pode-se monitorar a viscosidade de uma resina durante seu processo de cura (MAIA, PEREIRA, CELLA, 2008).

2.8 Cálculo da compressibilidade

Se houver alguma modificação na velocidade de propagação da onda ultrassônica na resina, devido a alterações na compressibilidade, o sinal refletido da segunda interface sofrerá algum atraso ou avanço no tempo. A Fig. 2.10 mostra o sinal refletido pelas interfaces de uma amostra já no final do processo de cura.

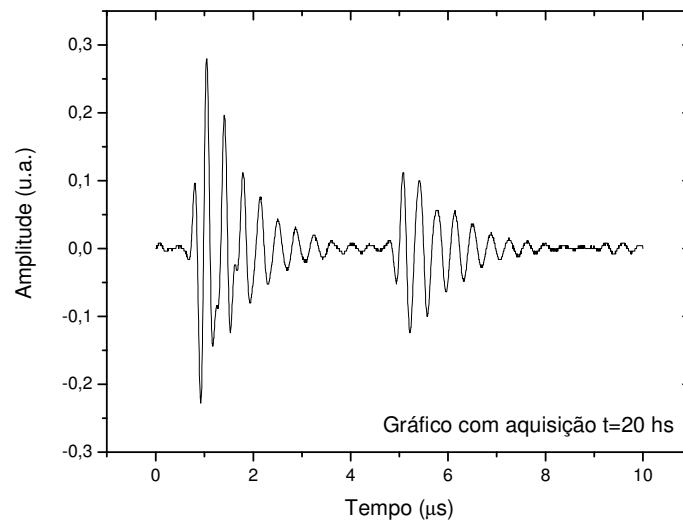


Figura 2.10 – Aquisição dos sinais feita no fim do processo de cura.

Comparando-se a Fig. 2.5 em com a Fig.2.10 pode-se observar que o sinal correspondente à reflexão da segunda interface deslocou-se para a esquerda. Este deslocamento acarretou um menor intervalo de tempo, Δt , entre as reflexões dos sinais e conseqüentemente, uma maior velocidade de propagação, c , da onda. Sabendo-se que a velocidade de uma onda longitudinal que se propaga na direção x é, de acordo com a Eq. (2.16), dada por:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho\kappa}}$$

onde ρ é a densidade do meio, que permanece constante pois a cura é um processo isocórico, pode-se determinar a compressibilidade κ .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Montagem da bancada experimental

Foi preparada uma cuba com dimensões de 40 x 40 x 20 mm³ em vidro transparente com 4 mm de espessura onde foi colocada a amostra imersa em água, utilizada como meio acoplante, conforme pode ser visto na Fig. 3.1.

Sobre o recipiente foi instalado um transdutor ultrassônico modelo monocristal com diâmetro de 10 mm e frequência de 3,3 MHz na primeira etapa e um transdutor de 4 MHz, da Huatech na segunda etapa. O transdutor foi montado próximo à superfície da amostra, mantendo uma distância entre 3 cm e 5 cm, de forma que sua superfície de emissão/recepção de ondas ultrassônicas ficasse perfeitamente paralela com a superfície da amostra. Desta forma, aumenta-se sensivelmente a intensidade da onda ultrassônica recebida pelo transdutor, pois as ondas refletidas caminham na mesma direção (mas sentidos opostos) das ondas emitidas pelo transdutor. Esta montagem pode ser vista na Fig. 3.2.

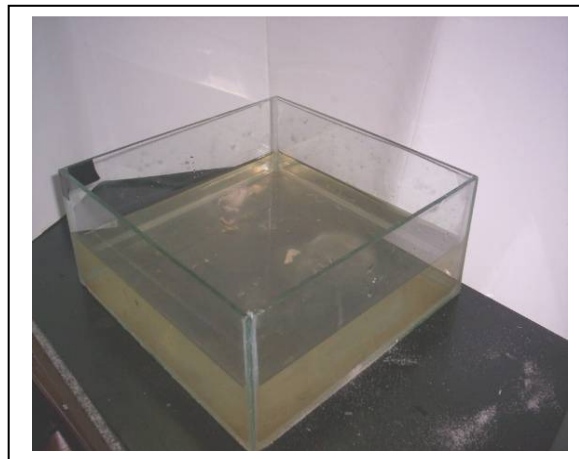


Figura 3.1 – Cuba com água utilizada na montagem do aparato experimental

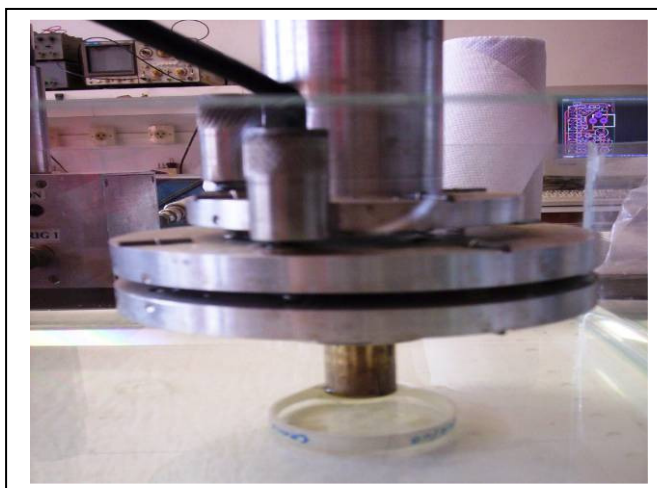


Figura 3.2 – Aparato experimental com detalhe da montagem do transdutor na cuba e o posicionamento da amostra.

O transdutor foi acoplado a um osciloscópio Tektronics, modelo TDS 1012B, de dois canais, de 100 MHz, como mostra a Fig. 3.3.

Foi incluído na bancada experimental, para registro e processamento dos dados, um microcomputador Pentium 800 MHz. Com o software LabVIEW 8.2 os dados foram adquiridos diretamente do osciloscópio. O aplicativo gráfico Origin 7.0 foi utilizado para elaboração dos diversos gráficos exibidos neste trabalho. Detalhes das telas com a montagem do programa em LabVIEW estão mostrados no apêndice A.

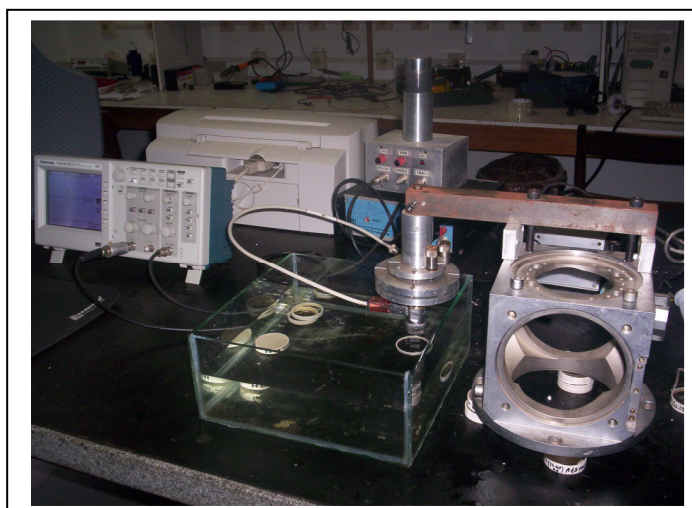


Figura 3.3 – Osciloscópio e transdutor acoplados ao aparato experimental.

3.2 Preparação das amostras

Este trabalho experimental foi desenvolvido em duas etapas. Tanto a composição quanto a espessura das amostras foram diferentes em cada etapa. A Figura 3.4 mostra o esquema inicial de preparação.

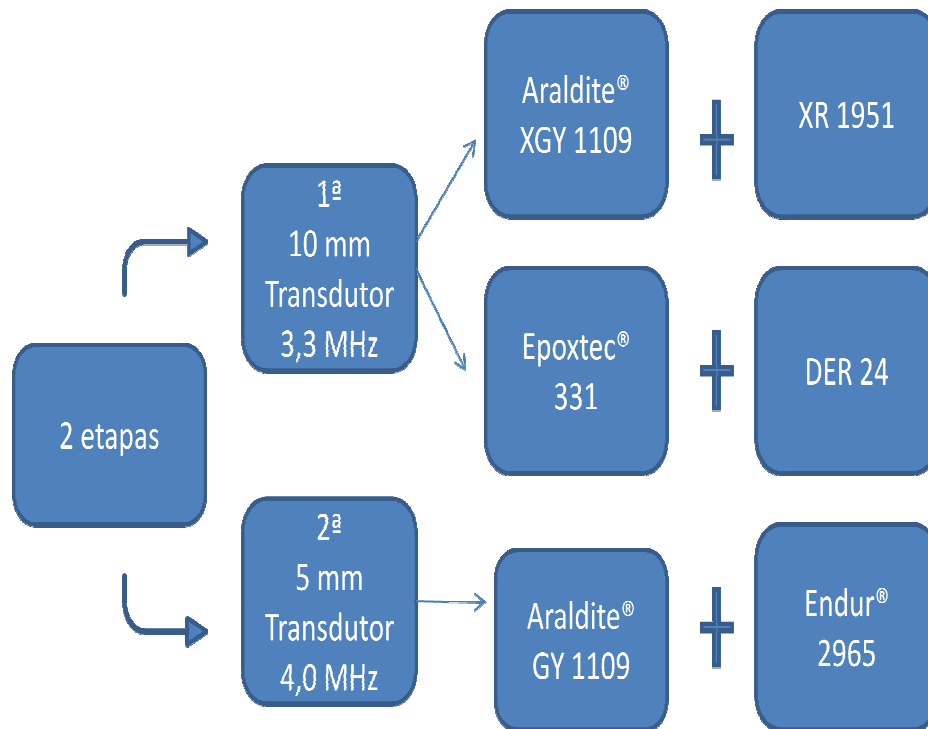


Figura 3.4 – Esquema de preparação das amostras de resina epóxi para as duas etapas experimentais.

A mistura resina/endurecedor foi preparada seguindo a estequiometria recomendada pelo fabricante.

Para a análise do processo de cura foram montadas três composições de amostras conforme mostra a Fig. 3.4. Na primeira etapa, foram utilizadas duas resinas: Araldite® XGY 1109 com endurecedor XR 1951, 10:1 no primeiro trabalho e, a resina Epoxtec® 331 com endurecedor DER 24, 100:13, no segundo trabalho.

Para a segunda etapa foi utilizada a resina Araldite® XGY 1109 (detalhes de composição da resina podem ser vistos no Anexo A) com endurecedor Endur® 2965 (detalhes dos dados de composição estão no Anexo B), na proporção 100:48 em peso.

Foram utilizadas amostras com duas espessuras e mesmo diâmetro interno, 38 mm. Na primeira etapa, para os dois experimentos realizados, as amostras foram montadas em um molde de PVC com 10 mm de espessura. Para a segunda etapa, na tentativa de se melhorar a visualização e medição da amplitude do sinal da onda ultrassônica refletido na segunda interface, as amostras foram montadas em moldes com 5 mm de espessura.

Os passos do processo de confecção e montagem das amostras são mostrados na Fig. 3.5.

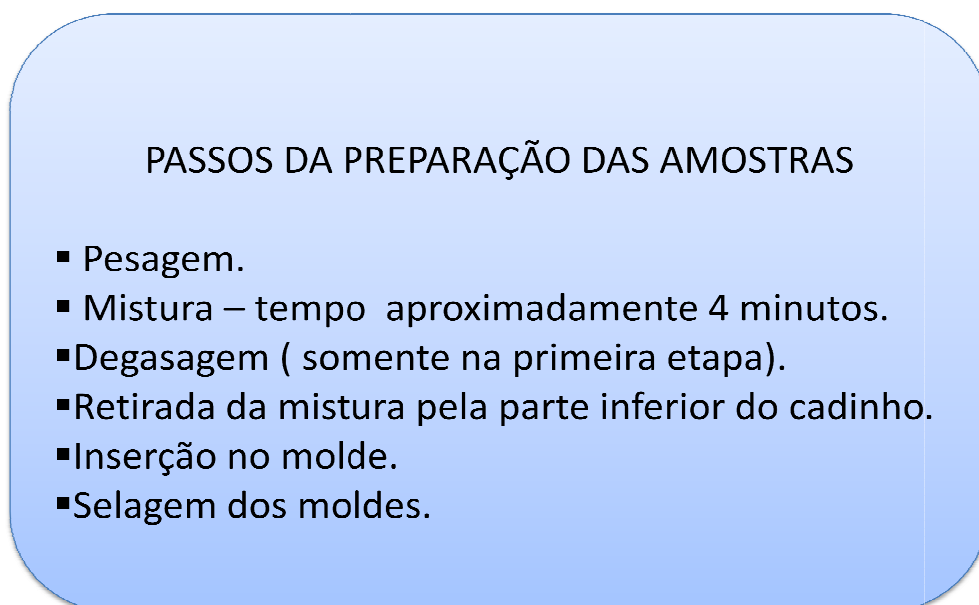


Figura 3.5 – Esquema de preparação das amostras nas duas etapas do trabalho experimental.

Primeiramente foram pesadas quantidades de resina e endurecedor. Após a pesagem, efetuada em uma balança digital, foram misturadas a resina e o endurecedor conforme estequiometria do fabricante. Após as amostras, passarem pelo processo de mistura manual (o tempo gasto foi aproximadamente 4 minutos), foi verificado a presença de ar que se inseriu durante a fase da mistura. Ainda na fase líquida, a mistura foi colocada no molde de PVC com diâmetro interno de 38 mm e espessura de 10 mm (na primeira etapa) e de 5 mm (na segunda etapa do trabalho), conforme mostrado nas Figs. 3.6a (moldes), 3.6b (amostras prontas) e 3.6 (esquema de inserção da mistura). É preciso ser esclarecido que na primeira etapa foi utilizada uma bomba de vácuo que durante 7 minutos fez a degasagem da

mistura e na segunda etapa, a mistura foi deixada em repouso pelo mesmo tempo, sem utilização de equipamentos para a degasagem. A mistura, após a degasagem, foi retirada do cadinho, para inserção no molde da amostra, pela parte de baixo. Os moldes após a injeção da mistura resina/endurecedor, foram selados hermeticamente com filmes de PVC transparente, com espessura de 30 μm , na parte inferior do molde e na parte superior de forma a não permitir contato direto da água com a mistura. Após, preenchido com a mistura de resina e endurecedor, o molde foi colocado na cuba com água como mostra a Fig. 3.2.

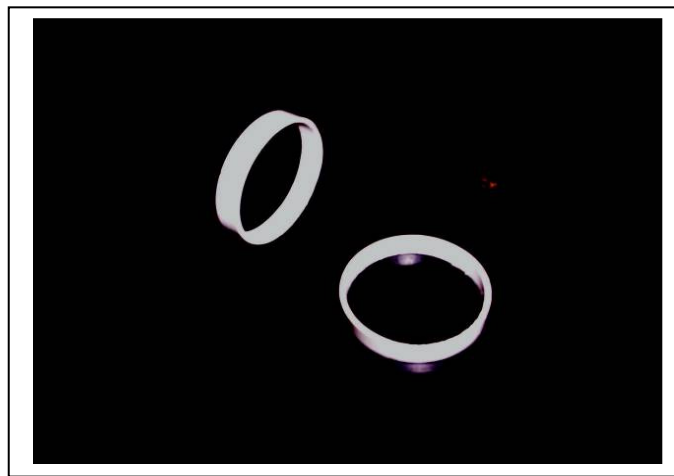


Figura 3. 6a – Exemplo de moldes de amostra em PVC.

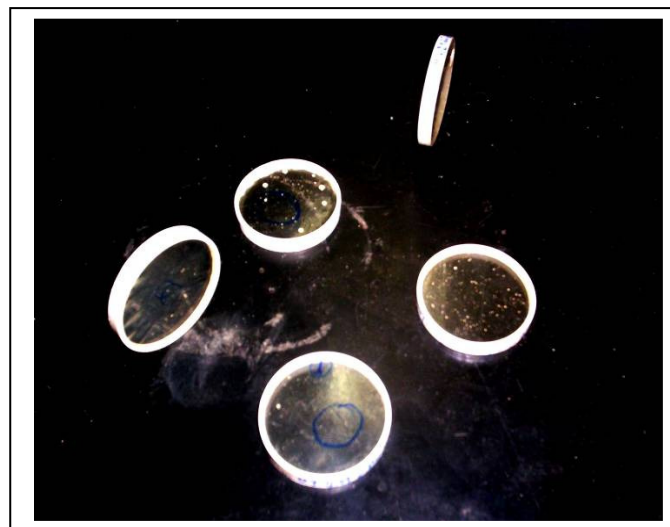


Figura 3.6b – Exemplo de moldes com as amostras após concluído o processo de cura.

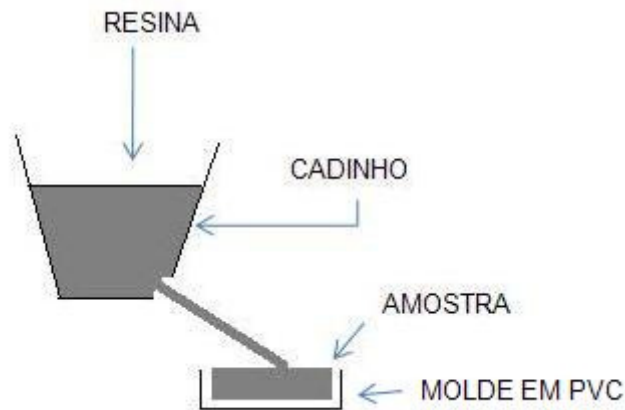


Figura 3.6c – Esquema de inserção da mistura resina e endurecedor no molde de PVC.

3.3 Montagem do aparato experimental

A montagem do aparato experimental foi feita de forma que a amostra ficasse estacionada no fundo da cuba com água, utilizada como meio acoplante, e situada abaixo do transdutor. A superfície da amostra foi mantida perfeitamente paralela com a superfície do disco piezoelétrico do transdutor. Este tipo de montagem minimizou a perda dos sinais das reflexões, pois se maximiza o retorno dos sinais ultrassônicos refletidos nas interfaces (ADAMOWSKI, 1995; PEREIRA, 2007). As interfaces refletoras não devem ficar muito distantes da superfície do transdutor, pois à medida que se afasta da superfície do transdutor a propagação das ondas deixa de ser plana e passa a ser concêntrica causando a divergência do paralelismo do feixe. (PEREIRA, 2007) O esquema da montagem experimental pode ser visto na Fig.3.7.

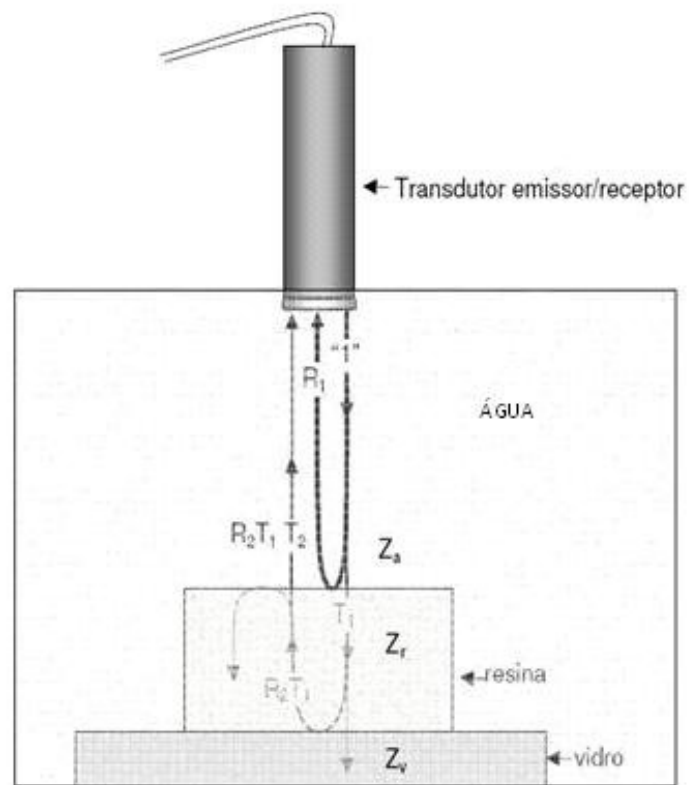


Figura 3.7 – Esquema de parte do aparato experimental utilizado no monitoramento da cura de resinas epóxi pelo método ultrassônico pulso-eco. Neste caso o vidro foi utilizado como terceiro meio.

A amostra foi irradiada por um transdutor ultrassônico, com frequência central de 4,0 MHz, na segunda etapa do trabalho, como mostra a Fig. 3.8.

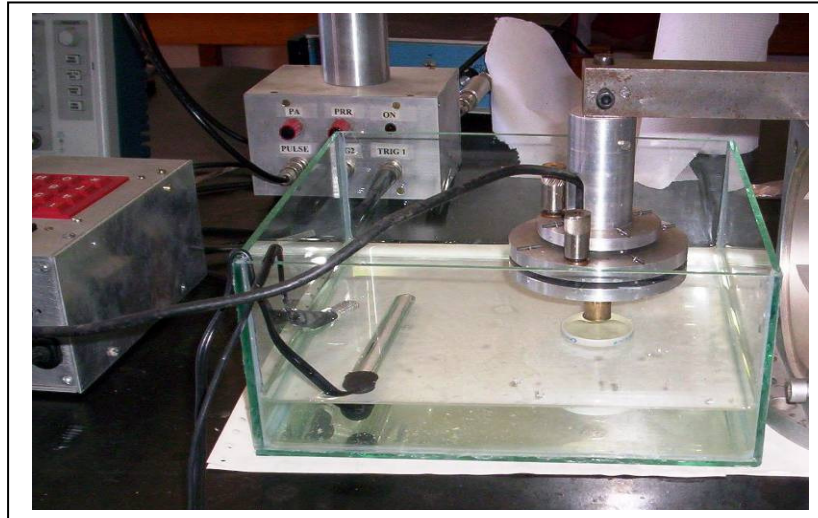


Fig. 3.8 – Montagem do aparato experimental. O transdutor emite a onda ultrassônica que se reflete nas interfaces dos meios e é recebida pelo transdutor. O sinal recebido pelo transdutor é enviado para o osciloscópio e deste para o computador para registro dos dados, através do LabVIEW.

3.4 Aquisição de dados

Os sinais refletidos pelas interfaces água/resina, resina/vidro e resina/ar, foram recebidos pelo mesmo transdutor conforme a montagem mostrada na Fig. 3.8. Esses sinais analógicos foram enviados ao osciloscópio digital Tektronix, vide Fig. 3.9.

Os sinais foram digitalizados no osciloscópio e foram transferidos para o microcomputador via interface USB, para que fossem efetuadas as estimativas dos intervalos de tempo Δt entre os ecos das duas interfaces. A montagem pode ser vista na Fig. 3.9.

Desde o início do ensaio, os sinais refletidos foram adquiridos via LabVIEW a cada 5 minutos, na primeira etapa, e a cada 3 minutos na segunda etapa, até que a onda ultrassônica atingisse uma velocidade superior a 2.400 m/s na amostra, ou seja, até a fase final do processo de cura. O tempo total para que a velocidade ultrassônica atingisse esse valor variou em função da amostra utilizada.

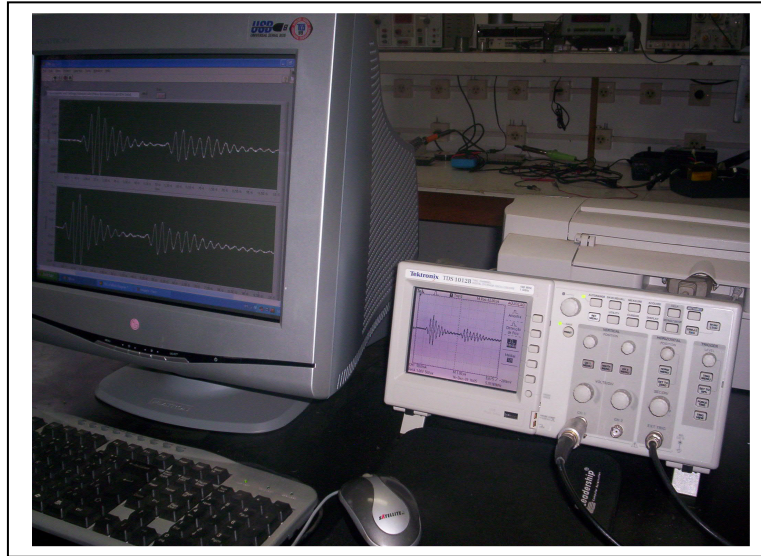


Figura 3.9 – Detalhe da bancada experimental para aquisição de dados. O osciloscópio faz a leitura dos dados analógicos vindos do transdutor, converte estes em sinais digitais e os envia para o computador.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Este trabalho foi conduzido em duas etapas e consistiu em avaliar a variação do coeficiente de compressibilidade e da viscosidade de uma resina epóxi durante o processo de cura com a resina imersa em água. Em todas as análises o processo de cura foi executado com a temperatura controlada em 25 °C com uma variação de $\pm 0,1$ °C.

Em cada etapa, para cada amostra, foram adquiridos dados da velocidade e da atenuação em função do tempo em diversos instantes ao longo do processo. Esses dados, dos sinais retroespelhados, foram adquiridos considerando sempre um mesmo intervalo de tempo entre eles, ou seja, de 3 minutos.

4.1 Primeira etapa

Na primeira etapa deste trabalho foram utilizadas amostras com 10 mm de espessura. O vidro foi utilizado como terceiro meio, conforme mostra o esquema da Fig. 3.7.

Os primeiros resultados obtidos foram com relação à avaliação da compressibilidade média e foram apresentados no XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECiMat (MAIA, PEREIRA e CELLA, 2008).

Foi feito o monitoramento da cura da resina Araldite® XGY-1109 com o endurecedor XR-1951 com estequiometria 10:1 em peso. O transdutor utilizado foi de 3,3 MHz.

Na Fig. 4.2 estão mostrados os sinais coletados a cada 12 horas. Como pode ser observado, por aproximadamente 50 horas não se pode identificar o sinal da reflexão da segunda interface. Também se pode notar que as amplitudes, dos sinais da reflexão da segunda interface, sempre foram muito baixas.

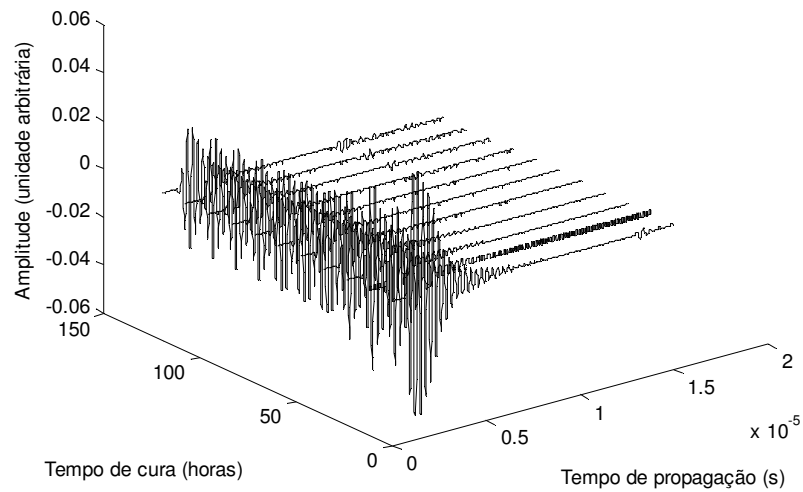


Figura 4.1 – Sinais gerados pelas interfaces de uma amostra de resina imersa em água, tendo como terceiro meio o vidro. Sinais refletidos coletados a cada 12 horas.

Deste monitoramento, no início da cura (primeira aquisição da Fig. 4.2) obteve-se como resultado, após análise dos tempos entre os pulsos refletidos na primeira interface (água/resina) e na segunda interface (resina/vidro), uma variação de tempo, Δt , igual à 12,3 μs , mostrado na Fig. 4.3.

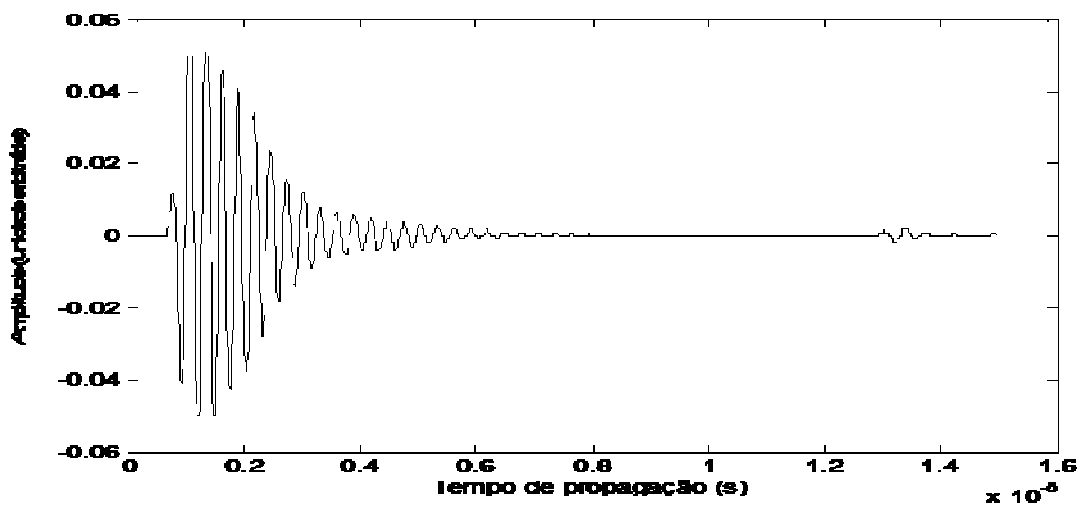


Figura 4.2 - Sinais gerados pelas interfaces de uma amostra de resina imersa em água, tendo como terceiro meio o vidro. Aquisição feita após alguns minutos do início do processo de cura.

Do mesmo monitoramento, obteve-se uma variação do tempo, Δt , igual à 8,4 μs no final do processo de cura (última aquisição da Fig. 4.2).

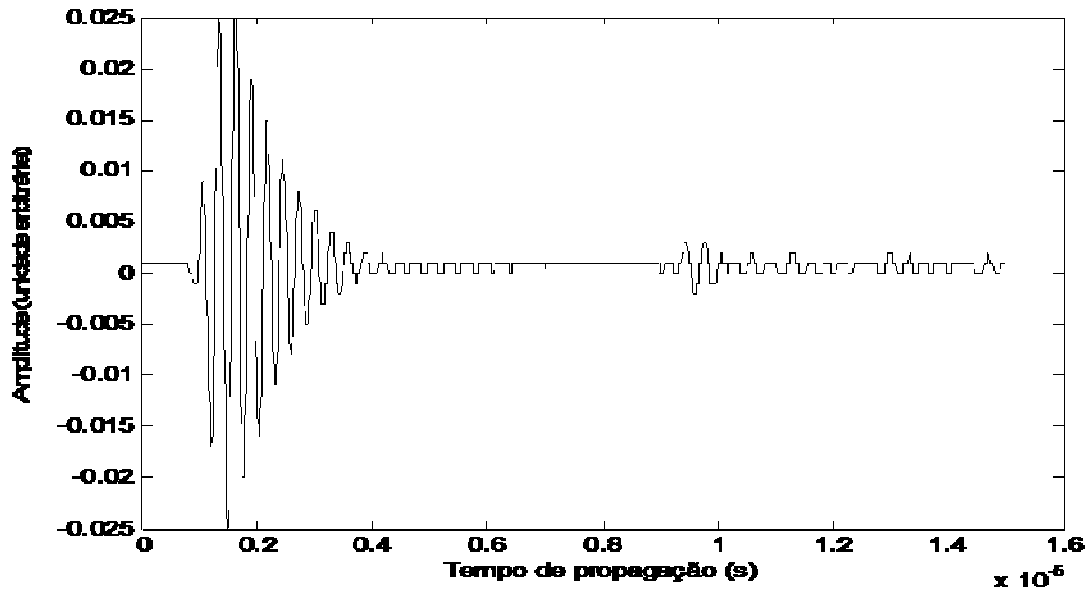


Figura 4.3 – Sinais gerados pelas interfaces de uma amostra de resina imersa em água, tendo como terceiro meio o vidro. Aquisição feita após 150 horas do início do processo de cura.

Com os valores de Δt e a Eq. (2.2), as velocidades foram calculadas obtendo-se os valores de 1626 m/s para a velocidade de propagação ultrassônica na resina, no início da cura, e de 2380 m/s, depois de 150 horas do início da cura. Conhecendo-se a densidade da amostra, igual a $1,172 \text{ g/cm}^3$, e utilizando a Eq. (2.16) pode-se determinar β e com isso encontrar o coeficiente de compressibilidade β , que no início da cura é de $3,23 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ e ao término da cura o mesmo atinge o valor de $1,51 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$.

Em seguida, e em continuação desta primeira etapa do trabalho, foi feita a avaliação da velocidade, do coeficiente de atenuação e da viscosidade durante o processo de cura da resina Epoxtec® 331 com o endurecedor DER 24, na razão 100:13 em peso. O transdutor utilizado foi de 3,3 MHz. A montagem do aparato experimental foi a mesma utilizada para obtenção dos primeiros resultados. Estes resultados foram apresentados no XII Encontro de Modelagem Computacional – XII EMC (PEREIRA et al, 2008).

A Fig. 4.4 mostra um grupo de sinais coletados durante 1 hora, após o reaparecimento dos sinais refletidos na segunda interface, resina/vidro que, no início do processo de cura, haviam atenuado sensivelmente de forma a não serem possíveis os registros dos valores iniciais.

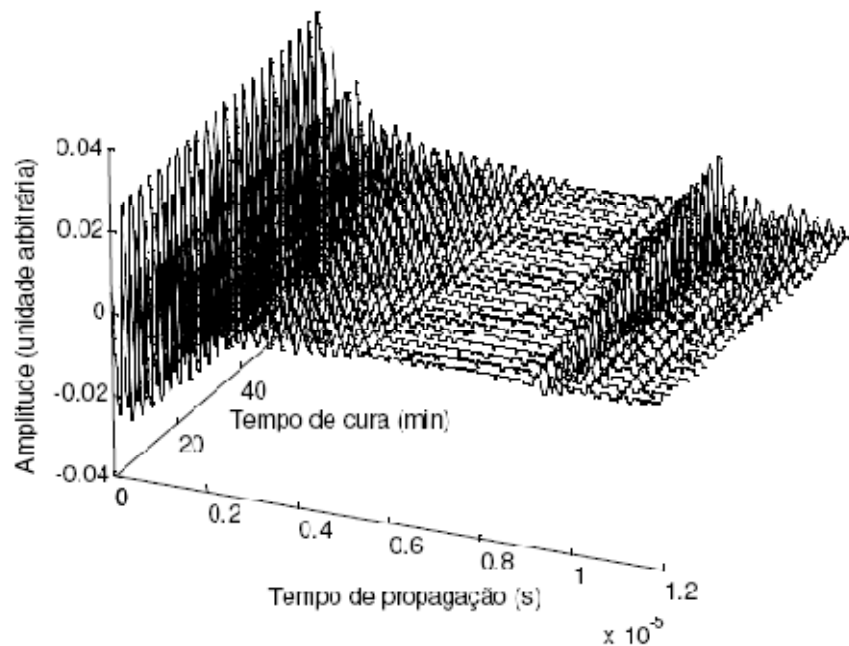


Figura 4.4 – Sinais refletidos coletados a cada 3 minutos, durante 1 hora após o reaparecimento do sinal refletido na segunda interface (resina/vidro).

Devido ao rápido processo de cura (cura completa ao longo de algumas horas), neste monitoramento, não foi possível coletar dados iniciais dos sinais refletidos na segunda interface (resina/vidro). O tempo gasto na mistura e na degasagem foi maior do que o tempo para o desaparecimento do sinal refletido na segunda interface, com isso, os dados do sinal no início do processo de cura da resina não foram coletados. A seção 3.2 esclarece como foi a preparação das amostras.

As Figs. 4.5 e 4.6 mostram, respectivamente, os resultados da velocidade, do coeficiente de atenuação durante o referido processo de cura, utilizando os dados

experimentais de Δt , das amplitudes das ondas refletidas, da espessura da amostra e das Equações apresentadas no Capítulo 2.

A velocidade foi calculada usando a Eq. (2.2) para cada uma das aquisições. Os dados da variação da velocidade mostrados na Fig. 4.6 são referentes a resina Epoxtec® 331 com endurecedor DER 24, utilizada na primeira etapa do trabalho.

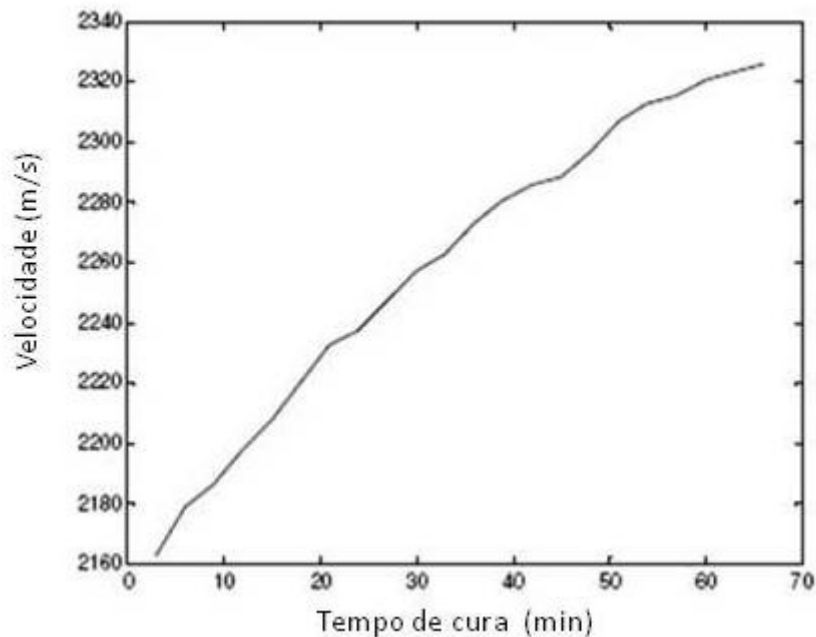


Figura 4.5 – Velocidade de propagação em função do tempo de cura. Aqui o tempo de cura é medido após o reaparecimento do sinal refletido na segunda interface.

Pode-se notar pela Fig. 4.5 que o valor da velocidade inicial é bastante superior ao observado para a velocidade calculada pela Fig. 4.2 que inicialmente adquire o valor de 1.626 m/s. Isto ocorreu porque os dados iniciais mostrados na Fig. 4.5 são coletados após o ressurgimento do sinal da reflexão da onda na segunda interface.

Tendo-se a velocidade de propagação, e considerando-se que a densidade da resina permanece constante e igual a $1,17 \text{ g/cm}^3$, é possível calcular a impedância acústica da resina, $Z_n = \rho_n c_n$ (Eq. 2.3). Considerando as impedâncias acústicas da água $Z_a = 1,50 \times 10^6 \text{ Rays}$ e do vidro $Z_v = 13,0 \times 10^6 \text{ Rays}$ (SELFRIDGE, 1985), pode-se calcular os coeficientes de reflexão e de transmissão,

respectivamente, pelas Eqs. (2.25), (2.26) e (2.30). Ainda com a Eq. (2.31) pode-se calcular a atenuação que é dado por:

$$A_{calc.} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)_{calc.}$$

A seguir, usa-se os valores das amplitudes refletidas, obtidas das medidas experimentais, A_1 (da primeira interface água/resina) e A_2 (da segunda interface resina/vidro) dos sinais mostrados na Fig. 4.5, para estimar a atenuação experimental, $A_{exp.} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)_{exp.}$ utilizando a Eq. (2.33). Finalmente, com a Eq. (2.34), calcula-se o coeficiente de atenuação α . Estes valores estão mostrados na Fig. 4.6.

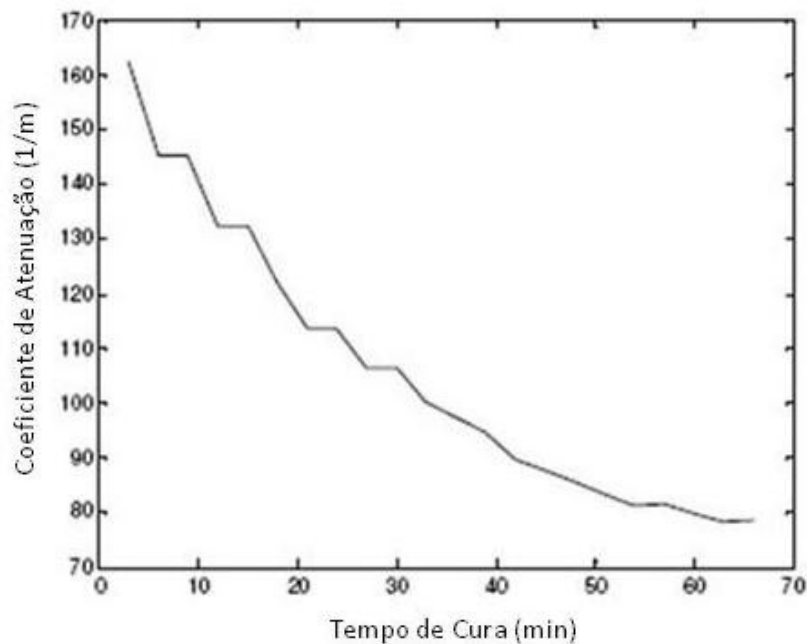


Figura 4.6 – Coeficiente de atenuação em função do tempo de cura. Aqui o tempo de cura é medido após o reaparecimento do sinal refletido na segunda interface.

4.2 Segunda etapa

Na segunda etapa deste trabalho, foram alterados alguns parâmetros no aparato experimental e na amostra, que pareceram necessários à obtenção de

dados mais precisos. A resina utilizada nesta etapa foi Araldite® XGY 1109 (detalhes de composição da resina podem ser vistos no Anexo A) com endurecedor Endur® 2965 (detalhes da composição podem ser conferidos no Anexo B)

Nesta segunda etapa, a espessura da amostra foi reduzida, tendo a preocupação com o valor mínimo da espessura, que poderia ser utilizada, conforme discutido a seguir.

Para alterar a espessura original da amostra, calculamos a espessura ideal, para esse trabalho, levando-se em conta que, em $t_0 = \frac{2x_1}{c_1}$ há um pulso inicial, originado pela incidência da onda na primeira interface e, em $t_1 = \frac{2x_1}{c_1} + \frac{2(x_2 - x_1)}{c_2}$, haverá um segundo pulso referente a segunda interface, onde c_1 e c_2 são as velocidades dos meios 1 e 2 e x_1 e x_2 as distâncias das interfaces da amostra relativos à superfície emissora e receptora do transdutor. Caso a distância entre as interfaces da amostra diminua, ou seja, se a espessura da amostra for reduzida, além de um valor mínimo aceitável, a diferença entre os tempos também poderá diminuir e isto fará com que os pulsos respectivos se sobreponham, conforme mostra a Fig. 4.7 (PEREIRA, 2007).

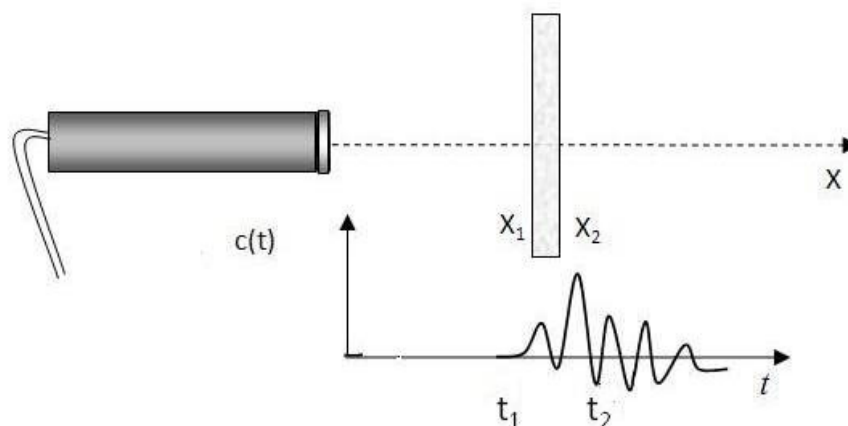


Figura 4.7 – Exemplo de sobreposição dos sinais das reflexões das ondas ultrassônicas incidentes nas interfaces de uma amostra de resina epóxi com espessura delgada.

O efeito da redução da espessura da amostra é o de diminuir a atenuação nos feixes transmitidos da primeira interface água/resina e nos feixes refletidos da

segunda interface resina/vidro. Desta forma o sinal captado da reflexão na segunda interface permanece identificável por mais tempo depois do início da cura.

Entretanto, ainda assim, o sinal desaparecia depois de certo tempo de cura. Para aumentar a amplitude da onda refletida na segunda interface, outra alteração foi feita, qual seja, a troca do terceiro meio, que até então era o vidro. O vidro foi substituído pelo ar como terceiro meio, sendo o restante da montagem do aparato experimental mantido conforme mostrado na Fig. 2.3.

Foi feita uma montagem da amostra no molde mostrado nas Figs. 4.8 e 3.6c de forma que abaixo do molde com a resina existisse uma bolsa de ar, ver Fig. 2.3.

O ar preso nesta bolsa sob a amostra reduziu de forma acentuada a transferência da onda ultrassônica do meio 2 (resina) para o meio 3 (ar) e com isso foi possível obter, como retorno, uma reflexão com amplitude maior do que a da configuração da primeira etapa quando o meio 3 era o vidro.

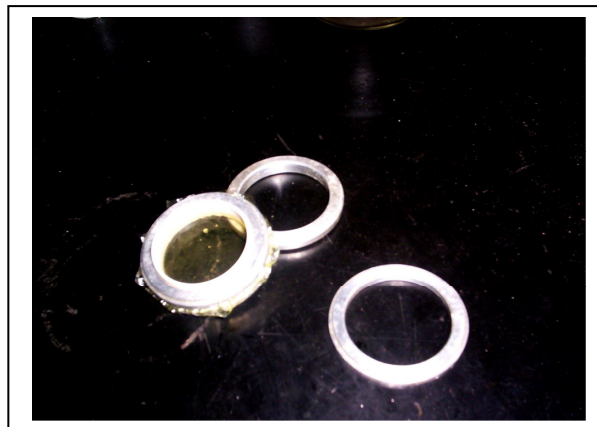


Figura 4.8 – Exemplo de amostra de uma resina epóxi curada e os moldes de alumínio onde foi inserido o molde de PVC com a resina líquida.

A redução da espessura da amostra e a troca do terceiro meio de vidro para ar, explica o ocorrido com as amplitudes mostradas na Fig. 2.4. e reproduzidos aqui na Fig. 4.9. Portanto, com a nova espessura da amostra, 5 mm, e com o ar sendo o terceiro meio, foi possível notar que os sinais das ondas refletidas na segunda interface tiveram uma amplitude bem mais observável que as obtidas na primeira etapa do trabalho. Com isso, o intervalo de tempo (Δt) entre os sinais refletidos pôde ser medido com mais precisão, durante todo o tempo de cura da resina epóxi.

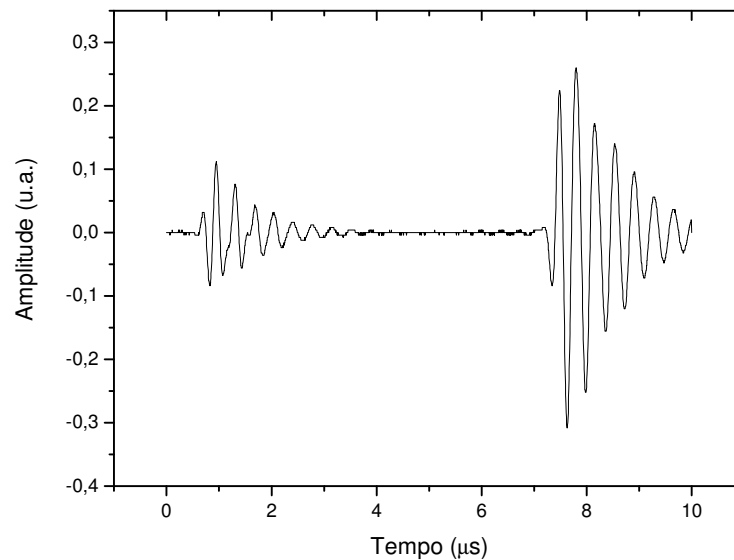


Figura 4.9 – Exemplo da diferença de amplitudes dos sinais refletidos nas interfaces x_1 e x_2 , no início do processo de cura de resina epóxi, sendo o terceiro meio o ar.

Na Fig. 4.9 pode ser observado que o sinal da segunda interface tem uma amplitude maior do que o da primeira interface, o que indica que a onda ultrassônica possui um coeficiente de reflexão maior na segunda interface (resina/ar) do que o registrado na primeira etapa (onde a segunda interface era resina/vidro). A transmissão para o meio 3 (ar) é quase nula e isto acarreta maior reflexão das ondas ultrassônicas.

Os cálculos dos coeficientes de transmissão e de reflexão das ondas ultrassônicas para as duas interfaces, ou seja, tanto para a primeira interface (água/resina) quanto para a segunda interface (resina/ar) foram feitos de acordo com as Eqs. (2.23), (2.24), (2.25) e (2.26).

Nas seções seguintes serão abordados, separadamente, cada um dos parâmetros envolvidos na obtenção do coeficiente de compressibilidade e da viscosidade da amostra em estudo. Na Tabela 1 são mostrados alguns dos dados experimentais dos tempos t_1 e t_2 e das respectivas amplitudes para cada aquisição feita a cada 3 minutos, mas, apresentados na Tabela 1 a cada 9 minutos. Na Tabela 2 são mostrados alguns dos valores obtidos dos parâmetros envolvidos na obtenção das referidas propriedades da resina.

Tabela 1 – Alguns dos dados experimentais obtidos na segunda etapa do trabalho, utilizando a resina Araldite® GY1109 e endurecedor Endur® 2965.

Tempo de cura (horas)	t_1 (μs)	t_2 (μs)	A_1 (u.ℓ)	A_2 (u.ℓ)
0	0,64592	7,46625	0,24488	0,4329
0,15	0,64592	7,42418	0,25982	0,29988
0,3	0,66695	7,40315	0,27408	0,18772
0,45	0,68799	7,34005	0,27268	0,10414
0,6	0,68799	7,27695	0,29492	0,06102
0,75	0,70902	7,23488	0,29792	0,03536
0,9	0,70902	7,17177	0,27964	0,02574
1,05	0,70902	7,08764	0,29492	0,01574
•	•	•	•	•
•	•	•	•	•
•	•	•	•	•
17,1	1,08764	5,44171	0,47156	0,1679
17,25	1,05609	5,45223	0,37478	0,13286
17,4	1,0929	5,4312	0,44206	0,15478
17,55	1,06134	5,44171	0,5438	0,19296
17,7	1,06134	5,41016	0,45344	0,16442
17,85	1,06134	5,42068	0,49802	0,17764
18	1,0666	5,42068	0,56418	0,20428

Tabela 2 – Alguns dos valores obtidos dos parâmetros envolvidos na obtenção das propriedades da resina Araldite® GY1109 e endurecedor Endur® 2965.

Tempo de cura (horas)	Z_2 (Kg/m ² s)	R_1	R_2	T_1	T_2
0	1,60E+06	0,03168	0,99948	1,03168	5,19E-04
0,15	1,61E+06	0,03477	0,99948	1,03477	5,16E-04
0,3	1,62E+06	0,03788	0,99949	1,03788	5,13E-04
0,45	1,64E+06	0,04416	0,99949	1,04416	5,06E-04
0,6	1,65E+06	0,04891	0,9995	1,04891	5,02E-04
0,75	1,67E+06	0,05371	0,9995	1,05371	4,97E-04
0,9	1,69E+06	0,05855	0,99951	1,05855	4,92E-04
1,05	1,71E+06	0,06508	0,99951	1,06508	4,86E-04
•	•	•	•	•	
•	•	•	•	•	
•	•	•	•	•	
17,1	2,50E+06	0,25064	0,99967	1,25064	3,32E-04
17,25	2,48E+06	0,24613	0,99967	1,24613	3,35E-04
17,4	2,51E+06	0,25234	0,99967	1,25234	3,30E-04
17,55	2,49E+06	0,24781	0,99967	1,24781	3,34E-04
17,7	2,51E+06	0,2512	0,99967	1,2512	3,31E-04
17,85	2,50E+06	0,25007	0,99967	1,25007	3,32E-04
18	2,50E+06	0,25064	0,99967	1,25064	3,32E-04

4.3 Medida da velocidade ultrassônica

Com a espessura da amostra determinada a priori, e os tempos t_1 e t_2 , obtidos experimentalmente, a velocidade ultrassônica pode ser calculada utilizando-se a Eq. (2.2).

A Fig. 4.10 mostra o gráfico da variação da velocidade ultrassônica em função do tempo de cura.

Quando se inicia a mistura, manualmente, o processo de cura também se inicia. No monitoramento desta segunda etapa não foi computado o tempo que foi gasto para efetuar a mistura nem o tempo que a mistura foi mantida em descanso para eliminação das bolhas (degasagem natural). Portanto, não houve acompanhamento nos primeiros 10 minutos do início do processo de cura.

Na preparação da mistura da amostra, uma pequena quantidade de ar se insere na mistura proveniente do agitação necessário para tornar a mistura homogênea. Entretanto, o ar que permanece na mistura, sob forma de pequenas bolhas, quando o cadinho é posto em descanso, se movimenta para a superfície, concentrando na metade superior do cadinho.

Estas pequenas bolhas não chegaram a causar interferência sensível nas amplitudes dos sinais refletidos das ondas ultrassônicas incidentes nas interfaces da amostra. Quando da preparação das amostras, tomou-se o cuidado de retirar a mistura, resina/endurecedor, pela parte inferior do cadinho para se evitar a inserção das bolhas de ar no molde da amostra, uma vez que estas bolhas se encontravam da metade da profundidade do cadinho até a sua superfície.

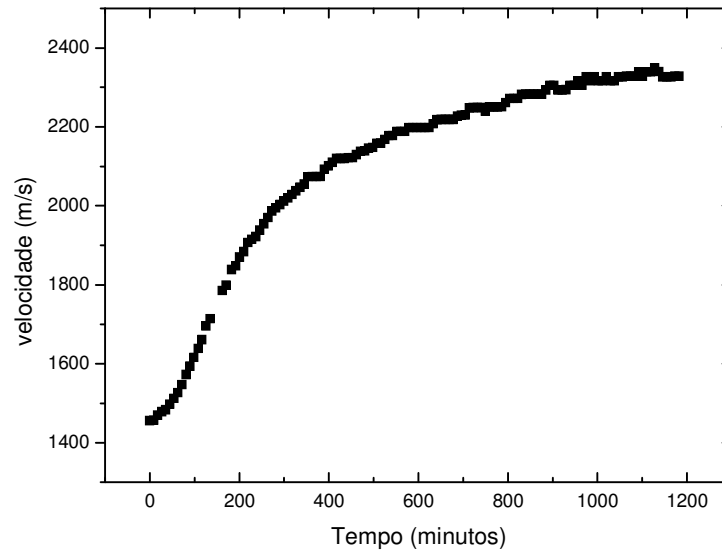


Figura 4.10 – Velocidade das ondas ultrassônicas em função do tempo de cura de uma resina epóxi. Esta amostra foi com a resina Araldite® GY 1109 e endurecedor Endur® 2965.

Analisando a Fig. 4.10 podemos verificar que a velocidade da onda ultrassônica medida, utilizando a forma descrita neste procedimento experimental, tem um crescimento que vai de 1.466 m/s até valor de 2.288 m/s ao longo do processo de cura.

Pode-se verificar, ainda, que os valores encontrados nesta segunda etapa para a velocidade ultrassônica são coerentes com os valores encontrados na primeira etapa do trabalho, vide Fig. 4.2.

4.4 Medida da atenuação

Conforme visto na seção 2.6, a atenuação ocorre de formas distintas. No caso da atenuação por falta de paralelismo entre as interfaces da amostra e a do transdutor, foi evitada com a regulagem do suporte de sustentação do transdutor de forma a deixar a face do transdutor perfeitamente paralela com a superfície da amostra

Para evitar as ondas concêntricas e trabalhar com ondas planas o transdutor foi posicionado perpendicularmente acima da amostra com uma distância que

permitisse a operação das ondas ultrassônicas dentro da *zona de Fraunhofer* (PEREIRA, 2007)

Temos a considerar ainda a atenuação inerente a condutividade térmica, que, conforme descreve a seção 2.5, também ocasiona redução da intensidade da onda ultrassônica.

A atenuação, então, é um processo que reduz a intensidade do sinal recebido no transdutor de uma onda ultrassônica que se propaga através de meios com diferentes propriedades acústicas.

Durante o processo de cura de uma resina o sinal refletido pela segunda interface é bastante reduzido. Com o aparato experimental utilizado na segunda etapa deste trabalho se conseguiu melhorar a sensibilidade da detecção, mas ainda por um curto intervalo de tempo, depois do início da cura, o sinal quase não pode ser captado.

A Fig. 4.11 mostra a atenuação do sinal refletido pela segunda interface da amostra, utilizada na segunda etapa do trabalho, durante a fase inicial e intermediária do processo de cura.

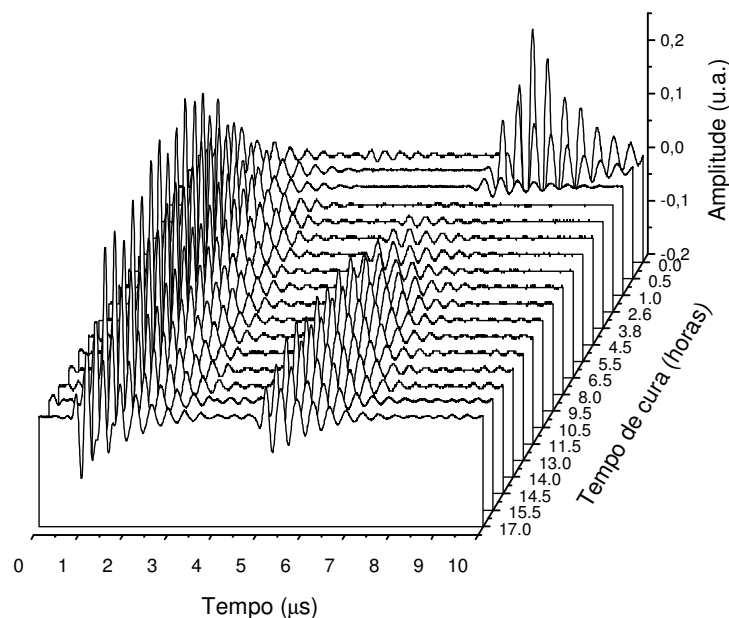


Figura 4.11 – Monitoramento dos sinais ultrassônicos refletidos nas interfaces de uma resina epóxi durante o processo de cura na segunda etapa. Pode ser observada a grande atenuação na amplitude do sinal proveniente da segunda interface.

Pode ser observado na Fig. 4.11 que o sinal inicial, conforme mostra mais detalhadamente a Fig. 2.4, indica uma amplitude para o sinal da segunda interface maior do que a amplitude do sinal da primeira interface. Este sinal vai sendo atenuado até que praticamente some, retornando após algum tempo até que se concretize totalmente a cura.

Portanto, conhecendo-se os valores das impedâncias acústicas dos meios e a espessura da amostra, pode-se calcular a atenuação que sofre uma onda ultrassônica através da Eq. (2.32).

A Fig. 4.12 mostra a atenuação ocorrida em uma amostra de resina epóxi durante o processo de cura na segunda etapa do trabalho.

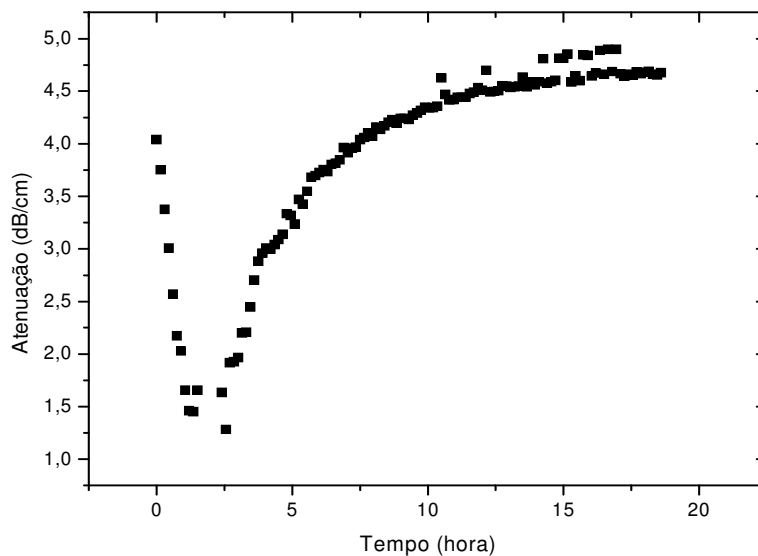


Figura 4.12.- Atenuação em função do tempo de cura de uma resina epóxi na segunda etapa do trabalho.

4.5 Medida da viscosidade

Segundo Kinsler et al. (2000) o coeficiente de absorção é dado por;

$$\alpha = \left(\omega^2 / 2\rho c^3 \right) \left(\frac{4}{3}\eta + \eta_B \right) \quad (4.1)$$

Para materiais viscoelásticos o termo η adquire valores muito maiores que η_B e nestes casos o coeficiente de atenuação é dado pela Eq. (2.35), ou seja,

$$\alpha = \frac{2\omega^2\eta}{3\rho c^2} \quad (4.2)$$

Determinando-se o coeficiente de atenuação pode-se determinar a viscosidade η de uma resina sob cura. Os valores experimentais obtidos estão demonstrados na Fig. 4.13.

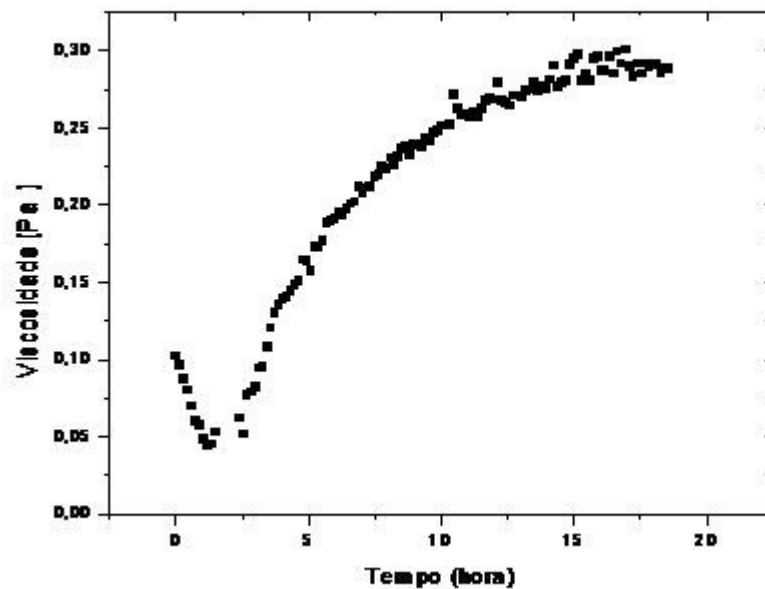


Figura 4.13 – Variação da viscosidade em função do tempo de cura de uma resina epóxi na segunda etapa do trabalho.

Pode-se verificar que o valor encontrado para a viscosidade da resina, curada, na segunda etapa, é bastante consistente se comparamos com o valor informado pelo fabricante no Anexo A.

4.6 Medida da Compressibilidade

Com o aparato experimental mais eficiente e com a amostra mais fina, foi possível monitorar a variação da compressibilidade ao longo do processo de cura de uma resina epóxi.

O cálculo do coeficiente de compressibilidade, $\kappa = 1/\beta$, foi efetuado de acordo com os valores de β obtidos na Eq. (2.16) e os resultados experimentais estão mostrados na Fig. 4.14.

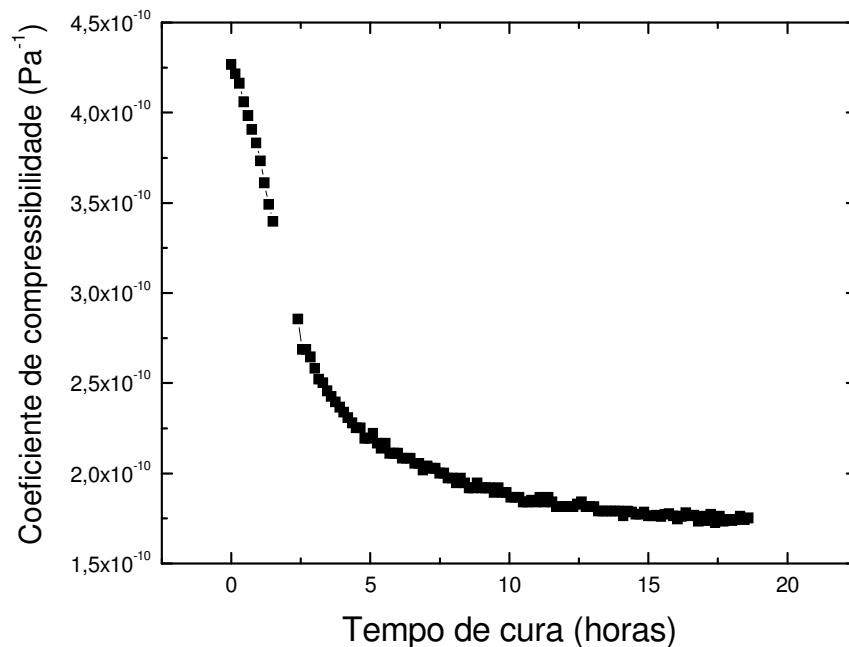


Figura 4.14 – Variação do coeficiente de compressibilidade, κ , em função do tempo de cura de uma resina epóxi.

Da Fig. 4.14 pode-se perceber que há uma variação muito significativa para o coeficiente de compressibilidade da resina durante o processo de cura. Nas primeiras horas de cura a variação é muito rápida e a partir de 5 horas, do início da cura, a variação é bem mais lenta. Estes valores estão coerentes com os valores encontrados por Pereira e Cella (2007).

5 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.

5.1 Conclusões.

Nesta dissertação de mestrado foi apresentado um método ultrassônico de monitoramento da variação da viscosidade e do coeficiente de compressibilidade de uma resina epóxi durante o processo de cura. O trabalho foi dividido em duas etapas e experimentos foram realizados com três amostras de resinas comerciais distintas.

Os resultados obtidos na primeira etapa do trabalho mostraram a potencialidade da técnica pulso-eco. Entretanto, com a troca do transdutor de ultrassom, com a diminuição da espessura da amostra, e com a troca do meio 3 de vidro para ar, os resultados obtidos na segunda etapa do trabalho mostraram a viabilidade da técnica pulso-eco na determinação e no monitoramento de propriedades como o coeficiente de compressibilidade e a viscosidade de resinas epoxídicas, durante o processo de cura. Portanto, a montagem do aparato experimental influencia a recepção dos sinais das reflexões das ondas ultrassônicas.

A técnica apresentada neste trabalho mostrou resultados próximos dos resultados apresentados pela técnica utilizada no trabalho de Dorigui, Krishnaswamy e Achenbach (1997). Entretanto, a diferença básica entre os dois trabalhos foi na manutenção da amostra totalmente inviolável conforme mostrado no capítulo 3. Portanto, os resultados experimentais obtidos confirmam a eficiência da técnica. Ressalta-se ainda que a montagem do aparato experimental é extremamente simples e de fácil operacionalidade.

Portanto, pode-se concluir que o método pulso-eco descrito nesse trabalho permite monitorar o processo de cura de resinas epoxídicas de forma não invasiva e com alto desempenho, pois possibilita obter informações sobre a variação de diversas propriedades desses materiais durante o processo de cura.

5.2 Trabalhos Futuros

Algumas modificações ainda podem ser feitas no aparato experimental para melhorar desempenho desta técnica como, por exemplo, aumentar a intensidade dos pulsos ultrassônicos.

Variações na estequiometria das misturas, outras combinações do par resina/endurecedor, variação na estequiometria, variação na temperatura do meio acoplante (água), o uso de outros tipos de resina, são exemplos de temas de pesquisa para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHENBACK, J.D. Wave Propagation in Elastic Solids. New York: American Elsevier Publishing. 1973, p.436, (North-Holland Series in: APPLIED MATHEMATICS AND MECHANICS, v. 16)

ANDERSON, M. E., THRAHEY, G. E. (1998), The Direct Estimation of Sound Speed Using Pulse-Echo Ultrasound, J. Acoust. Soc. Am., vol. 104, no. 5, pp. 3099-3105.

ANDREUCCI, R., Ensaio por ultrassom, 2003. Disponível no site: www.abende.org.br, acessado em 08/04/2009.

BIAGINI, A. B. et al. Avaliação de propriedades físicas, térmicas e mecânicas de formulações epóxi em diferentes condições de cura. 17^o CBECIMat, Foz do Iguaçu, (2006).

BOERI, D. G., Caracterização de materiais compostos por ultra-som. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2006).

d'ALMEIDA, J. R. M., MOZDZENSKI, J. H. A., PEREIRA, F. R., CELLA, N. Monitoramento da Temperatura das Reações de Cura de Sistemas Epoxi. In: 16^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 2004

d'ALMEIDA, J. R. M., CELLA, N., MONTEIRO, S. N., MIRANDA, L. C. M. Thermal diffusivity of an epoxy system as a function of the hardener content, J. Appl. Polym. Sci., vol. 69, pp. 1335-1341, 1998.

DORIGUI, J., KRISHNASWAMY, S., ACHENBACH, J. , A fiber optic ultrasonic system to monitor the cure of epoxy. Res. Nondestrut. Eval. vol 9 pp. 13-24, 1997.

DIXON, S, JAQUES, D. PALMER, S. B., ROWLANDS, G. The Measurement of Shear and Compression Waves in Curing Epoxy Adhesives using Ultrasonic Reflection and Transmission Techniques Simultaneously, Meas. Sci. Technol., vol. 15, pp. 939-947, 2004.

FISH, P. Physics and Instrumentation of Diagnostic Ultrasound, John Wiley & Sons, reprinted. 1994.

FREENANTLE, R. J., CHALLIS, R. E. Combined Compression and Shear Wave Ultrasonic Measurements on Curing Adhesive, Meas. Sci. Technol., vol. 9, pp. 1291-1302, 1998.

GOODMAN, S. H. Handbook of Thermoset Plastics, Second Edition, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1999.

GONZÁLEZ-GARCIA, F., Miguez, E., Soares, B.G., Caracterização do Sistema Éter Diglicidílico do Bisfenol A / Poliaminas Alifáticas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, nº 4, p. 261-267. 2005.

GORNI, A.A., A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo, 2003. Disponível no site: www.gorni.eng.br/hist_pol.html, acessado em 08/04/2009.

KINSLER, L.E. et al. Fundamentals of Acoustics. 4.ed. New York: John Wiley & Sons, p.567, 2000.

KUNDU, T. Ultrasonic nondestructive evaluation: engineering and biological material characterization. Florida: CRC press, 2003.

MAIA, N.A., PEREIRA, F.R., CELLA, N. Avaliação da compressibilidade média no processo de cura de resinas. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, 2008.

MARINHO, J.R.D. Macromoléculas e Polímeros. 1ª ed. São Paulo: Manole, 2005.

MAZALI, C. A. I. Resina Termofixa: Uma Revisão sobre sua Cinética de Reticulação ou Cura. REVISTA CIENTÍFICA DO IMAPES, v. ,n. ,p.39-47, junho 2007.

MONCHALIN, J. P. Optical Detection of Ultrasound, IEEE Trans. UFFC, vol.33, no.5, pp.485-499, 1986.

PAPADAKIS, E. P. (1974), Monitoring the Moduli of Polymers with Ultrasound. J. Appl. Polym. Sci., vol. 45, no. 3, pp. 1218-1223.

PEREIRA, F.R. Caracterização de Materiais com Ondas Ultrassônicas. Nova Friburgo: Instituto Politécnico da UERJ, 2007. 36 p. Notas de aula.

PEREIRA, F.R. et al. Método ultra-sônico para avaliação da viscosidade de resinas durante a cura. In: XII Encontro de Modelagem Computacional, Volta Redonda, 2008.

PEREIRA, F.R., CELLA, N., Determinação e monitoramento da compressibilidade de resinas durante o tempo de cura. In: X Encontro de Modelagem Computacional, Nova Friburgo, 2007.

PEREIRA, F. R., PEREIRA, W. C. A., MACHADO, J. C. Ultrasonic Wave Speed Measurement Using the Time-Delay Profile of Rf-Backscattered Signals, Ultrasonics, vol. 38, pp. 708-710, 2000.

PIRES, G., Materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/dietilenotriamina modificado com éster de silsesquioxano: propriedades mecânicas e térmicas. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2006).

RESNICK, R.; HALLIDAY, D.; KRANE, K. Física 2. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2003.

ROKHLIN, S.I. et al. Real-Time Study of Frequency Dependence of Attenuation and Velocity of Ultrasonic Waves during the Curing Reaction of Epoxy Resin, *J. Acoust. Soc. Am.* vol. 79, nº 6, pp. 1786-1793, 1986.

RUEDA, T.C. Implementação de um Sistema de Detecção Laser-ultra-som para Caracterização Elástica de Materiais e Dispositivos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Universidade de Brasília (2008).

SELFRIDGE, A. R. Approximate Material Properties in Isotropic Materials, IEEE Trans. Sonics Ultrason., vol. SU-32, no. 3, pp. 381-394, 1985.

SHEPARD, D.D., SMITH, K.R. A new ultrasonic measurement system for the cure monitoring of thermosetting resins and composites, Journal of Thermal Analysis, vol.49, pp. 95-100, 1997.

SIMONETTI F, CAWLEY P. A guided wave technique for the characterization of highly attenuative viscoelastic materials, J. Acoust. Soc. Am., vol. 114, no. 1, pp. 158-165, 2003.

SOFER, G. A., HAUSER, E. A. A New Tool for Determination of the Stage of Polymerization of Thermosetting Polymers, J. Polym. Sci., vol. 8, no 6, pp. 611-620, 1952.

SOFER, G. A., DIETZ, A. G. H., HAUSER, E. A. Cure of Phenol-Formaldehyde Resin – Progress Determined by Ultrasonic Wave Propagation, Ind. Eng. Chem., vol. 45, no. 12, pp. 2743-2748, 1953.

VOGT, T., LOWE, M., Cawley, P. Cure Monitoring using Ultrasonic Guided Waves in Wires, J. Acoust. Soc. Am., vol. 114, no. 3, pp. 1303-1313, 2003.

WELLS, P. N.T. Biomedical Ultrasonics, Academic Press, New York, 1977.

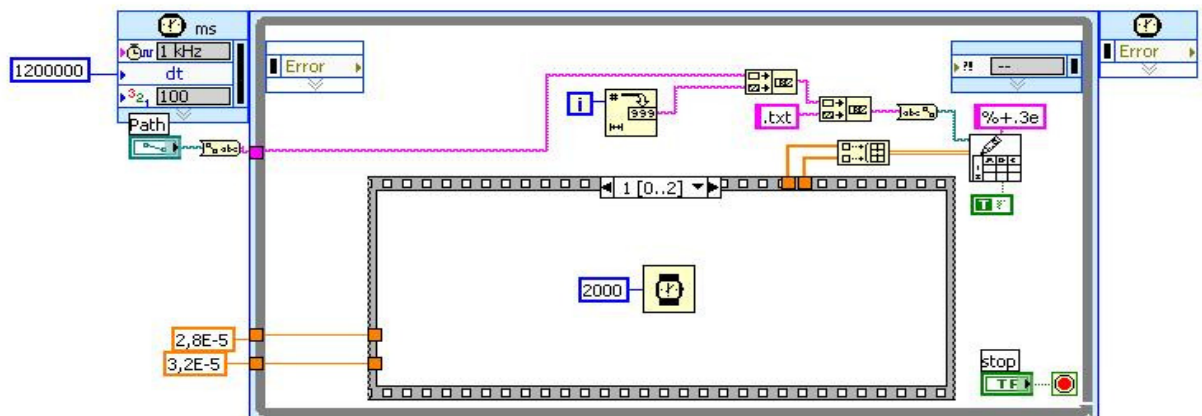
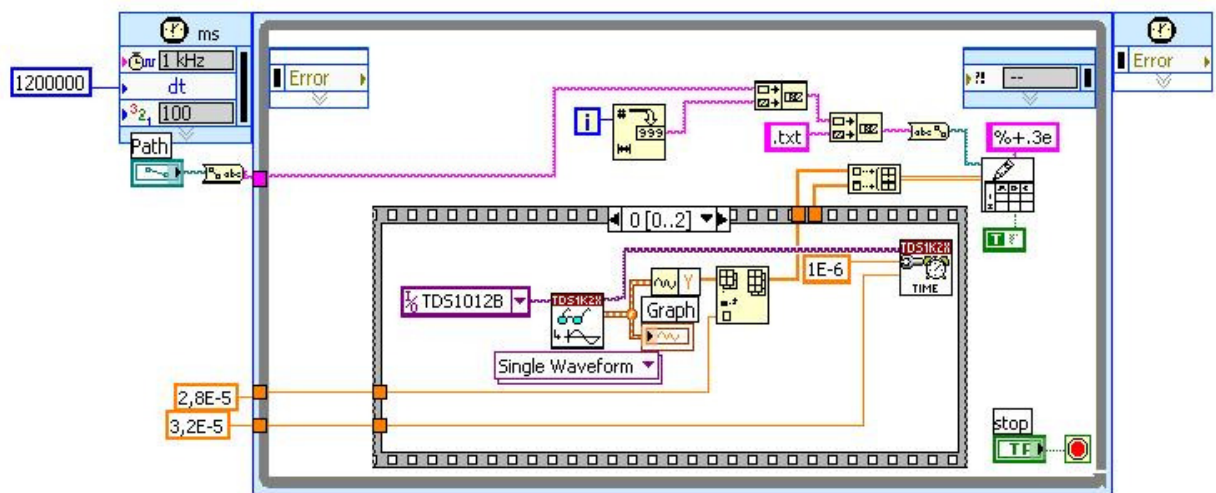
WHITE, J. R. Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect, C. R. Chimie, vol. 9, pp. 1396-1408, 2006.

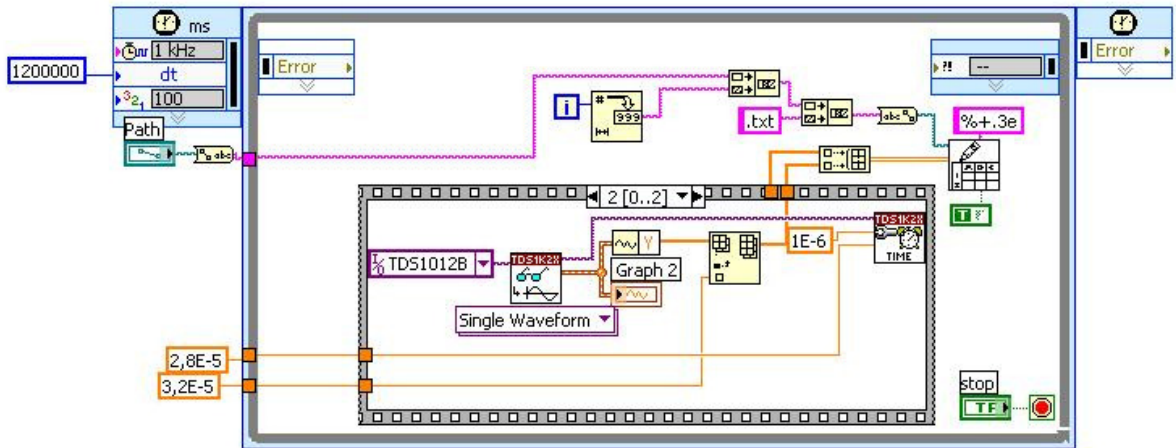
YE, S. G., HARASIEWICZ, K. A., PAVLIN, C. J., FOSTER, F. S. Ultrasound Characterization of Normal Ocular Tissue in the Frequency Range from 50 MHz to 100 MHz, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect. Freq. Contr., vol. 42, no. 1, pp. 8-14, 1995.

Apêndice A

Detalhes de preparação do programa de aquisição de dados LabVIEW, utilizado para coletar e organizar os dados de forma a serem elaborados os gráficos apresentados nesta dissertação

Nestas telas pode-se notar os tempos de aquisição dos sinais da primeira interface, $2,8 \times 10^{-5}$ s e o tempo do segundo sinal, de $3,2 \times 10^{-5}$ s.





ANEXO A

Advanced Materials



Araldite® GY 1109 BR

classificação fiscal:39073028

Resina Epóxi líquida modificada , de baixa viscosidade, formulada à base de Bisfenol A.

Aplicações

Em combinação com poliaminas, poliaminoamidas ou seus derivados como agentes de reticulação, o Araldite GY 1109 BR é apropriado para a produção de revestimento de pisos, massas espatuláveis e outros sistemas isentos de solvente.

Propriedades

Dependendo da escolha do parceiro de reação, (Endurecedor), pode-se obter boas propriedades mecânicas e resistências químicas. Excelentes propriedades de trabalho, devido à baixa viscosidade.

Dados Orientativos

Estado Físico		Líquido
Viscosidade a 25° C	mPas	1.200 - 1.600
Equivalente Epoxi	g/Eq	200 - 213
Teor Epoxi	Eq/kg	4,70 - 5,00
Cor (Gardner)	-	≤ 3
Peso Específico a 20°C.	g/cm ³	1,11

Formulações

Componentes	Partes em Peso			
Araldite GY 1109 BR	100	100	100	100
Aradur 830	45	-	-	-
Aradur 850	15	-	-	-
Aradur 837	-	35	-	-
Aradur 2964	-	-	48	-
Aradur 2969	-	-	-	60
Viscosidade a 25°C. mPas	1.950	1.950	350	950
Tempo de gel (aparelho TECAM) 100 ml, 20°C., a 65% de U.R. min.	250	25	45	235

ANEXO A

Armazenamento	<p>O Araldite GY 1109 BR tem um ponto de fulgor de 68°C (DIN 51758) e classificado como classe de risco Fe IV B. Deve ser armazenado em local seco a 18-25°C e em recipiente lacrado, preferencialmente na embalagem original.</p> <p>Tempo de armazenamento: 1 ano, mínimo, em ambiente seco.</p>
Precauções e Uso	<p>Como acontece no trabalho com muitos produtos químicos, é preciso também, na manipulação de resinas epoxi e endurecedores, observar as recomendações de higiene do trabalho. O nosso folheto <i>Higiene de Trabalho</i> orienta pormenorizadamente sobre os preceitos de tratamento a serem observados, que colocamos, a pedidos, à disposição dos nossos clientes.</p>
Importante	<p>As informações contidas neste folheto são dados orientativos e não representam nossa especificação, portanto não podem ser utilizados como parâmetro de aprovação ou controle de qualidade para nossos produtos.</p> <p>"Os nomes Araldite e Aradur são marcas registradas de propriedade e uso licenciado para Huntsman, e suas afiliadas"</p> <p>Estas informações são baseadas no estágio atual dos nossos conhecimentos. Quaisquer conclusões ou recomendações são, porém, feitas sem responsabilidade da nossa parte. Compradores e usuários devem fazer a sua própria avaliação dos nossos produtos, levando em consideração as condições e as exigências adequadas. Em caso de dúvida solicitamos que entrem em contato através dos endereços abaixo.</p>

Huntsman

Av. Prof. Vicente Rao, nº 90 - Brooklin
Cep 04706-900 - São Paulo - Brasil
Fone: (0 xx 11) 5532-7378
Fax: (0 xx 11) 5543-6386
<http://www.huntsman.com>
e-mail: araldite_brasil@huntsman.com

ANEXO B

Advanced Materials

HUNTSMAN**Aradur™ 2965 CH**

classificação fiscal: 38249035

Endurecedor à base de Poliamina Cicloalifática, modificado, líquido, de baixa viscosidade, livre de fenol.**Aplicações**

O Aradur 2965 CH é um endurecedor à base de amina cicloalifática, modificado, líquido, de viscosidade extremamente reduzida, utilizado na formulação de revestimentos e pisos de alto desempenho contra a corrosão não contendo solventes.

O Aradur 2965 CH é um agente de cura não contendo solvente, apresentando as seguintes propriedades:

- Revestimentos de alto desempenho, não contendo solventes
- Revestimentos resistentes a produtos químicos para tubulações, tanques e containers
- Instalações de tratamento de esgoto
- Revestimentos de cascos de navios
- Pisos industriais e comerciais
- Pisos auto-nivelantes
- Revestimentos de superfície de coloração clara ou transparentes

Propriedades

- Viscosidade baixa
- Cura rapidamente com reduzidos tempos de secagem a prova de pó, mesmo em baixas temperaturas e alta umidade relativa do ar.
- Resistência ao branqueamento e exudação
- Excelente aparência da superfície e alto brilho
- Boa estabilidade a luz
- Filmes com excelente acabamento e sem exudação (tack-free)
- Facilmente aplicado através de equipamento de pulverização convencional, rolo ou pincel

Dados Orientativos

Estado Físico	visual	Líquido claro amarelado
Hidrogênio ativo	peso eq.	94
Viscosidade a 25°C (ISO 12058-1)	mPas ou cP	100 - 300
Índice de Amina (DIN 16945)	eq/ kg	5,30 - 5,70
Cor (Gardner, ISO 4630)	-	4 máx.
Ponto de Fulgor (ISO 2719)	°C	acima de 117
Densidade	g/cm³	1,05

ANEXO B

Formulações	Proporção de Mistura			
	Produtos	Partes	em	Peso
	Araldite GY 250 ou 260	100		
	Araldite GY 281		100	
	Araldite PY 302-1			100
	Araldite GY 783 BD			100
	Aradur 2965 CH	50	55	54
				50
	Viscosidade mPas a 25 Celsius	1300	900	1200
	Tempo de uso (100 ml a 20 Celsius)	35	30	25
				35

Armazenamento	
	O Aradur 2965 CH deve ser armazenado em temperaturas entre 2 - 40°C, num lugar seco, e se possível na embalagem original lacrada. Tempo de armazenamento: 2 ano mínimo

Precauções e Uso	
	Como acontece no trabalho com muitos produtos químicos, é preciso também, na manipulação de resinas epoxi e endurecedores, observar as recomendações de higiene do trabalho. O nosso folheto <i>Higiene de Trabalho</i> orienta pormenorizadamente sobre os preceitos de tratamento a serem observados, que colocamos, a pedidos, à disposição dos nossos clientes. CUIDADO! Corrosivo. Severo irritante dos olhos e da pele. Nocivo se ingerido ou inalado.

Importante	
	As informações contidas neste folheto são dados orientativos e não representam nossa especificação, portanto não podem ser utilizados como parâmetro de aprovação ou controle de qualidade para nossos produtos. "Os nomes Araldite e Aradur são marcas registradas de propriedade e uso licenciado para HUNTSMAN, e suas afiliadas" Estas informações são baseadas no estágio atual dos nossos conhecimentos. Quaisquer conclusões ou recomendações são, porém, feitas sem responsabilidade da nossa parte. Compradores e usuários devem fazer a sua própria avaliação dos nossos produtos, levando em consideração as condições e as exigências adequadas. Em caso de dúvida solicitamos que entrem em contato através dos endereços abaixo.

HUNTSMAN

Av. Prof. Vicente Rao, nº 90 - Brooklin
 Cep 04706-900 - São Paulo - Brasil
 Fone: +55-11- 5532-7378
 Fax: +55-11- 5543-6386
 http://www.huntsman.com
 e-mail: araldite_brasil@huntsman.com

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)