

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO TÉRMICO EM NANOCOMPÓSITOS EPÓXI/ARGILA
ORGANOFÍLICA REFORÇADOS COM FIOS Ni-Ti**

Artur Soares Cavalcanti Leal

Campina Grande-PB
Julho de 2015

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
PROCESSOS**

**ESTUDO TÉRMICO EM NANOCOMPÓSITOS EPÓXI/ARGILA ORGANOFÍLICA
REFORÇADOS COM FIOS Ni-Ti**

ALUNO: Artur Soares Cavalcanti Leal

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Processos como requisito à obtenção do título de DOUTOR ENGENHARIA DE PROCESSOS (Linha de pesquisa: Materiais Avançados)

Orientador: Prof. Dr. Antonio Gilson de Barbosa de Lima
Prof. Dr. Carlos José de Araújo

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande-PB
Julho de 2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- L435e Leal, Artur Soares Cavalcanti.
Estudo térmico em nanocompósitos epóxi/argila organofílica reforçados com fios Ni-Ti / Artur Soares Cavalcanti Leal. – Campina Grande, 2015.
124 f.: il. color.
- Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.
- "Orientação: Prof. Dr. Antonio Gilson de Barbosa de Lima, Prof. Dr. Carlos José de Araújo".
Referências.
1. Estruturas Ativas. 2. Resinas Epóxi. 3. Ni-Ti. 4. Modelagem Computacional. I. Lima, Antonio Gilson de Barbosa. II. Araújo, Carlos José de. III. Título.
- CDU 678.686(043)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ARTUR SOARES CAVALCANTI LEAL APRESENTADO AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE
CIENCIA E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA
GRANDE

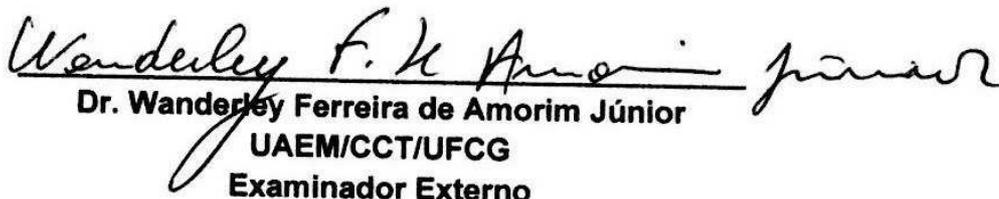
Tese de doutorado aprovada em 29 de julho 2015



Dr. Antonio Gilson de Barbosa e Lima
(Orientador)
UAEM/CCT/UFCG



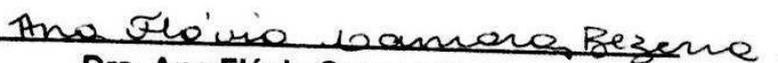
Dr. Carlos José de Araújo
(Orientador)
UAEM/CCT/UFCG



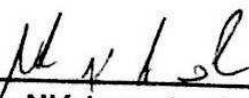
Dr. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior
UAEM/CCT/UFCG
Examinador Externo



Dra. Wilma Sales Cavalcanti
UAEM/CCT/UFCG
Examinador Externo



Dra. Ana Flávia Camara Bezerra
UAEM/CCT/UFCG
Examinador Externo



Dr. Niédson José da Silva
IFPE
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais, Armando Cavalcanti Leal e Maria Madalena Soares Leal, por toda a vida de amor dedicada aos filhos.

A minha filha Maria Eduarda e a minha esposa Niédja, por todo o incentivo, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

A meu Deus, por mais esta oportunidade em minha vida; obrigado, Senhor!

Aos professores orientadores, Dr. Antonio Gilson de Barbosa de Lima, Dr. Carlos José de Araújo e Dr. Wandelely Ferreira de Amorim Júnior pelo apoio, paciência, dedicação e pelo exemplar modelo de integridade e determinação como professores pesquisadores, a quem seguirei admirando sempre.

Dra. Wilma Sales Cavalcanti, por todas as sugestões e discussões realizadas para melhor qualidade do trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Processos.

À UFCG, pelo apoio e disponibilidade das instalações para realização dos estudos.

A Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto (Processo 142410/2011) e apoio a pesquisa.

A todos os amigos, pela lealdade, companheirismo e convivência agradável.

A todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Estudo Térmico em Nanocompósitos Epóxi/Argila Organofílica Reforçados
com Fios Ni-Ti

RESUMO

O uso de sistemas epoxídicos no campo da moderna tecnologia industrial, aliado aos materiais nanocompósitos tem sido extensivamente estudado nos últimos anos. As ligas com efeito de memória de forma (LMF) inseridos em matriz poliméricas a base de resina epóxi e argila organofílica podem formar estruturas exageradamente denominadas “compósitos inteligentes”. Esse desenvolvimento tecnológico vem ocorrendo devido à necessidade de utilização de materiais com propriedades especiais, não encontradas em um único material, mas que podem ser obtidos pela combinação de diversos outros, originando propriedades singulares. O estudo do comportamento térmico de fios de Ni-Ti incorporados em nanocompósitos aquecidos por efeito Joule utilizando a técnica de termografia de infravermelho, assim como a modelagem e simulação, visando desenvolver e otimizar compósitos ativos para controle de vibração mecânica é de grande interesse e originalidade. Neste contexto, o presente estudo tem como objetivos avaliar o efeito térmico teórico-experimental em fios de Ni-Ti embebidos em nanocompósitos poliméricos a base de resina epóxi e argilas organofílicas comercial, aquecidos por efeito Joule. O foco principal está na caracterização térmica dos compósitos híbridos através da simulação numérica com auxílio do software ANSYS CFX. Para tanto, nanocompósitos poliméricos foram obtidos para receber fios de Ni-Ti. O modelo matemático utilizado reproduziu o fenômeno de transferência de calor no interior da resina, obtendo resultados coerentes e aproximados aos resultados obtidos experimentalmente. A adição de argila na composição química da amostra apresentou influência proporcional ao aquecimento por efeito Joule. A localização dos fios na matriz, o teor de argila e o coeficiente de transferência de calor assim como a fração volumétrica de fios afetam a distribuição da temperatura no interior do compósito.

Palavras-chave: Estruturas Ativas, Resinas Epóxi, Ni-Ti, Modelagem computacional.

ABSTRACT

Thermal study in nanocomposites Epoxy / Organoclay Reinforced With Wire Ni-Ti

Use of the epoxy systems in the area and performance of modern industry technology, combined with the nanocomposite materials has been extensively studied in recent years. The Shape Memory Alloy (SMA) wire embedded in polymer matrix with epoxy resin and organoclay may form an exaggeratedly named structure "smart composites". This technological development occurred due necessary use of materials with special properties not found in a single material, but can be obtained by combining others material, craving unique properties. The study the thermal behavior of wires of the wire Ni-Ti incorporated in to nanocomposites heated by Joule effect using infrared thermography technique, modeling and simulation, in order to develop and optimize composites for mechanical active vibration control is of great interest and originality. In this context the present study evaluate the theoretical and experimental thermal effect in Ni-Ti wires embedded in polymer nanocomposites epoxy/organoclay commercial organoclays, heated by Joule effect. For both, polymer nanocomposites were obtained for receiving the Ni-Ti wire, the temperature distribution of wires embedded in polymer nanocomposites, using infrared thermography technique and simulation using ANSYS CFX commercial software were evaluated. The mathematical model used reproduced the phenomenon of heat transfer in the resin, aproximate efficiency consistent results and the results obtained experimentally. The addition of clay in the chemical composition of the sample had proportional influence to heating by Joule effect. The locations of the wires in the matrix, the clay and the heat transfer coefficient as well as the volume fraction affect the temperature distribution with in the composite

Key-Words: *Actives Structures, Epoxy resin, Ni-Ti, Computational modeling.*

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo geral	4
1.2. Objetivos específicos.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Resina epóxi.....	5
2.2. Agentes de cura	7
2.3. Nanocompósitos.....	12
2.3.1. Características gerais.....	12
2.3.2. Propriedades térmicas de nanocompósitos epóxi/argila	14
2.3.3. Ligas com memória de forma (LMF)	17
2.3.4. Compósitos ativos	21
2.3.5. O problema físico de transferência de calor por condução	24
2.3.6. Análise numérica e de malha	26
3. METODOLOGIA	34
3.1. Parte experimental	34
3.1.1. Materiais.....	34
3.1.2. Métodos	34
3.1.2.1. Preparação dos sistemas epoxídicos	34
3.1.2.2. Preparação dos nanocompósitos.....	35
3.1.2.3. Preparação dos compósitos ativos	35
3.2. Caracterização	36
3.2.1. Caracterização dos sistemas epoxídicos e fios LMF.....	36
3.2.1.1. Difração de raios X (DRX).....	36
3.2.1.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos fios LMF e matriz polimérica.....	37
3.2.1.3. Termografia de infravermelho	39
4. MODELAGEM COMPUTACIONAL	40
4.1. O problema físico	41
4.2. Procedimento experimental.....	46
4.3. Geometria e malha	47
4.4. Modelo matemático	49

4.4.1. Condições iniciais e de contorno.....	52
4.4.2. Parâmetros da solução numérica.....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
5.1. Experimental	61
5.1.1. Determinação da transformação de fase da LMF por DSC	61
5.1.2. Determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) dos sistemas epoxídicos.....	62
5.1.3. Morfologia do nanocompósito epoxídico.....	64
5.1.4. Termografia de infravermelho	66
5.2. Teórico: Cinéticas de aquecimento e resfriamento	71
5.2.1. Validação do modelo	71
5.2.2. Estudo teórico com compósitos com 3 fios de Ni-Ti	74
5.2.3. Estudo teórico com compósitos epóxi argila com 3 fios de Ni-Ti	81
5.2.4. Cinéticas de aquecimento e resfriamento em compósitos com teores inferiores a 5% em massa	87
REFERÊNCIAS.....	109

Índice de figuras

Figura 1 Estrutura molecular da resina epóxi DGEBA.	6
Figura 2. Diagrama TTT da cura da resina epóxi.	10
Figura 3. Esquema da estrutura de nanocompósitos poliméricos.	13
Figura 4. Difratoograma da argila APOC e dos sistemas epoxídicos curados com agente de cura DETA e DDS contendo 1 pcr de argila organofílica APOC.	16
Figura 5. Interações de pontes de hidrogênio entre epóxi DGEBA e camada de argila.	16
Figura 6. Esquematização das transformações microestruturais e macroscópicas em uma LMF.	19
Figura 7. Proposta de para material compósito ativo.	22
Figura 8. Modos de transferência de calor.	24
Figura 9. Representação dos elementos de uma malha bidimensional.	28
Figura 10. Representação de uma malha não estrutura.	29
Figura 11. Representação de uma malha estruturada bidimensional.	29
Figura 12. Representação de uma malha estruturada com blocos.	30
Figura 13. Representação do volume de controle.	31
Figura 14. Representação de um elemento de malha bidimensional.	32
Figura 15. Equipamento DSC para determinação da temperatura de transformação de fase dos fios de LMF.	38
Figura 16. Curvas de DSC obtidas para uma Liga Ni-Ti.	38
Figura 17. Amostras utilizadas na análise experimental. (a) matriz nanocompósito e fios de LMF; (b) matriz epóxi e fios de LMF; (c) matriz nanocompósito.	42
Figura 18. Representação geométrica do compósito com dimensões em milímetros.	43
Figura 19. Arranjo experimental para medir a distribuição de temperatura do compósito.	46
Figura 20. Representação da malha hexaédrica gerada no ICEM-CFD (a) vista frontal e (b) detalhe da região onde se localiza o fio.	48
Figura 21. Representação da malha numérica desenvolvida para uma amostra com 5 fios de Ni-Ti.	48
Figura 22. Representação pontual dos termopares.	48

Figura 23. Representação geométrica da estrutura apresentando as condições de contorno impostas ao problema – vista frontal e detalhe da interface fio-resina. .	53
Figura 24. Corrente elétrica aplicada nos fios de memória de forma em função do tempo.	56
Figura 25. Representação da localização dos termopares (a) vista frontal - interior do compósito (b) compósito em três dimensões.	59
Figura 26. Análise de DSC para o fio de Ni-Ti tratado termicamente.	62
Figura 27. Curva DSC para (a) sistema epoxídico DGEBA/DDS; (b) Sistema epoxídico DGEBA/DDS/Argila.	63
Figura 28. Difratoograma da argila APOC e dos sistemas epoxídicos curados com agente de cura.	65
Figura 29. Termograma de superfície em diferentes instantes de tempo para amostra epoxídica com fios de Ni-Ti embebidos, (a) 2s, (b) 100s, (c) 149s, (d)=200s, (e)=275s e 382s.	67
Figura 30. Termograma de superfície em diferentes instantes de tempo para amostra de compósitos contendo 1 % de argila organofílica. (a) 2s, (b) 100s, (c) 149s, (d)=200s, (e)=275s e 382s	68
Figura 31. Perfil de temperatura em função do tempo para $h=4,53\text{W/m}^2\text{K}$	71
Figura 32. Temperatura em função da corrente	73
Figura 33. Distribuição de temperatura na seção transversal localizada no centro da amostra DDS/DGEBA ($z=0,1\text{ m}$) no instante (a) $t=194\text{ s}$, (b) $t=220\text{ s}$ e (c) $t=300\text{ s}$ para $h=4,53\text{W/m}^2\text{K}$	75
Figura 34. Distribuição de temperatura no interior da resina DDS/DGEBA no instante $t=220\text{ s}$ localizado em (a) $z=50\text{ mm}$, (b) $z=100\text{ mm}$, (c) $z=150\text{ mm}$ para $h=4,53\text{W/m}^2\text{K}$	76
Figura 35. Distribuição de temperatura no instante $t=220\text{ s}$ na seção horizontal da resina DGEBA/DDS em (a) $y=2\text{ mm}$, (b) $y=0\text{ mm}$, (c) $y=-2\text{ mm}$ para $h=4,53\text{W/m}^2\text{K}$	78
Figura 36. Distribuição de temperatura no instante $t=220\text{ s}$ na seção longitudinal em (a) $x=5\text{ mm}$, (b) $x=0\text{ mm}$, (c) $x=-5\text{ mm}$ para $h=4,53\text{W/m}^2\text{K}$	80
Figura 37. Distribuição de temperatura superficial no nanocompósito com 1% de argila simulada numericamente com coeficientes de convecção (a) $h=10\text{ W/m}^2\text{K}$, (b) $h=20\text{ W/m}^2\text{K}$	81

Figura 38. Distribuição superficial de temperatura em $t=220s$ com $h=10 W/m^2K$ para (a) 1% de argila, (b) 5% de argila e (c) 10% de argila.....	82
Figura 39. Distribuição de temperatura na seção transversal ($z=0,1 m$) em $t=220s$ para (a) 1% de argila, (b) 5% de argila de (c) 10% de argila com $h=10 W/m^2K$...	83
Figura 40. Distribuição de temperatura para diferentes teores de argila (a) 1%, (b) 5% e (c) 10% com $h=10 W/m^2K$	84
Figura 41. Distribuição de temperatura em $t=220s$ na amostra com 1% de argila para os coeficientes de convecção (a) $h= 10 W/m^2K$ e (b) $h= 20W/m^2K$	85
Figura 42. Comportamento da temperatura em uma amostra com 1% de argila com $h= 20 W/m^2K$	86
Figura 43. Perfil de temperatura em função do tempo com variação do teor de argila (1 %, 3 % e 5 %) para uma corrente de 2,0 A	88
Figura 44. Perfil de temperatura em função do tempo com variação do teor de argila (1 %, 3 % e 5 %) para o termopar 1 utilizando uma corrente de 1,0 A	89
Figura 45. Perfil de temperatura em função do tempo com variação do teor de argila (1 %, 3 % e 5 %) para o termopar 1 utilizando uma corrente de 0,5 A	90
Figura 46. Perfil de temperatura em função do tempo com variação da corrente elétrica (0,5 A, 1,0 A e 2,0 A) para o teor de argila de 5 %	91
Figura 47. Perfil de temperatura na superfície e no interior do compósito em função do tempo.	92
Figura 48. Distribuição de temperatura na seção transversal localizada no centro do compósito ($z = 0,1 m$) para teores de argila de (a) 1 %, (b) 3 % e (c) 5 % para uma corrente de 2,0 A em $t = 194 s$	94
Figura 49. Distribuição de temperatura na seção transversal localizada no centro do compósito ($z = 0,1 m$) para corrente elétrica de (a) 0,5 A; (b) 1,0 A e (c) 2,0 A e teor de argila de 5 %	95
Figura 50. Distribuição de temperatura no compósito com teor de argila de 3 % e corrente elétrica de 1,0 A (a) plano XY, (b) plano YZ, (c) plano XZ e (d) todos os planos.....	98
Figura 51. Comportamento da temperatura em função do tempo para uma corrente de 2,0A.....	99
Figura 52. Distribuição de temperatura em $t=220s$	100

Figura 53. Distribuição de temperatura para os instantes de tempo de (a) $t=150s$, (b) $t=170s$, (c) $t=220s$, (d) $t=280s$, (e) $t=320s$ e (f) $t=382s$. Para nanocompósitos contendo 1% em argila.....	101
Figura 54. Distribuição de temperatura nos planos longitudinais em (a) $x= 2\text{ mm}$, (b) $x= 6\text{ mm}$ e (c) $x= 10\text{ mm}$	103
Figura 55. Comportamento da temperatura para uma amostra. (a) 1%de argila, (b) 3%de argila, (c) 5% de argila	104
Figura 56. Efeito do teor de argila no comportamento da temperatura em função do tempo.	105

Índice de tabelas

Tabela 1. Estrutura de agentes de cura utilizados para reticulação de sistemas epoxídicos.	8
Tabela 2. Valores quantitativos das condições iniciais e de contorno.	55
Tabela 3. Valores quantitativos dos parâmetros utilizados na obtenção do coeficiente de convecção (h).	57
Tabela 4. Propriedades térmicas dos materiais e compósito.	57
Tabela 5. Avaliação de temperatura na superfície e interior da amostra.	70
Tabela 6. Comparação entre as temperaturas máxima e final dos resultados simulados e experimentais.	72

Símbolos e Abreviações

%at - porcentagem atômica	
APOC – argila organofílica purificada	
CFD – fluido dinâmica computacional	
CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico	
DDS - diamino difenil sulfona	
DETA - dietileno triamina	
DGEBA - diglicidil éter do bisfenol-A	
DMA – análise dinâmico mecânica	
DRX – difração de raio x	
DSC- calorimetria exploratória diferencial	
E' - módulo de armazenamento	[Mpa]
EMF – efeito memória de forma	
EPDs - equações parciais diferenciais	
f _{ac} - funcionalidade do agente de cura;	
f _r - funcionalidade da resina epóxi;	
LMF- liga com memória de forma	
M _{ac} - massa do agente de cura	[mg]
m _{ac} - massa molar do agente de cura	
MEF- métodos dos elementos finitos	
M _{epóxi} - massa de resina epóxi	[mg]
m _{epóxi} - massa molecular média da resina epóxi.	
M _f - temperatura final de formação da martensita	[°C]
MVF – métodos dos volumes finitos	
pcr – partes por cem de resina	
SMA – “ <i>Shape Memory Alloys</i> ”	
SMAHC – “ <i>Shape Memory Alloy Hybrids Composite</i> ”	
Tan δ - tangente delta	
T _c - temperatura de cura	[°C]
TCR- resistência térmica de contato	
TETA - trietileno tetramina	

T_g - temperatura de transição vítrea

[°C]

TTT - tempo-temperatura-transformação

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

VC – volume de controle

V_f - fração volumétrica da LMF

V_m - fração volumétrica do nanocompósito.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os materiais sensores e/ou atuadores de maior potencial e passíveis de serem empregados encontram-se as ligas metálicas que apresentam efeito memória de forma (SMA – “Shape Memory Alloys”), os quais são considerados materiais inteligentes com um vasto potencial de aplicações (Steffen Junior e Rade, 2004). Há aproximadamente 50 anos estes materiais tem sido foco de vários estudos, em diferentes aplicações, após a descoberta do Efeito de Memória de Forma (EMF) por Chang e Read, em 1932 ao qual é uma das etapas revolucionárias no campo da pesquisa dos materiais ativos.

As Ligas com Memória de Forma (LMF) são materiais metálicos que possuem a capacidade de recuperar uma deformação “aparentemente plástica”, ou de desenvolver consideráveis forças de restituição ao se restringir a recuperação de sua forma original, após a imposição de um aumento de temperatura. As forças internas geradas por fios de Liga com Memória de Forma (LMF) do sistema Ni-Ti, que tendem a se contrair por Efeito Memória de Forma (EMF) quando aquecidos por passagem de corrente elétrica, causam expressivas mudanças nas características vibratórias e no comportamento de flambagem térmica de compósitos ativos do tipo viga esbelta.

Compósitos ativos são denominações recentemente empregadas em estrutura que recebem materiais considerados inteligentes, que respondem a estímulos externos, como temperatura e corrente elétrica. No entanto, conforme reportado por Michaud (2004), uma das dificuldades encontradas em se obter materiais compósitos a base de resina epóxi e fios finos (diâmetro inferior a 0,5 mm) de Ni-Ti embebidos, refere-se ao fato do aquecimento resistivo desses fios originarem temperaturas próximas aquelas de transição vítrea da resina epóxi, causando uma expressiva redução do módulo de elasticidade do compósito ativo.

Em alguns trabalhos, utilizando o método de geração de calor através do fornecimento de corrente elétrica, as relações entre fração volumétrica, forma e composição da LMF no módulo de armazenamento quando embebidos em uma matriz a base de resina epóxi submetida a cargas de tração foram investigados junto com a dependência do tempo (Umezaki, 2000; Umezaki, 2006).

Para efetivamente usar a força gerada pela recuperação de fios de LMF, a quantidade de corrente elétrica fornecida deve ser controlada em função da temperatura dos fios embebidos. Contudo, a temperatura dos fios de LMF, fora da matriz, tem sido usada para decidir sobre a quantidade de corrente a ser fornecida. Isto ocorre porque a medição da temperatura dos fios de LMF embebidos em uma matriz polimérica tem sido difícil. No entanto, a temperatura dos fios de LMF pode divergir consideravelmente quando embutidos em uma matriz polimérica. Neste sentido, algumas pesquisas usando elementos finitos têm sido utilizadas para prever a distribuição de temperatura de fios de LMF ativados eletricamente em compósitos, onde comprovaram a redução em amplitudes de vibração em torno da ativação dos fios de LMF, mostrando claramente o efeito dominante da atuação dos fios na frequência natural do rotor (Ro e Baz, 1995; Baz et al, 1991).

Diante do exposto, os compósitos ativos podem ser preparados com a incorporação de ligas com EMF. A avaliação da distribuição da temperatura dessa classe de material permite um conjunto de novas oportunidades e de inovação tecnológica, uma vez que a necessidade de materiais mais resistentes, mais leves, polivalentes e, sobretudo com algum grau de funcionalidade controlada por parâmetros ambientais como campos de temperatura, pode se tornar uma realidade industrial em um futuro próximo.

As LMF são usadas nas mais diversas aplicações como atuadores em dispositivos para uma variedade de segmentos, como biomedicina, indústria aeroespacial, automotiva, mecatrônica e eletroeletrônica. Vários estudos reportados na literatura estão sendo direcionados ao uso de LMF embebidas em sistemas epoxídicos, formando sistemas exageradamente denominados de “compósitos inteligentes” (Lau et al., 2002; Shimamoto et al., 2003; Michaud, 2004; Yang e Han, 2006; Ni et al., 2007; de Araújo et al., 2008; Raghavan et al., 2010). Esse desenvolvimento tecnológico vem ocorrendo devido à necessidade de utilização de materiais com propriedades especiais, não encontradas em um único material, mas que podem ser obtidos pela combinação de diversos outros, originando propriedades singulares.

Embora nanocompósitos epóxi/argila tenham sido extensivamente estudados (Ellis, 1996; Xi et al., 2004; Le Pluart et al., 2004; Q.M. Jia et al., 2007; Ngo et al., 2009; Leal et al., 2011), a utilização de argila bentonita modificada

visando melhorar as propriedades de sistemas epoxídicos para incorporação de materiais que podem ser ativados termicamente, como as LMF, também tem sido estudado na dissertação de mestrado do proponente deste doutorado e seu grupo de pesquisa (Leal et al., 2011; Leal et al., 2012 ; Leal et al., 2013). Ressalta-se que o estudo do comportamento térmico de fios de LMF incorporados em nanocompósitos aquecidos por efeito Joule utilizando a técnica de termografia de infravermelho, assim como a modelagem e simulação, visando desenvolver e otimizar compósitos ativos para controle de vibração mecânica é de grande interesse e originalidade, uma vez que estudos desta natureza ainda não foram reportados na literatura.

Sabe-se que existem informações a respeito do comportamento microestrutural, termomecânico e funcional de LMF (Otsuka e Wayman, 1998; Silva, 2006; Silva, 2009), mas pouco se sabe sobre o seu comportamento quando embebidas em uma matriz polimérica com cargas minerais nanométricas. A influência da ativação da LMF por aquecimento elétrico, a distribuição de temperatura na matriz do nanocompósito ainda não foram investigadas em detalhes.

1.1. Objetivo geral

Avaliar o efeito térmico experimental em fios de Ni-Ti embebidos em nanocompósitos poliméricos a base de resina epóxi e argilas organofílicas comercial, aquecidos por efeito Joule.

1.2. Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral proposto, os seguintes pontos específicos devem ser desenvolvidos:

- Obter um nanocompósito epóxi/argila organofílica que servirá de matriz para receber os fios de LMF;
- Caracterizar a transformação de fase dos fios das LMF;
- Determinar a temperatura de transição vítrea dos sistemas epoxídicos;
- Avaliar a obtenção dos nanocompósitos epóxi/argila organofílica;
- Propor uma modelagem matemática para produzir a distribuição de temperatura no interior de um compósito.
- Comparar a distribuição de temperatura dos fios de Ni-Ti embebidos em nanocompósitos poliméricos obtidos, utilizando a técnica de termografia de infravermelho e simulação usando o software comercial ANSYS-CFX.
- Avaliar o comportamento térmico/teórico em diferentes sistemas epoxídicos, variando-se o teor de argila, fração volumétrica de fios, corrente elétrica empregada nos fios e condutividade térmica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Resina epóxi

A resina epóxi é uma importante classe de material polimérico termofixo obtido a partir de um processo de cura através de uma reação com um agente de reticulação (endurecedor). A seleção do agente de cura depende do produto final desejado, método de processamento, condições de cura e propriedades físicas e químicas desejadas (Almeida, 2005). Portanto, pode-se obter uma variedade de sistemas epoxídicos variando o agente de cura. A reação de reticulação da resina epóxi pode ser tanto a alta temperatura (acima de 120 °C), como a temperatura ambiente (25 °C) (Ellis, 1996). Os agentes de cura usados à temperatura ambiente normalmente são as aminas alifáticas, já os utilizados em altas temperaturas são endurecedores de alto desempenho, como as aminas aromáticas e ácidos anidridos. Em geral sistemas epoxídicos curados em temperaturas mais altas, apresentam propriedades melhoradas, tais como temperaturas de transição vítrea e rigidez mais elevadas, quando comparados com sistemas curados à temperatura ambiente (Mai e Yu, 2006).

Para que um compósito polimérico atenda aos requisitos de serviço exigidos no setor industrial, além das elevadas propriedades mecânicas (tração, compressão, cisalhamento, etc.) é importante que seja verificada a sua temperatura máxima de serviço, baseando-se no conhecimento da temperatura de transição vítrea (T_g), que pode ser determinada por análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), assim como por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Em geral, a temperatura de transição vítrea (T_g) está relacionada à região de transição vítrea para uma ampla variedade de polímeros termoplásticos e termorrígidos (Paiva et al., 2006).

A transição vítrea ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente (geralmente de fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à rotação de ligações. Sob estas condições o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico. A diminuição do

módulo de armazenamento (E') associado com esta mudança consiste de cerca de três ordens de grandeza para um polímero amorfo. A região de transição vítrea também é caracterizada por aumento no módulo de perda (E'') e no fator de perda ($\tan \delta = E''/E'$) (Menard, 2007).

Uma característica importante do ponto de vista industrial das resinas epóxi é sua versatilidade para uma variedade de aplicações, como em semicondutores, adesivos, compósito aeroespacial, isolantes, entre outros.

A resina epóxi mais utilizada é a diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), produto de condensação entre a epicloriglicidina e bisfenol-A. O resultado desta reação é um polímero de cadeia longa constituída de grupos epoxídicos em suas extremidades. A estrutura química de uma resina epóxi baseada em bisfenol-A, com um monômero pode ser visualizada na Figura 1 (Pham e Marks, 2005).

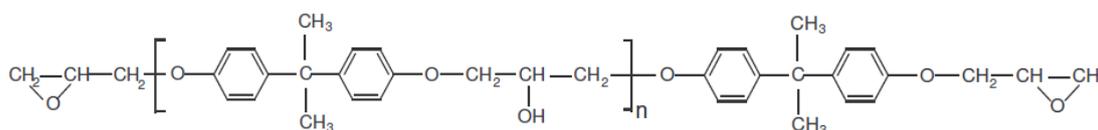


Figura 1 Estrutura molecular da resina epóxi DGEBA.

Fonte: (Pham e Marks, 2005).

Na reação de síntese, inicialmente é realizada a reação de formação do cloreto glicidil éter, a partir do propano, e a reação do bisfenol-A, a partir do benzeno. A reação final do cloreto glicidil éter e do bisfenol-A resulta no diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), que é a resina epóxi propriamente dita. Após esta etapa o pré-polímero está pronto para reagir com o agente de cura assumindo a forma molecular final como uma resina reticulada (Pham et al., 2003).

Muito utilizado com adesivos, matriz para compósitos de fibra contínua, além de aplicações estruturais, as resinas epóxi apresentam vantagens quando comparados a outros tipos de polímeros, são elas:

- boas propriedades mecânicas;
- resistência química;
- baixa absorção de umidade;
- baixa porcentagem de contração ;
- fácil processamento.

Além destas vantagens, as resinas epóxi tem uma enorme versatilidade, pois podem ser formuladas para atender uma ampla gama de requisitos específico de processamento e desempenho.

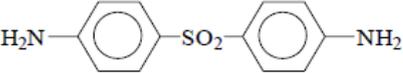
2.2. Agentes de cura

Os agentes de cura permitem obter sistemas tridimensionais insolúveis e infusíveis através da formação de ligações cruzadas durante a cura (Almeida, 2005). A escolha do agente de cura é uma importante etapa para a seleção dos sistemas epoxídicos. Esta escolha é influenciada pelos métodos de processamento, condições de cura, propriedades físicas, químicas e térmicas desejadas.

As resinas epóxi contêm grupos epoxídicos, ou seja, um átomo de oxigênio ligado de forma cíclica a dois átomos de carbono na sua estrutura química. Devido à alta reatividade, o anel epóxi pode reagir com muitos agentes de cura (endurecedores), tais como aminas alifáticas e aromáticas, anidridos e poliamidas, obtendo-se propriedades físicas, químicas e mecânicas diferenciadas (Biagini, 2006).

Os agentes de cura mais comuns são as aminas, que são classificados como: de cura a frio ou de cura à quente. No primeiro caso, a polimerização se processa a temperatura ambiente e ocorre quando se utiliza uma amina alifática, como por exemplo, aminas primárias e secundárias. No segundo caso, encontram-se as aminas aromáticas, que são muito menos reativas e por serem mais estáveis necessitam de altas temperaturas para a cura (Alcântara, 1999). A Tabela 1 exibe as estruturas de aminas utilizadas como agente de cura para sistemas epoxídicos de alto desempenho.

Tabela 1. Estrutura de agentes de cura utilizados para reticulação de sistemas epoxídicos. Fonte: Pham e Marks, (2005).

Fórmula Estrutural	Nome
Alifática	
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	dietileno triamina (DETA)
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	trietileno tetramina (TETA)
Aromática	
	4,4' diamino difenil sulfona (DDS)

Quadro 1. Estrutura de agentes de cura utilizados para reticulação de sistemas epoxídicos. Fonte: Pham e Marks, (2005).

Os sistemas curados com aminas aromáticas, cujas estruturas com anel aromático confere solidez e rigidez mecânica. Estes agentes de cura requerem temperaturas elevada, e o sistema reticulado confere a esses polímeros altas temperaturas de transição vítrea. As temperaturas de transição são adequados em compósitos que serão expostos a elevadas temperaturas de serviço.

As melhores propriedades dos sistemas epoxídicos são alcançadas quando se tem uma razão estequiométrica, onde o sistema se vitrifica (Garcia et al., 2005). A obtenção da razão estequiométrica do agente de cura para sistema epoxídico é geralmente expressa pela Equação (1) qual permite determinar experimentalmente a razão dos componentes envolvidos na reticulação.

$$R = \frac{f_{ac} \times \frac{M_{ac}}{m_{ac}}}{f_r \times \frac{M_{epóxi}}{m_{epóxi}}} \quad (1)$$

onde:

f_{ac} - funcionalidade do agente de cura;

f_r - funcionalidade da resina epóxi;

M_{ac} - massa do agente de cura;

$M_{epóxi}$ - massa de resina epóxi;

m_{ac} - massa molar do agente de cura;

$m_{epóxi}$ - massa molecular média da resina epóxi.

R – razão estequiométrica

A funcionalidade de uma resina epóxi é definida como o número médio de grupos reativos, ou seja, de grupos epóxi, por unidade de monômero. Para a sua determinação são necessários os valores do equivalente epóxi determinado experimentalmente por análise volumétrica e a massa molar média da resina em questão, fornecida pelo fabricante. Para a resina epóxi DGEBA, o valor teórico de f_r é 2, pois há um grupo funcional epóxi, em cada extremidade da cadeia (Figura 1) (Pham et al., 2003).

A reticulação, ou seja, a transformação de um líquido viscoso para o estado vítreo ocorre quando a temperatura de transição vítrea (T_g) do crescimento da cadeia ou rede coincide com a temperatura de cura. No início da vitrificação, o mecanismo de reação é controlado por difusão, sendo observado um decréscimo gradual da taxa de reação (Aronhime et al., 1986). O diagrama de tempo-temperatura-transformação (TTT) da cura é uma ferramenta útil para ilustração desses fenômenos, conforme apresentado na Figura 2.

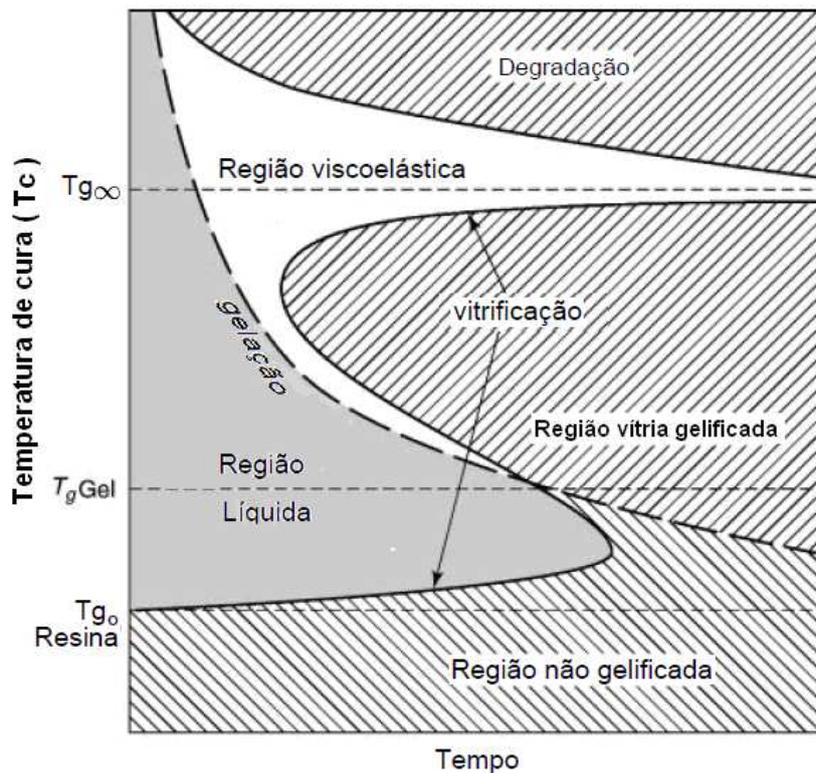


Figura 2. Diagrama TTT da cura da resina epóxi.

Fonte: Adaptada de Pham et al. (2005).

Enns et al. (1983) e Pham et al. (2003) apresentaram o comportamento térmico de cura de um polímero termofixo através do diagrama TTT. Em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), a mistura polimérica não reage (T_{g0}), e essa faixa de temperatura pode ser chamada de temperatura de estocagem. Se a temperatura de cura (T_c), encontra-se entre (T_{g0}) e ($T_{g\text{Gel}}$), a resina irá reagir continuamente aumentando a temperatura de transição vítrea (T_g) até coincidir com a temperatura de cura (T_c). Nesse ponto, a resina não irá gelificar por cura, mas vitrificará, formando um material vítreo de baixa massa molar. Caso a temperatura de cura (T_c) esteja entre ($T_{g\text{Gel}}$) e ($T_{g\infty}$), a gelificação irá preceder a vitrificação e um estado visco-elástico gelificado ou tipo borracha com ligações cruzadas irá se formar e crescer até que a temperatura de transição vítrea (T_g) coincida com a temperatura de cura (T_c). Se a temperatura de cura (T_c) estiver acima da ($T_{g\infty}$), a resina irá gelificar permanecendo no estado visco-elástico (borrachoso) na temperatura de cura (T_c). Quando se ultrapassa a região viscoelástica o polímero começa a se degradar.

Portanto, para que as melhores propriedades sejam alcançadas, a cura deve ser completa e controlada, evitando a vitrificação antes da gelificação. Sabe-

se que para o sistema curado com aminas é frequente o emprego de um processo de cura que utilize uma temperatura inicial moderada, onde pode ocorrer a gelificação e a vitrificação. Entretanto, é necessário finalizar o programa de cura a uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea máxima ($T_{g\infty}$) (pós-cura) para que o sistema atinja sua conversão máxima (Garcia et al., 2005).

2.3. Nanocompósitos

2.3.1. Características gerais

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos em que a fase dispersa tem dimensões nanométricas que não excede 10 nm (Utracki, 2004). Semelhante a compósitos tradicionais, a fase contínua é uma matriz orgânica (polímero), na qual estão dispersas partículas inorgânicas em dimensões nanométricas. Por apresentar consideráveis ganhos em propriedades térmicas, mecânicas, termomecânicas, de barreira a gases e líquidos e de retardância de chamas, os nanocompósitos polímero/argila têm atraído considerável atenção nos últimos anos (Messersmith e Giannelis, 1995; Sinha, 2004.). Uma das vantagens dos nanocompósitos face aos compósitos tradicionais é o fato de se utilizar quantidades reduzidas dos agentes de reforço (menor que 5% em massa), o que permite em alguns casos o melhoramento nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas sem comprometer densidade e processabilidade.

Relatos mostram que nanocompósitos comerciais foram desenvolvidos por volta de 1980, sendo que em 1984, o termo nanocompósito foi utilizado pela primeira vez por Roy e Komarneni (Kotsilkova, 2007). Em escala industrial a primeira empresa a comercializar nanocompósitos polímero/silicatos em camadas foi a Toyota, em peças automotivas no ano de 1992.

Um dos mais promissores sistemas de nanocompósitos poliméricos é aquele baseado em polímeros orgânicos e argilominerais, particularmente as montmorilonitas (Santos, 1992). Em geral, os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com polímeros orgânicos, interação essa que é fundamental para que se obtenha um bom estado de dispersão da carga, uma boa adesão reforço/matriz e a conseqüentemente otimização das transferências de tensão da matriz para o reforço (Souza et al., 2006). Por essa razão, vários estudos vêm sendo direcionados para o tratamento prévio da superfície das argilas com modificadores orgânicos, agentes químicos que atuam na interface argila/polímero e que aumentam a compatibilidade entre ambas as fases do

nanocompósito (Wan et al., 2003; Esteves et al., 2004). Dentre as substâncias mais utilizadas nesse processo podem ser citados os sais quaternários de amônio.

No processo de preparação de um nanocompósito se busca a intercalação das moléculas do polímero nas galerias da argila, sendo a estrutura mais desejada àquela conhecida como estrutura esfoliada, caracterizada pela extensa separação das camadas do silicato. Essas camadas de silicato encontram-se individualmente dispersas na matriz polimérica, conforme ilustra a Figura 3 (Alexandre e Dubois, 2000). A morfologia esfoliada, também conhecida como delaminada, é acompanhada por uma perda do registro entre as camadas; neste caso a ordem de empilhamento das camadas de silicato é completamente perdida. Outras estruturas são possíveis de se obter, como: microcompósitos onde o polímero não entra no espaço das galerias da argila e a argila atua como uma carga em um compósito convencional, isto é, a estrutura de nanocompósito contém agregados de argila com as camadas mantidas na forma não intercalada. No caso da morfologia intercalada o polímero entra nas galerias da argila e o registro entre as camadas é mantido Figura 3.

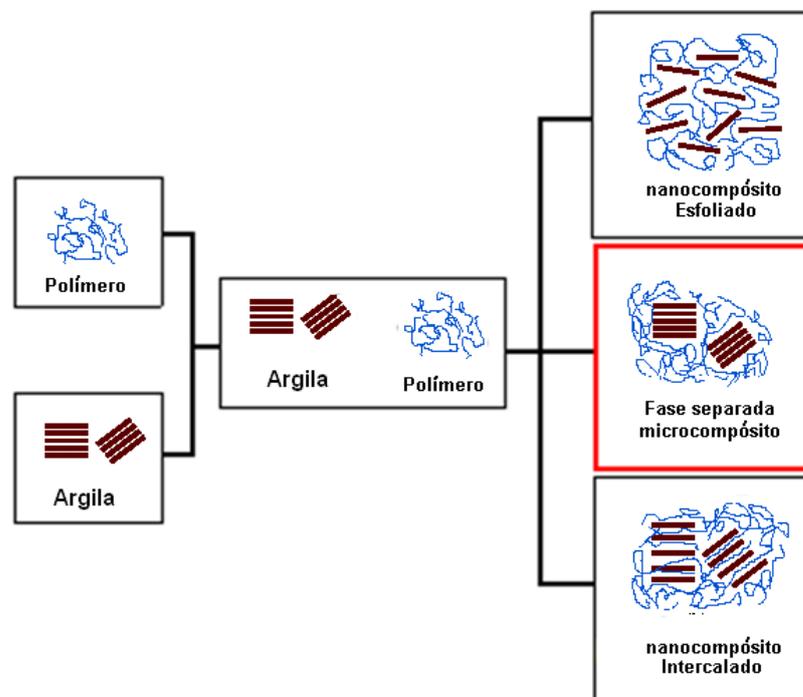


Figura 3. Esquema da estrutura de nanocompósitos poliméricos.

Fonte Adaptada de Coelho et al. (2007).

2.3.2. Propriedades térmicas de nanocompósitos epóxi/argila

O comportamento térmico de sistemas epoxídicos depende de uma série de fatores, tais como: componentes empregados, condições de mistura, condições de cura e tratamento de pós-cura. Um aumento na T_g dos nanocompósitos epóxi/argila foi observado por Kaviratna et al. (1995), enquanto Kotsilkova (2007) observou uma redução na T_g de um sistema semelhante. O aumento na T_g foi atribuído ao retardamento do movimento molecular devido à interação das nanopartículas, enquanto a diminuição pode ser explicada pela ruptura da estrutura reticulada, ou monômeros residuais da polimerização. Como a maioria dos nanocompósitos epóxi de fato apresenta uma estrutura intercalada, não é de se estranhar que a maioria dos trabalhos tenha demonstrado que houve uma redução na T_g . No entanto, diferentes concentrações de agente de cura e diferentes métodos de obtenção para esses nanocompósitos, assim como o tipo de argila utilizada, influenciaram diretamente nos resultados.

Com base nesta descrição fica evidenciado que a preparação de nanocompósitos poliméricos nem sempre contribui para um aumento na estabilidade térmica dos sistemas epoxídicos. Santos (2009), estudando a cinética de cura e a estabilidade térmica de sistemas epoxídicos, observou que variações na estrutura do nanocompósito podem produzir resultados contraditórios sobre a estabilidade térmica. O autor verificou que embora tivesse um ganho considerável nas propriedades mecânicas de nanocompósitos epóxi/argila, as propriedades térmicas, estabilidade, não foram melhoradas. A estabilidade térmica e a temperatura de transição vítrea destes materiais foram inferiores as do sistema epoxídico sem nanopartículas dispersas.

Uma característica interessante para nanocompósitos epóxi/argila que receberá LMF é a estabilidade térmica, que é influenciada diretamente pela estrutura dos nanocompósitos. Estruturas esfoliadas apresentam melhor estabilidade térmica na faixa de transformação das LMF de interesse (60 °C a 90 °C) quando comparadas a nanocompósitos com estruturas intercaladas (Lee et al., 1998; Ratna et al., 2003; Yasmin et al., 2003; Wang et al., 2007; Asif et al., 2009). Estas melhorias de estabilidade térmica foram observadas em análises de

DMA (Análise Dinâmica Mecânica), para proporções de argila abaixo de 5% em massa.

Os resultados, algumas vezes divergentes, das propriedades termomecânicas (estabilidade térmica, T_g) dos nanocompósitos, se devem ao fato de que estas propriedades são afetadas não só pela estrutura do nanocompósito, mas por muitos outros fatores, como a densidade de reticulação, adesão carga-matriz e cinética de reação, bem como o método de determinação (Pervin et al., 2005). Um método eficaz no estudo das propriedades térmicas (estabilidade térmica, T_g) de nanocompósitos é o de análise dinâmico-mecânica (DMA).

O efeito da adição de argila nas propriedades térmicas de sistemas epoxídicos tem sido amplamente estudado por muitos pesquisadores (Feng et al., 2001; Pham et al., 2003), principalmente com relação a valores de T_g . Alguns pesquisadores reportaram um aumento e outros encontraram uma ligeira diminuição ou nenhuma alteração na T_g (Kornmann et al., 2001; Ash et al., 2002; Becker et al., 2002). O aumento da T_g tem sido atribuído ao retardamento do movimento molecular devido a interação das cadeias poliméricas com a grande área superficial da argila dispersa na matriz. Por outro lado, uma eventual redução tem sido atribuída aos seguintes fatores: efeito plastificante dos íons orgânicos empregados na organofilização da argila, ruptura da estrutura reticulada ou aprisionamento de monômeros residuais nas galerias da argila (Kornmann et al., 2001).

A melhoria significativa do módulo de armazenamento entre 40 e 90 °C, também foi retratada por trabalhos (Kornmann et al., 2001; Xu et al., 2002). O aumento no módulo de armazenamento E' dos nanocompósitos esfoliados aumenta mais pronunciadamente na região vítrea ($T < T_g$), indicando que as nanocamadas de argila organofílica quando esfoliadas e homogeneamente dispersas na matriz polimérica, principalmente para o sistema curado com DDS (Kotsilkova, 2007).

Observa-se também que os valores de T_g e de módulo de armazenamento (E') de sistema epoxídicos variam de acordo com o agente de reticulação. Pode haver variação na morfologia dos nanocompósitos epoxídicos. De acordo com os dados de DRX apresentados por Leal et al. (2011) (Figura 4), a morfologia pode ter contribuído para a formação de fortes forças de interação entre a resina epóxi e a argila organofílica já que as cadeias poliméricas de epóxi são presas na

superfície da argila através de ligações de pontes de hidrogênio, devido as interações entre os grupos hidroxila da argila organofílica e os grupos éter da resina epóxi (Figura 5). Isto restringe a mobilidade das cadeias poliméricas, pois estas fortes ligações de pontes de hidrogênios atuam como reticulações físicas e diminuem o volume médio livre da matriz polimérica, resultando nos maiores valores de T_g e de módulo de armazenamento (E') observados (Kornmann et al., 2001; Xu et al., 2002; Jia et al., 2007).

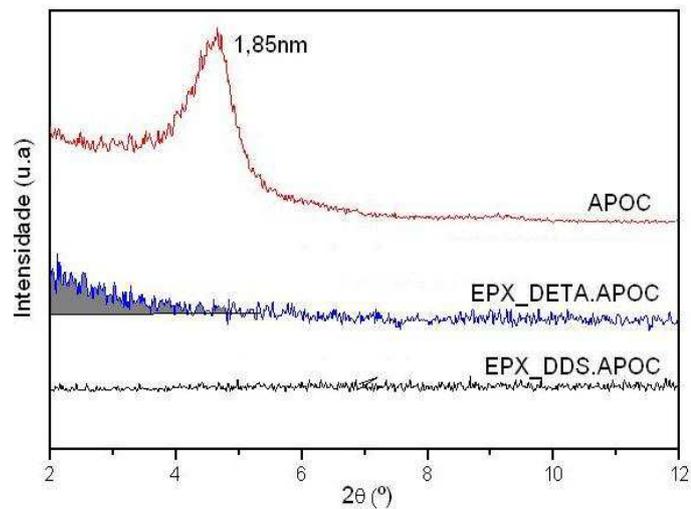


Figura 4. Difratograma da argila APOC e dos sistemas epoxídicos curados com agente de cura DETA e DDS contendo 1 pcr de argila organofílica APOC

Fonte: (Leal et al., 2011)

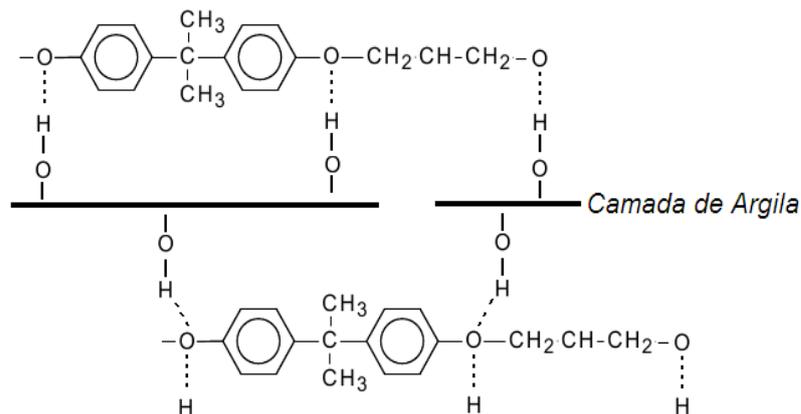


Figura 5. Interações de pontes de hidrogênio entre epóxi DGEBA e camada de argila

Fonte: (Leal et al., 2011)

2.3.3.Ligas com memória de forma (LMF)

As LMF são materiais metálicos que possuem a capacidade de recuperar uma deformação “aparentemente plástica”, ou de desenvolver consideráveis forças de restituição ao se restringir a recuperação de sua forma original, após a imposição de um aumento de temperatura. O fenômeno aparece devido a existência de transformações de fase induzidas no material. Esse comportamento é chamado Efeito Memória de Forma (EMF) e ocorre devido a uma transformação de fase no estado sólido, do tipo martensítica, cristalograficamente reversível (Otsuka e Wayman, 1998). Em altas temperaturas tem-se a fase austenita (mais rígida), enquanto que, resfriando-se o material, a fase martensita (menos rígida) aparece gradualmente. Embora esses materiais sejam conhecidos há décadas, ainda podem ser considerados como uma nova classe de material e por isso vários estudos nas mais diversas áreas de aplicação vêm sendo realizados (Silva, 2006).

As LMF a base de Ni-Ti (níquel e titânio) são as mais comumente utilizadas embora existam outros grupos de ligas comercialmente disponíveis: Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni (Otsuka e Wayman, 1998). As ligas Ni-Ti possuem uma boa combinação de propriedades funcionais de memória de forma com alta resistência mecânica, sendo, portanto, a intensificação do seu uso uma tendência natural dentre as LMF. Além disso, a boa resistência à corrosão e os fenômenos de EMF podem ser explorados de várias formas até que o limite de fadiga afete seu uso. As propriedades de memória de forma são fortemente afetadas pela composição química e pela homogeneidade da liga.

Nos últimos anos têm-se proposto o emprego de ligas com memória de forma (LMF) para o desenvolvimento de estruturas adaptativas (Janoch, 1999; Gandhi e Thonson, 1994; Srinivasan e Farland, 2001). Entre os materiais funcionais as LMFs têm grande potencial de aplicação em situações que envolvem grandes forças, grandes deformações e baixas frequências. Nesta linha de pesquisa identificam-se basicamente duas tendências: i) aplicação de LMF para controle de forma (Sanders et al., 2004; Chandra, 2001) e, ii) aplicação de

LMF para controle de vibração em máquinas e estruturas (Zak et al., 2003; Oh et al., 2001; Saadat et al., 2001).

Estudo realizados por Ni et al., 2007 avaliaram o comportamento mecânico de LMF na forma de partículas embebidas em uma matriz epóxi, foram utilizadas a técnica de avaliação dinâmico mecânico (DMA). Foi observado variações consideráveis nas propriedades mecânicas, quando os fios de Ni-Ti sofrem transformação de fase, após aquecimento, permitindo assim a utilização desse tipo de compósito em estruturas ativas

Uma vez que o módulo de elasticidade dessas ligas varia enormemente com a temperatura, controlando-se o aquecimento torna-se possível, portanto, controlar a rigidez da estrutura como um todo (Silva, 2009).

Faria (2007) estudou o comportamento da frequência natural de vibração em estruturas de compósitos híbridos com LMF, avaliando o efeito da fração volumétrica de fios de LMF embebidos em uma matriz epóxi. Verificou-se que os compósitos com baixa fração volumétrica de LMF provocam um aumento de até 18,1% na frequência natural, mostrando que os materiais com memória de forma podem ser empregados para influenciarem na frequência natural de vibração de estruturas de compósitos híbridos com LMF.

Há aproximadamente uma década o comportamento estrutural de compósitos com fios de LMF embutidos desperta o interesse da sociedade acadêmica. Bidaux et al. (1993) avaliaram a influência da transformação martensítica nas propriedades viscoelásticas de uma matriz epóxi com LMF, comparando o comportamento dinâmico-mecânico dos compósitos com fios de Ni-Ti embebidos. Os resultados foram apresentados em função da interação LMF/matriz polimérica, e embora a fração volumétrica utilizada tenha sido relativamente baixa, houve um aumento do módulo de elasticidade do compósito epóxi/LMF com o aquecimento entre 20 °C e 80 °C.

Raghavan et al. (2010) avaliaram o potencial de LMF para aumentar a capacidade de amortecimento e tenacidade de uma matriz termofixa à base de resina epóxi. Os autores utilizaram 20% de fração volumétrica de fios de LMF e as análises foram conduzidas por DMA, além de ensaios de tração e impacto. Os resultados mostraram melhoria considerável no amortecimento, resistência mecânica e ao impacto da matriz devido ao reforço com as LMF, destacando as vantagens de sua utilização em compósitos poliméricos.

Outro comportamento interessante de fios de LMF em aplicações de compósitos epóxi/LMF foi demonstrado por Lau et al. (2002). Estes autores usaram um modelo teórico para avaliar o comportamento da frequência natural de vigas com fios de LMF. Conforme os resultados apresentados nas previsões teóricas constatou-se que a frequência natural da viga diminui com o aumento da fração volumétrica dos fios de LMF a uma temperatura próxima do final da transformação martensítica.

É sabido que os esforços internos introduzidos pelo fio de LMF em uma matriz polimérica quando aquecido, são influenciados diretamente pela fração volumétrica de fios. Os resultados apresentados por Lau et al. (2002), mostram que o comportamento mecânico da matriz pode ser alterado quando uma fração volumétrica acima de 3,5 % de fios de LMF é incorporada na matriz epóxi.

Conforme pode ser constatado das explicações anteriores, todo o interesse de estudos com as LMF é devido ao fenômeno EMF que ocorre devido a uma transformação de fase no estado sólido, do tipo martensítica. Em altas temperaturas tem-se a fase austenita, enquanto que, resfriando-se o material, a fase martensita aparece gradualmente (Silva, 2009). O fenômeno de EMF simples é apresentado na Figura 6.

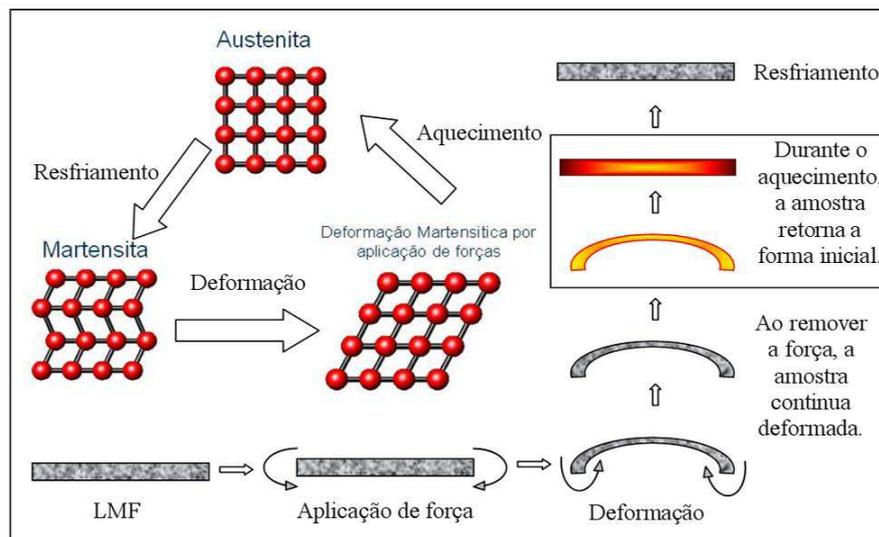


Figura 6. Esquematização das transformações microestruturais e macroscópicas em uma LMF

Fonte: Reis (2006)

Portanto se um fio de LMF é inicialmente tracionado no estado martensítico a baixas temperaturas, pode recuperar a sua forma (se contrair) após um simples

aquecimento. Este comportamento é restringido quando os fios de LMF são embebidos em uma matriz polimérica. O fio não podendo recuperar sua forma, gera altas tensões mecânicas de recuperação dentro da matriz, que podem levar a mudar a forma e a frequência natural de vibração do compósito (Nascimento, 2009).

De acordo com de Araújo et al. (2008), a introdução de fios finos, com diâmetro entre 0,075mm e 0,6mm e com EMF, a uma estrutura ou matriz polimérica apresenta a vantagem de incorporar pouca massa ao sistema podendo aumentar a sua rigidez ou provocar uma mudança significativa na sua forma. Portanto, o sistema pode deixar de ser completamente passivo e passar a um estado ativo em função da temperatura (ou corrente elétrica no caso de aquecimento por efeito Joule).

A literatura tem demonstrado que as forças internas geradas pelos fios de LMF Ni-Ti, que tendem a se contrair por EMF quando aquecidos por passagem de corrente elétrica, causam expressivas mudanças nas características vibratórias e no comportamento de flambagem térmica de amostras de compósitos ativos do tipo viga esbelta (Wei et al., 1997; Lau et al., 2002; Shimamoto et al., 2003; Michaud, 2004; Yang e Han, 2006; Ni et al., 2007; de Araújo et al., 2008; Raghavan et al., 2010). No entanto, o aquecimento resistivo desses fios próximo a transição vítrea da matriz, influencia diretamente na redução do módulo de elasticidade, tornando-se difícil a obtenção de um compósito ativo.

Portanto, é necessário que a T_g da matriz polimérica seja superior a temperatura de transformação da LMF, garantindo a ativação dos fios sem causar excessivo amolecimento da matriz até a temperatura de ativação da LMF. Acredita-se que, com uma matriz polimérica epóxi/argila organofílica, pode ser possível obter um nanocompósito que apresente valores de T_g acima da temperatura de transformação de uma LMF Ni-Ti típica, além de estabilidade térmica suficiente entre 40 e 90 °C, originando um sistema ativo com capacidade de responder a estímulos térmicos quando solicitado (Leal, et al., 2011).

Neste contexto, o surgimento de compósitos ativos, que têm a habilidade de executar funções através da detecção e atuação realizadas por materiais funcionais embebidos no interior da estrutura, é de grande utilidade. Desta maneira, estes sistemas avançados podem oferecer propriedades que variam de acordo com a solicitação do meio que os envolve, ajustando suas potencialidades

ao tempo, otimizando assim o comportamento da estrutura através de mudanças no ambiente.

O interesse no uso de LMF em sistemas poliméricos surgiu nas últimas décadas, impulsionado pelas vantagens oferecidas por essas ligas, tais como: molhabilidade elevada, mudanças reversíveis de propriedades mecânicas e físicas, habilidade de gerar tensões extremamente elevadas durante a recuperação (até 800 MPa) e alto desempenho por longo tempo do seu período de vida útil (Michaud, 2004).

2.3.4. Compósitos ativos

Compósitos ativos, muitas vezes denominados na literatura de compósitos inteligentes, podem ser obtidos com a incorporação de fios ou partículas de liga com memória de forma (LMF) a uma matriz polimérica de interesse. A obtenção dessa classe de material permite um conjunto de novas oportunidades e de inovação tecnológica, uma vez que a necessidade de materiais mais resistentes, mais leves, polivalentes e, sobretudo com algum grau de funcionalidade controlada por parâmetros ambientais como campos de temperatura e magnetismo, pode se tornar uma realidade industrial em um futuro próximo, Lau et al., 2002.

Os materiais metálicos que apresentam o fenômeno conhecido por efeito memória de forma (EMF) são considerados intrinsecamente como atuadores termomecânicos em virtude da capacidade que apresentam de produzir um deslocamento importante, associado a uma recuperação de deformação “aparentemente plástica”, quando submetidos a uma variação de temperatura (Otsuka e Wayman, 1998). Este deslocamento pode corresponder a uma deformação introduzida, e recuperável por simples aquecimento, de até 8%.

Essa reversibilidade da forma responsável pela produção de um deslocamento, muitas vezes contrário à dilatação térmica dos metais convencionais, pode ser acompanhada de um trabalho mecânico externo caso o material atuador esteja submetido a um carregamento mecânico durante seu aquecimento. Assim, um fio com EMF pode levantar um peso quando aquecido. Alternativamente, se a deformação recuperável por EMF é restringida de alguma

forma quando o material é aquecido, uma força considerável pode ser gerada. Vale ressaltar que qualquer um dos modos de transferência de calor (condução, convecção e radiação) pode ser usado para acionar o elemento à memória de forma.

Há aproximadamente uma década, o comportamento estrutural de compósitos com fios de LMF embebidos vem despertando o interesse da comunidade científica. Informações a respeito do comportamento microestrutural, termomecânico e funcional de fios de LMF têm sido reportadas na literatura, mas pouco se sabe sobre o seu comportamento quando embebidos em matriz de nanocompósito epóxi/argila organofílica.

Apresenta-se na Figura 7, uma proposta de compósito ativo. Resistência e/ou rigidez são características frequentemente desejadas.

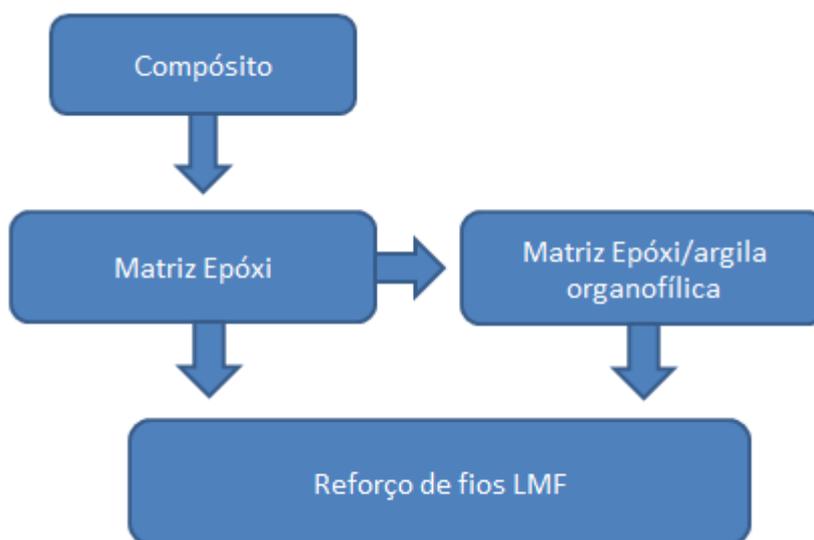


Figura 7. Proposta de para material compósito ativo

A proposta apresentada visa a melhoria das propriedades mecânicas, como rigidez, resistência e tenacidade, muitas vezes explorada através da combinação das propriedades de cada material empregado na obtenção do compósito. Estabilidade térmica para materiais compósitos que receberão fios de liga de memória de forma se torna interessante, uma vez que este material (fios com Ni-Ti) podem acelerar o processo de degradação da matriz polimérica.

Estudos realizados por Leal et al. (2012) sugerem que as características de rigidez (módulo de armazenamento) dos nanocompósitos a base de resina epóxi

podem ser melhoradas adicionando uma fração volumétrica de fios de LMF situada em torno de 3,5%, originando um compósito ativo com a variação de temperatura do ambiente no qual está inserido. Quando 4,54% de fração volumétrica de fios LMF são incorporados a matriz de nanocompósito observou-se um efeito mais reduzido da capacidade de recuperação do módulo de armazenamento quando comparado com o compósito com 3,56%, porém é possível se manter um valor constante e controlado desta propriedade entre 100 °C e 150 °C. Quando pequenas quantidades de fios de LMF foram incorporadas à matriz, ou seja, inferiores a 2,56 % de fração volumétrica, nenhum efeito foi observado, demonstrando que essa quantidade não é suficiente para que a transformação de fase dos fios de LMF atue positivamente na matriz epóxi durante o aquecimento do compósito formado.

Ao adicionar argila em um sistema epoxídico é possível obter um nanocompósito polimérico com estrutura esfoliada e/ou intercalada dependendo das condições empregadas no processo de obtenção deste nanocompósito. Deste modo é possível obter um nanocompósito com estabilidade térmica suficiente para serem usados como matriz em sistemas epóxi ativos com fios de memória de forma. O uso de argila na matriz polimérica tem um efeito significativo sobre a temperatura de transição vítrea final do nanocompósito.

2.3.5.O problema físico de transferência de calor por condução

O processo de transferência de calor ocorre em três modos distintos: condução, convecção e radiação. A Figura 8 representa os três modos de transferência de calor.

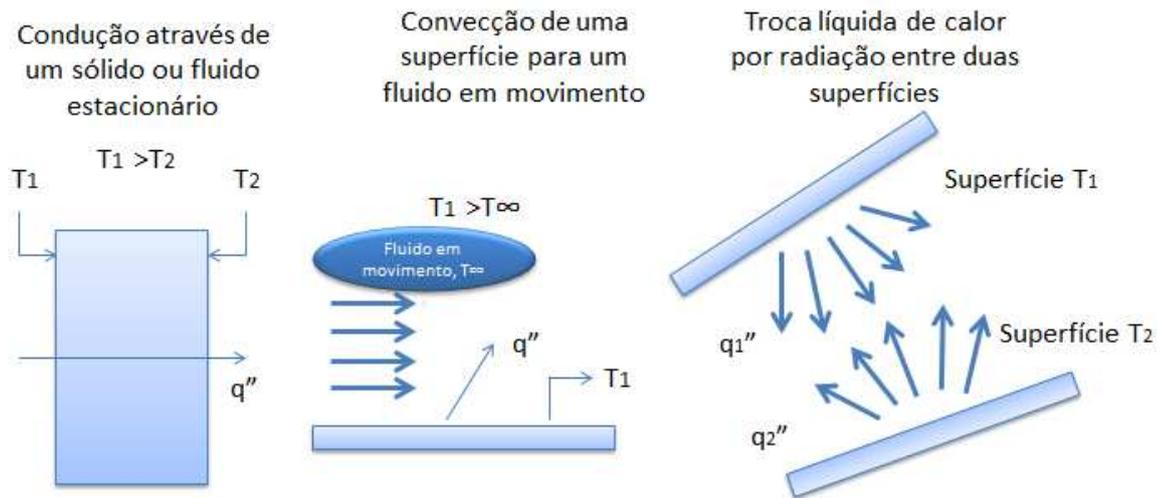


Figura 8. Modos de transferência de calor
Fonte: Adaptado de Incropera et al. (2011).

A transferência de calor que ocorre em um meio através do processo de difusão é caracterizado por condução térmica. O processo de convecção é definido como o transporte de energia afetado pelo movimento de um fluido. O processo de radiação térmica é definido como a energia radiante (eletromagnética) emitida por um meio para outro através da diferença de temperatura.

O problema de condução térmica analisado por Fourier apresenta um coeficiente de proporcionalidade definido com difusividade térmica, que Mustafa et al. (2014) reproduziu em seus estudos. Esta é uma propriedade específica do material que caracteriza uma condução de calor transiente e descreve a velocidade de reação do material à uma mudança de temperatura.

A condução térmica é o fenômeno onde a energia é transportada na forma de calor das regiões de maior temperatura para as regiões de menor temperatura.

Neste sentido, quaisquer mudanças nas condições contorno térmicas do material resultam em um fluxo de entrada ou saída de calor, originando um

equilíbrio térmico. Materiais com alta difusividade térmica alcançam um equilíbrio térmico mais rapidamente que um material com baixa difusividade térmica.

A Lei de Fourier descreve o fenômeno de condução térmica, reconhecendo que o fluxo térmico ou fluxo de calor é uma grandeza vetorial. A Equação (2) representa a taxa de condução térmica.

$$\mathbf{q}'' = -k\nabla T = -k \left(\mathbf{i} \frac{\partial T}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial T}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (2)$$

A Equação 2 descreve o processo de transferência de calor nas três direções do plano (x,y,z) em um meio isotrópico, uma vez que a condutividade térmica mostra-se independente da direção da coordenada.

A condutividade térmica é associada a Lei de Fourier de acordo com a Equação 3.

$$k_x \equiv \frac{q_x''}{\frac{\partial T}{\partial x}} \quad (3)$$

A Equação (3) apresenta a associação da condutividade térmica à condução de calor na direção x. Da mesma forma ocorre nas outras duas direções (y e z). A maioria dos materiais metálicos possuem propriedades térmicas dependentes da temperatura. Isto apresenta resultados não-lineares, governados por equações diferenciais parciais, que descrevem a distribuição de temperatura através do material. No geral, para simplificar estes tipos de problemas, é assumido que estas propriedades apresentam um comportamento linear, por exemplo, propriedades térmicas constantes (Malalasekera et al., 1995; Incropera et al., 2011; Mustafa et al., 2014).

Além das propriedades térmicas influenciarem na condução térmica em um meio, outro fator importante mostra-se objeto de estudos experimentais e numéricos, a resistência térmica de contato.

Segundo Huang et al. (2011) quando um fluxo de calor é conduzido entre duas superfícies adjacentes em contato, a resistência térmica de contato (TCR) surge nesta região.

O transporte de calor em materiais sólidos ocorre através das ondas de vibração do retículo (fônons) e através dos elétrons livres na camada de condução. A condutividade total se dá pela soma dessas duas contribuições.

Nos materiais poliméricos, a exemplo das resinas epóxi, o transporte de calor é realizado pela vibração e rotação das moléculas da cadeia. A condutividade térmica em um material polimérico se dá em função do grau de cristalinidade. Devido à vibração coordenada mais efetiva das cadeias moleculares para o estado cristalino, um polímero com uma estrutura altamente cristalina e ordenada possuirá uma maior condutividade do que o material amorfo equivalente.

Quando comparado com os materiais metálicos, os polímeros apresentam baixa condutividade térmica, assim como alguns materiais cerâmicos. Por possuir uma relação com a temperatura, pressão, morfologia da superfície e direção do fluxo de calor, a resistência térmica de contato é um problema complexo e não-linear (Huang et al., 2011) apresentando dificuldade na obtenção de resultados. Alguns autores solucionaram problemas de resistência térmica de contato (TCR), como por exemplo, Amara et al. (2009) que utilizou uma distribuição aleatório de contato, calculando a TCR com um modelo numérico 3D. Neste trabalho, como consequência da boa aderência entre resina e os fios de Ni-Ti, a resistência térmica de contato é desprezada.

2.3.6. Análise numérica e de malha

O uso de técnicas numéricas para a resolução de problemas complexos de engenharia e de física é hoje uma realidade graças ao desenvolvimento de computadores de alto desempenho e de grande capacidade de armazenamento (Gonçalves, 2011). O engenheiro ou projetista incumbido de resolver um determinado problema tem à sua disposição, fundamentalmente, três elementos de análise (Chung et al., 2002): métodos analíticos, métodos numéricos (experimentação numérica) e experimentação em laboratório.

Os métodos analíticos apresentam limitações, pois só podem ser aplicados com consideráveis simplificações, muitas vezes, comprometendo os resultados. A experimentação em laboratório remete aos parâmetros reais do processo, porém tende a alto custo. No entanto, ambas têm papel importante no que diz respeito à

validação dos métodos numéricos (Luz, 2011). A simulação computacional (método numérico) pode resolver problemas complicados, com contornos definidos em geometrias complexas e gerando resultados em um relativo curto período de tempo, tornando-se mais rápida e econômica em relação aos outros métodos, contudo, é necessário um conhecimento aprofundado sobre o fenômeno físico e ter um modelo matemático adequado para ser aplicado.

Técnicas numéricas tradicionais como os métodos das diferenças finitas, volumes finitos e elementos finitos são rotineiramente usadas para solucionar problemas complexos. Estes métodos são fortemente ligados às propriedades da malha numérica. Portanto, na solução de equações parciais diferenciais (EPDs) por estes métodos para geometrias complexas, a geração da malha demanda tempo, tornando-se a parte mais onerosa do processo de simulação (Kutanaei et al., 2011).

A geração da malha numérica de um domínio computacional é o primeiro passo para solução de problemas que envolvem simulações, onde basicamente, sua construção significa substituir uma região contínua (geometria) pela união de elementos finitos, tais como; triângulos, quadriláteros, hexaédricos, tetraédricos, prismas, etc. Por esta razão, a construção da malha é um pré-requisito essencial para qualquer simulação numérica que envolva um problema de Equações Diferenciais Parciais (George et al., 2008).

A unidade fundamental da malha é denominada célula. Cada célula possui com limites as faces em cujos vértices encontram-se os nós. Em três dimensões as faces são superfícies limitadas por “bordas” e em duas dimensões faces e “bordas” são rigorosamente análogas. A Figura 9 representa os elementos de uma malha bidimensional.

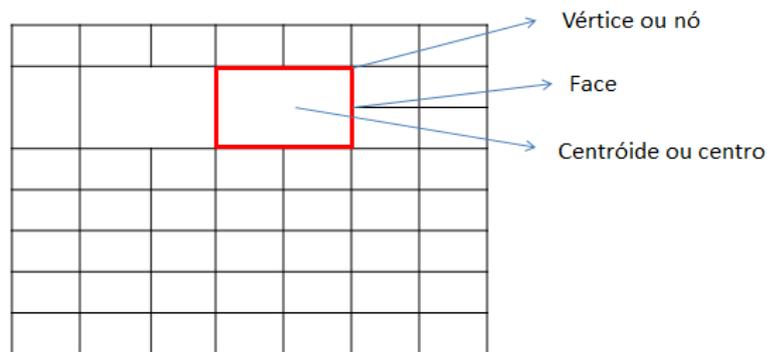


Figura 9. Representação dos elementos de uma malha bidimensional

Fonte: Adaptado de Luz (2011).

A qualidade do elemento de uma malha é dado de acordo com sua forma e tamanho, tendo algumas restrições, segundo Neuman et al. (2012). São elas:

- Ângulos obtusos, próximos à 180° , que podem causar erros de interpolação;
- Ângulos agudos, próximos à 0° ;
- Pequenos elementos, que oferecem uma precisão maior, porém aumenta o custo computacional;

As malhas não estruturadas podem ser compostas por elementos 3D (prismáticos, tetraédricos, hexaédricos ou piramidais) e são caracterizadas por não apresentarem sequência na numeração dos volumes e por apresentarem um número variável de volumes adjacentes. Este tipo de malha é adequada para geometrias mais complexas por ser mais flexível, conseguindo se adaptar mais facilmente à fronteira do domínio de solução. Teoricamente, estas malhas podem ser usadas com qualquer método de discretização, mas adaptam-se melhor para volumes finitos ou elementos finitos. Os elementos ou volumes de controle podem ter qualquer forma e não há restrição ao número de elementos vizinhos ou vértices (Maliska, 2004; Luz, 2011). A Figura 10 representa uma malha não estruturada.

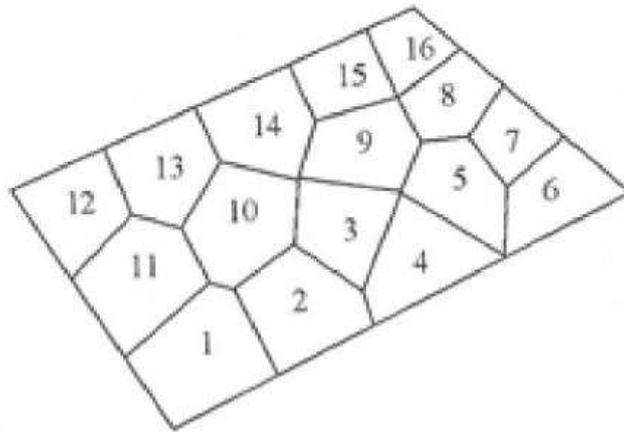


Figura 10. Representação de uma malha não estruturada.

Fonte: Maliska (2004).

As malhas estruturadas são compostas exclusivamente por elementos hexaédricos, que são caracterizados por apresentarem número constante de elementos adjacentes e uma sequência na numeração dos volumes (Maliska, 2004). A Figura 11 representa uma malha estruturada.

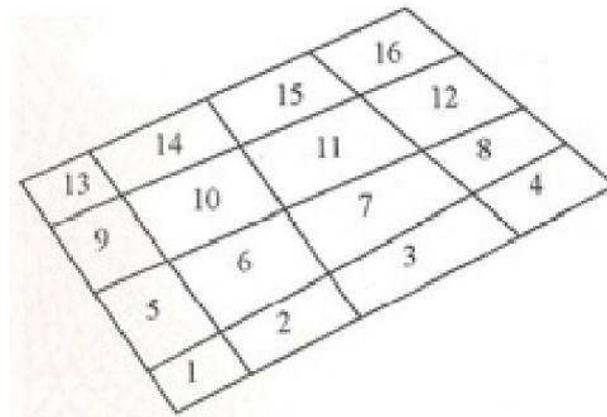


Figura 11. Representação de uma malha estruturada bidimensional

Fonte: Maliska (2004).

A desvantagem destas malhas é que somente podem ser aplicadas a geometrias de média complexidade (Gonçalves, 2011). Outra desvantagem é que a distribuição dos pontos da malha pode ser complicada. Isto ocorre devido à precisão de cálculo, implicando necessariamente em um menor espaçamento em outras regiões do domínio, ocorrendo assim um desperdício de recurso. Esta questão é ainda mais grave em problemas 3D (Maliska, 2004). Com o objetivo de contornar estas limitações, foi desenvolvido o conceito de malhas estruturadas por blocos (Figura 12). Neste tipo de malha, existem dois (ou mais) níveis de

subdivisões do domínio de solução (Wesseling, 1991). Em um nível mais grosseiro, existem blocos lógicos com regiões relativamente largas do domínio e a sua estrutura pode ser irregular ou mesmo sobrepor-se. Em níveis mais refinados (dentro de cada bloco) é criada uma malha estruturada. Neste tipo de malha é necessário um tratamento especial nas interfaces dos blocos.

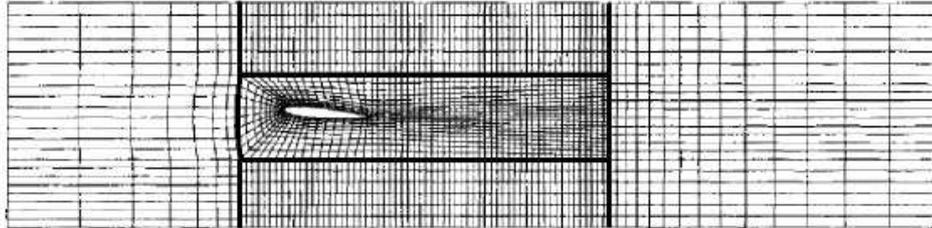


Figura 12. Representação de uma malha estruturada com blocos

Fonte: Luz (2011).

A seguir, serão apresentados resumidamente os dois principais métodos para discretização de problemas de fluidodinâmica computacional de acordo com Luz (2011):

- Método dos Volumes Finitos: Neste, o domínio de solução é dividido em um número finito de volumes de controle (VC) contínuos e a equação de conservação em análise é integrada em cada VC. Isto garante que a discretização resultante expresse os princípios de conservação para um volume de controle finito, assim como a equação diferencial expressa o mesmo para um volume de controle infinitesimal.
- Método dos Elementos Finitos: Similar ao método dos volumes finitos em vários aspectos, o domínio é dividido em um conjunto discreto de elementos, ou elementos finitos, que usualmente são não-estruturados. O que diferencia o MEF do MVF é a multiplicação das equações por uma função peso antes de serem integradas sobre todo o domínio. Na forma mais simples do MEF, a solução é aproximada por uma função linear com os elementos de modo para garantir a continuidade da solução através das fronteiras dos elementos. O principal inconveniente, que é comum a todos os métodos que usam malhas não-estruturadas, é o fato de as matrizes

das equações linearizadas não serem tão bem estruturadas como as das malhas organizadas fazendo com que seja mais difícil encontrar métodos de resolução eficientes.

No CFX, a discretização das equações diferenciais parciais utiliza um métodos baseado no MVF e MEF, em que a discretização ocorre no domínio espacial usando uma malha. A malha é usada na construção dos volumes finitos, que são utilizados para solucionar as equações conservativas de quantidade de massa, momento e energia.

Todas as soluções das variáveis e as propriedades dos fluidos/materiais localizam-se em cada nó (vértices das malha). O volume de controle é construído em torno da malha, através do ponto médio das arestas.

A Figura 13 representa a definição do volume de controle para uma malha bidimensional.

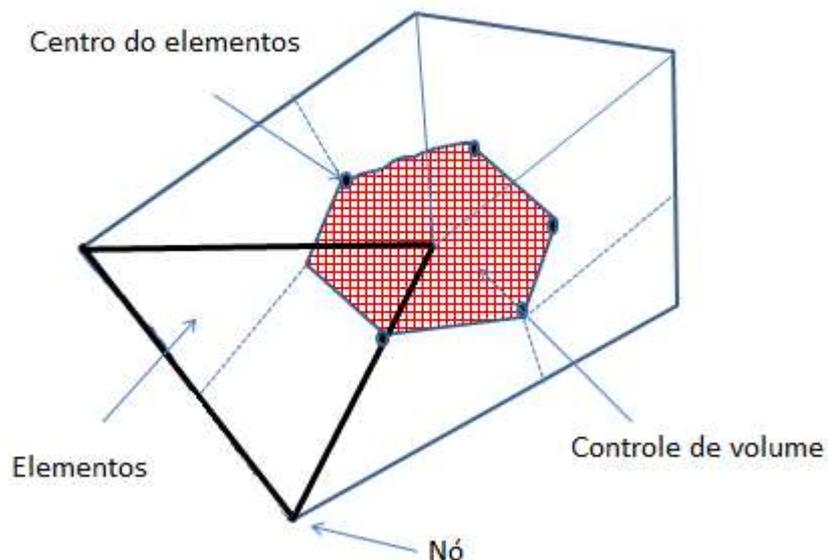


Figura 13. Representação do volume de controle
Fonte: Adaptado de CFX Theory Guide (2006)

Para ilustrar o método dos volumes finitos aplicados nas equações de conservação, a Equação (4) representa a equação geral de conservação expressa em coordenadas cartesianas, onde ϕ representa um termo geral.

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\vec{U}_j\phi)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_{\text{eff}} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x_j} \right) \right) + S_\phi \quad (4)$$

A Equação (4) é integrada em cada volume controle, e os termos que utilizam os operadores divergentes e gradientes transforma-se em integrais de superfície. Assim a Equação (5) representa a Equação (4) na forma integrada.

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho\phi dV + \int_S \rho\vec{U}_j\phi dn_j = \int_S \Gamma_{\text{eff}} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x_j} \right) dn_j + \int_V S_\phi dV \quad (5)$$

onde V e S as integrações em volume e superfície, dn_j é o componente diferencial cartesiano de um vetor normal à superfície. As integrais de volume representam termos fontes ou acumulados e as integrais de superfície a soma dos fluxos.

O próximo passo realizado pelo CFX é discretizar as integrais de volume e superfície. A Figura 14 representa um elemento de malha que é utilizado para discretizar às equações conservativas.

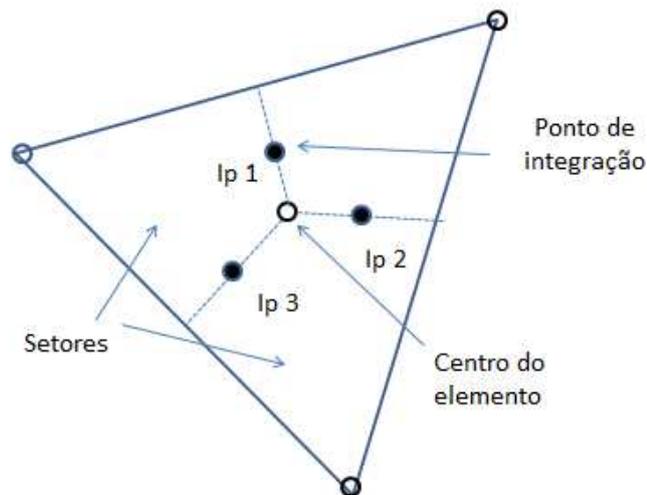


Figura 14. Representação de um elemento de malha bidimensional. Fonte: Adaptado de CFX Theory Guide (2006)

As integrais de volume são discretizadas em cada setor do elemento e acumulada para cada volume de controle. As integrais de superfície são discretizadas em integrais pontuais (ipn) localizados nos centros de todos os segmentos de superfície e distribuídos para os elementos adjacentes.

A Equação (6) representa as integrais de volume e superfície discretizadas.

$$V \left(\frac{\rho\phi - \rho^o\phi^o}{\Delta t} \right) + \sum_{ip} \dot{m}_{ip} \phi_{ip} = \sum_{ip} \left(\Gamma_{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \Delta n_j \right)_{ip} + \bar{S}_{\phi} V \quad (6)$$

onde:

- V é o volume de controle;
- Δt é o passo de tempo;
- Δn_j é o vetor superfície discretizado.

O subscrito ip representa o balanço das integrais pontuais e a acumulação sobre as integrais pontuais dos volumes de controle. A discretização do termo de fluxo mássico através da superfície do volume de controle representado por \dot{m}_{ip} é definido pela Equação (7).

$$\dot{m}_{ip} = \left(\rho \bar{U}_j \Delta n_j \right)_{ip} \quad (7)$$

3. METODOLOGIA

3.1. Parte experimental

3.1.1. Materiais

Para a realização deste trabalho foi selecionada a resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), de nome comercial SQ 2001, fornecida pela Silaex[®] Química Ltda. Esta resina tem uma massa de epóxi correspondente a 182 – 192g eq⁻¹ e foi reticulada com o seguinte agente de cura: amina aromática 4,4'-diamino difenil sulfona (DDS), de nome comercial, Aradur[™] 976, fornecido pela Huntsman.

A argila usada na preparação dos nanocompósitos epoxídicos foi a argila organofílica comercial Cloisite 20A fornecida pelo Laboratório de Nanocompósitos Poliméricos (NanoPol) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Os fios da LMF Ni-Ti foram adquiridas pela empresa *Memory-Metalle* GmbH, no estado bruto de trabalho a frio, com diâmetro de 0,49 mm. Esta LMF é denominada pela empresa de liga H, de composição química 49,8 % de Ni e 50,2 % de Ti (% atômica).

3.1.2. Métodos

3.1.2.1. Preparação dos sistemas epoxídicos

O processo de cura a quente envolveu a resina epóxi DGEBA e o agente de reticulação DDS. A resina DGEBA (40 g) e o endurecedor DDS (44 pcr) (partes por cem de resina) foram mantidos em estufa a 110 °C durante 15 minutos e posteriormente misturados sob agitação mecânica, a baixa rotação (~200 rpm), na temperatura de 90 °C por 30 minutos (Huntsman, 2003). Passado este tempo, a mistura foi vertida nas cavidades do molde metálico concebido para obtenção dos

compósitos ativos. As amostras foram curadas a 160 °C por um período de 5 horas. Posteriormente, estas amostras foram submetidas a um tratamento de pós-cura a 200 °C por 2 horas para que a conversão máxima dos sistemas epoxídicos fosse atingida. O sistema epoxídico foi codificados como EPX_DDSpC.

As quantidades de resina epóxi e de agente de cura empregadas neste estudo foram baseadas nas informações fornecidas pelos fabricantes. As condições de cura e de pós-cura, bem como as condições de mistura foram baseadas em estudos reportados na literatura (Amin et al., 1999; Su et al., 2002; Miyagawa et al., 2004; Liu et al., 2005; Pervin et al.,2005; Pluart et al.,2005; Samandari et al.,2007; Wang et al., 2007; Gupta et al.,2007; Boo et al.,2007; Abacha et al., 2007; Ngo et al., 2009).

3.1.2.2. Preparação dos nanocompósitos

Para preparação dos nanocompósitos com o endurecedor DDS, inicialmente 40 g de resina DGEBA, 44 pcr do endurecedor DDS e 1 pcr de argila foram previamente aquecidos em estufa a 110 °C por 20 minutos. Em seguida a argila foi adicionada a resina epóxi DGEBA e agitada mecanicamente a baixa rotação (~200 rpm) a 90 °C por 1 hora. Após este período o endurecedor foi adicionado e misturado durante 15 minutos a temperatura ambiente, em seguida vertido no molde metálico e curado em estufa seguindo uma rampa de temperatura a 80 °C por 2 horas e 150 °C por 4 horas. O tratamento de pós-cura foi conduzido a 180 °C por 2 horas (Wang et al., 2007; Gupta et al., 2007; Boo et al., 2007; Abacha et al., 2007; Ngo et al., 2009).

3.1.2.3. Preparação dos compósitos ativos

Inicialmente os fios de Ni-Ti (LMF) tratados termicamente foram simplesmente alinhados em um molde metálico com cavidades retangulares de 200,0x24,0x6,3mm³. Esses fios foram recozidos por 20 minutos a 450 °C em forno elétrico, seguido de resfriamento em água. Este tratamento térmico libera a

transformação martensítica reversível responsável pelo aparecimento do fenômeno de memória de forma nos fios Ni-Ti, pois há uma estabilização da martensita devido ao encruamento oriundo do trabalho a frio. Esse molde foi confeccionado especialmente para preparação dos compósitos ativos. Posteriormente, o sistema epóxi/argila organofílica estável o suficiente para atuar como matriz em compósitos ativos foi vertido no molde contendo os fios de LMF Ni-Ti mecanicamente alinhados

3.2. Caracterização

3.2.1. Caracterização dos sistemas epoxídicos e fios LMF

Os nanocompósitos epóxi/argila organofílica foram caracterizados por DRX. A transformação de fase dos fios de Ni-Ti foi determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A superfície das amostras foram caracterizadas por termografia de infravermelho. Os equipamentos utilizados e as condições de operação adotadas estão descritas abaixo.

3.2.1.1. Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000 a 40 kV e 30 mA e com um comprimento de onda $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. As amostras foram examinadas em um intervalo 2θ entre 2,0 e 12,0 graus a uma taxa de $1^\circ/\text{min}$. Padrões de difração de raios X foram obtidos para determinar o espaçamento interplanar basal (d_{001}) da argila organofílica Cloisite 20A não incorporada e incorporada a matriz polimérica (resina epóxi) por meio da lei de Bragg. O espaçamento basal d_{001} da argila foi calculado com base na Equação 8 (Utracki, 2004).

$$d_{001} = 8,8264273/2\theta \quad (8)$$

onde: d_{001} é a reflexão basal do plano (001) do argilomineral na argila em nm;
 θ é o ângulo do pico referente à reflexão basal (001) da montmorilonita (em graus).

3.2.1.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos fios LMF e matriz polimérica

As propriedades térmicas dos fios da LMF Ni-Ti foram medidas em um equipamento DSC, modelo Q20, da TA *Instruments*, apresentado na Figura 15. A análise foi conduzida sob fluxo de nitrogênio (50 ml/min), com uma taxa de aquecimento e resfriamento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 0 a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nesta análise as curvas de transformação da LMF Ni-Ti são obtidas para determinação das temperaturas críticas de transformação de cada fase obtida durante um ciclo térmico completo. Através da curva DSC é possível determinar as seguintes temperaturas críticas:

M_s - Temperatura de início da transformação direta (austenita - martensita);

M_f - Temperatura de término da transformação direta (austenita - martensita);

A_s - Temperatura de início da transformação reversa (martensita - austenita);

A_f - Temperatura de término da transformação reversa (martensita - austenita);

É comum no estudo de LMF do sistema Ni-Ti a presença de uma fase intermediária denominada fase romboédrica (fase R), dependendo da composição química, que surge durante o resfriamento (Otsuka e Wayman, 1998). Portanto, é possível observar mais duas temperaturas críticas:

R_s - Temperatura de início da transformação romboédrica;

R_f - Temperatura de término da transformação romboédrica.

Uma curva de transformação de fase típica de uma LMF pode ser visualizada na Figura 16.



Figura 15. Equipamento DSC para determinação da temperatura de transformação de fase dos fios de LMF

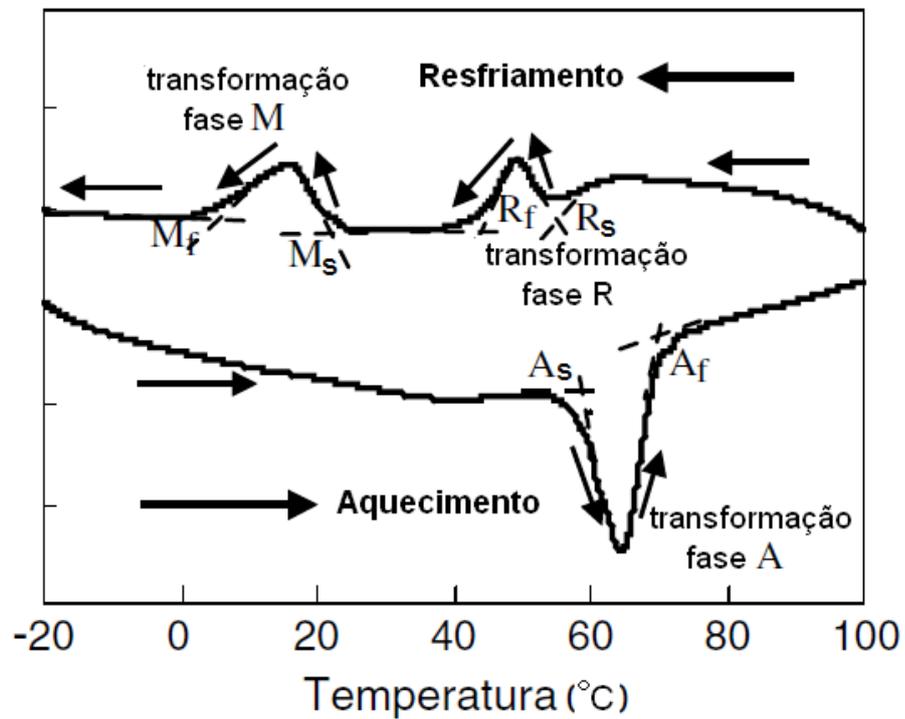


Figura 16. Curvas de DSC obtidas para uma Liga Ni-Ti
Fonte: Ni et al.(2007).

Para a matriz polimérica a análise foi conduzida pelo mesmo equipamento, e tem por finalidades identificar os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras estudadas. As amostras com massa aproximadamente de 5 mg, foram ensaiados em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.2.1.3. Termografia de infravermelho

Para análise da superfície das amostras utilizou-se uma câmera termográfica FLIR GF304, com precisão de $\pm 0,1$ °C e intervalo de espectro infravermelho de 8,0 e 8.6 μm . As imagens foram analisadas no próprio software da câmera (FLIR Quick Report).

4. MODELAGEM COMPUTACIONAL

A fluidodinâmica computacional (CFD) analisa problemas envolvendo escoamentos de fluido, reações químicas e fenômenos associados à transferência de calor, baseados na simulação computacional. Para isto, a fluidodinâmica computacional caracteriza-se por utilizar métodos numéricos aplicados as equações conservativas (massa, momento e energia) visando descrever um fenômeno físico complexo, onde a utilização de métodos experimentais não é viável (Versteeg e Malalasekera, 1995). As vantagens da aplicação do CFD no estudo de fenômenos físicos podem ser citados (Versteeg e Malalasekera, 1995):

- Redução de custos, uma vez que determinados estudos experimentais tornam-se inviáveis; a simulação numérica torna-se a melhor opção;
- Capacidade de estudar sistemas onde o controle das variáveis é difícil ou até impossível, como por exemplo, o estudo de escoamentos multifásicos;
- Capacidade de estudar sistemas que se encontra em condições extremas ou fora do normal;
- Elevado nível de detalhes na análise de resultados.

Para avaliar problemas através da fluidodinâmica computacional as seguintes etapas devem ser seguidas:

- 1- Definição do problema;
- 2- Geração da geometria e da malha (ANSYS ICEM CFD[®]);
- 3- Modelagem física e matemática (ANSYS CFX[®]);
- 4- Solução numérica (ANSYS CFX[®]);
- 5- Análise dos resultados (ANSYS CFX[®]);

Os métodos numéricos são bastante utilizados na modelagem matemática da transferência de calor durante o aquecimento. A vantagem da utilização dos métodos numéricos em relação às equações simples é a possibilidade de

considerar fatores como: mudança de fase, que ocorre numa faixa de temperatura; propriedades termofísicas variáveis e também a heterogeneidade do produto. Desde que sejam bem formulados e implementados corretamente, os métodos numéricos apresentam resultados versáteis e confiáveis.

4.1. O problema físico

O problema aqui considerado trata do comportamento térmico de um compósito polimérico reforçado com argila (nanocompósito epóxi argila organofílica) e fios Ni-Ti com EMF.

O aquecimento dos fios embebidos no interior da matriz é consequência do efeito Joule, produzido pela passagem de uma corrente elétrica pelos fios Ni-Ti, resultando na transferência de calor por condução para a matriz.

Além do fenômeno de condução térmica, ocorre um resfriamento na superfície do compósito, uma vez que o mesmo está em contato com o ar.

A Figura 17 apresenta as amostras utilizadas na análise experimental, composta pela matriz polimérica a base de resina epóxi e argila organofílica embebido em fios de Ni-Ti.

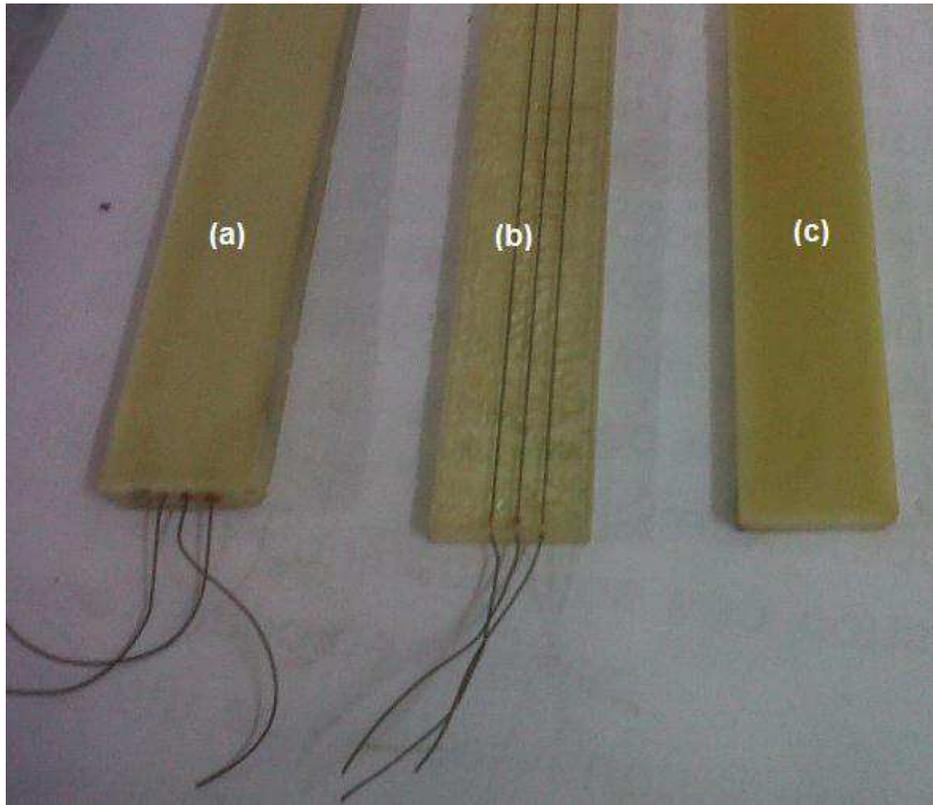


Figura 17. Amostras utilizadas na análise experimental. (a) matriz nanocompósito e fios de LMF; (b) matriz epóxi e fios de LMF; (c) matriz nanocompósito.

A modelagem de ligas com memória de forma é um tópico de bastante interesse, desde a descoberta do efeito de memória de forma. Existem vários modelos, muito embora relacionado ao comportamento da liga quando estimulada.

A amostra encontra-se em estado estacionário à temperatura ambiente, 24°C. Como a velocidade de escoamento do ar em ambientes fechados é praticamente nulo, considerou-se que o ar encontra-se também em estado estacionário, de tal forma que a transferência de calor na superfície do compósito ocorre por convecção natural.

A geometria reproduzida no Laboratório Computacional de Térmica e Fluida da UFCG, no pacote computacional ICEM-CFD teve suas dimensões baseadas na amostra analisada experimentalmente buscando as dimensões mais próximas. A Figura 18 representa a geometria cotada (mm), com atenção especial dada à localização dos termopares.

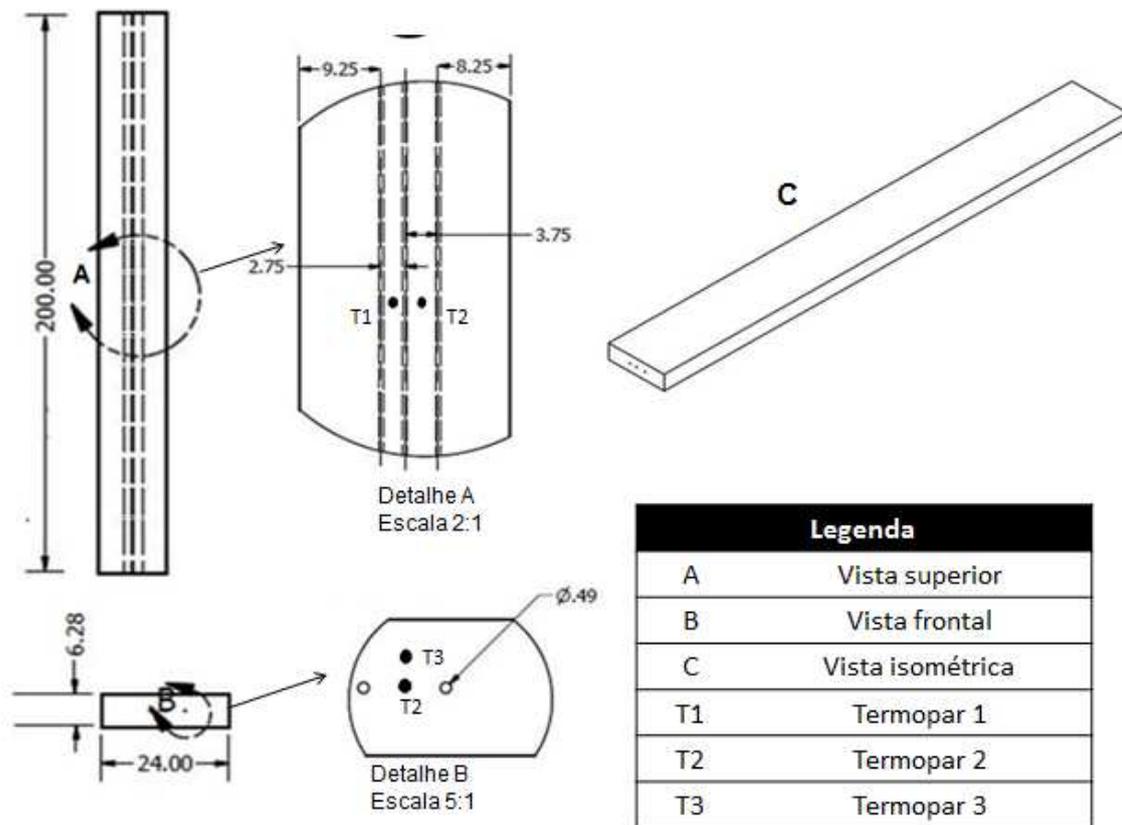


Figura 18. Representação geométrica do compósito com dimensões em milímetros.

É sabido que os esforços internos introduzidos pelo fio LMF em uma matriz polimérica quando aquecido, são influenciados diretamente pela fração volumétrica de fios. Os resultados apresentados por Lau et al. (2002), mostram que o comportamento mecânico da matriz pode ser alterado quando uma fração volumétrica acima de 3,5 % de fios de LMF é incorporada na matriz epóxi.

Conforme descrito por Ni et al. (2007), a adição de fios com EMF em compósitos apresenta boa resposta a partir de valores acima de 3,5% na sua fração volumétrica, sendo suficiente para provocar alterações em propriedades importantes como na rigidez, no amortecimento e frequência natural da estrutura, ou seja, existe uma fração volumétrica mínima de fios LMF (próxima de 3,5 % para matriz polimérica) para que seja possível a obtenção de um compósito ativo.

Muitas pesquisas mostram que quanto mais elevada a fração volumétrica de LMF em materiais compósitos maior é o nível da atuação, devido a mais elevada força da recuperação dos fios.

A fração volumétrica pode ser determinada através da seguinte forma:

De posse das dimensões das amostras: 200,00 x 24,00 x 6,28 mm³ calcula-se o volume da matriz sem fios ($V_{Epóxi}$) o qual corresponde a 30144 mm³ através da regra das misturas.

O volume dos fios pode ser calculado através do comprimento útil dentro da amostra que é de 200 mm e do seu diâmetro que é de 0,49 mm e o número de fios da amostra. Com isso se pode calcular o volume de fios Ni-Ti (V_{Ni-Ti}) correspondente para uma amostra contendo 3 fios e para uma amostra de 5 fios.

Através dos volumes dos sistemas epoxídicos sem fios e com fio Ni-Ti, torna-se possível estabelecer uma relação entre a fração volumétrica do nanocompósito e dos fios Ni-Ti empregados. Essa relação é dada como segue:

$$V_{\%NiTi} = \frac{V_{NiTi} \times 100\%}{V_{Epóxi} + nV_{NiTi}} \quad (9)$$

onde : $V_{\%NiTi}$ é a fração volumétrica de fios Ni-Ti e n é o número de fios.

Logo para n fios a fração volumétrica para o nanocompósito será dado por:

$$V_{\%NiTi} = n \times V_{\%NiTi} \quad (10)$$

$$V_{\%Epóxi} = (100 - (n \times V_{\%NiTi}))\% \quad (11)$$

onde $V_{\%Epóxi}$ é a fração volumétrica do sistema epoxídico.

Para amostras com as dimensões estudadas a fração volumétrica é de 0,38% para uma amostra contendo 3 fios e de 0,63% para uma amostra contendo 5 fios.

Conforme discutido anteriormente, e dados reportados na literatura, com a quantidade de fios sugerida no estudo, não se consegue produzir compósitos com potencial de ativação, visto que a fração volumétrica dos fios embebidos na amostra é relativamente pequena.

Ainda que a quantidade de fios seja insuficiente, o aquecimento resistivo dos fios transferido por condução a matriz pode influenciar na temperatura de

transição vítrea (T_g) do material, uma vez que, a escolha de uma dada aplicação para resinas epóxi é frequentemente baseada nesta propriedade térmica do material.

Uma das dificuldades encontradas em se obter materiais compósitos a base de resina epóxi e fios de Ni-Ti embebidos, refere-se ao fato do aquecimento resistivo desses fios originarem temperaturas próximas aquela de transição vítrea da resina epóxi, causando uma expressiva redução do módulo de elasticidade do compósito ativo.

Os valores de T_g para os sistemas estudados estão próximos de 182°C para os sistemas epoxídicos sem a presença da argila organofílica e 190°C para os sistemas contendo 1% de argila. Estes parâmetros foram extensivamente estudados por Leal et al., 2011, quando da obtenção de uma matriz epoxídica (DGEBA/DDS) com argilas organofílicas, cuja finalidade é sua aplicação com ligas com memória de forma, em seus estudos os valores de T_g estão próximos a 210°C e 220°C, para os sistemas epoxídicos sem a presença da argila organofílica e para os sistemas contendo 1% de argila organofílica, desenvolvida pelo grupo Nanopol da UFCG.

4.2. Procedimento experimental

Para a obtenção dos dados de temperatura em função do tempo no interior da matriz, foi utilizado o arranjo experimental representado na Figura 19.

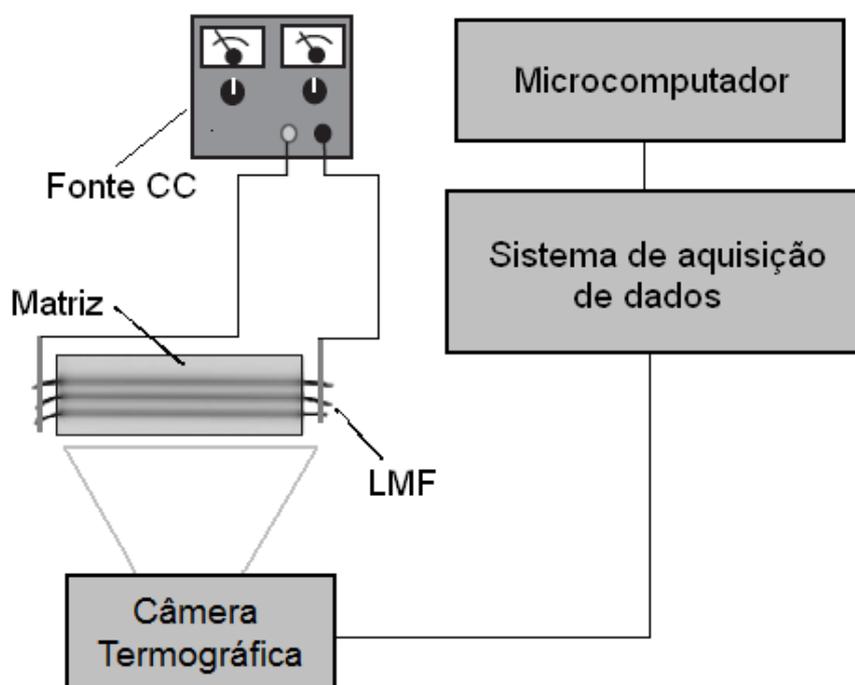


Figura 19. Arranjo experimental para medir a distribuição de temperatura do compósito.

Para caracterização térmica do compósito ativo os fios de Ni-Ti com memória de forma foram conectados à fonte de alimentação e ao sistema de aquisição de dados, onde se fez variar a temperatura entre 30°C e 110°C, suficiente para promover a transformação de fase dos fios Ni-Ti, embebidos na matriz.

Para as medidas de resistência elétrica, fez-se passar uma corrente elétrica de 2,0 A nos eletrodos instalados nos fios embebidos na amostra e mediu-se a variação de tensão elétrica durante o ciclo térmico de aquecimento e resfriamento. Um microtermopar tipo K foi instalado na resina entre os fios de Ni-Ti para a medição da temperatura com o mesmo sistema de aquisição de dados.

A fonte de alimentação CC é da marca Agilent, modelo E3633A. O sistema de aquisição de dados também é da marca Agilent, modelo 34970A. Esse sistema de aquisição permite fazer a medição da resistência elétrica da amostra obtendo assim a medição deste parâmetro em função da temperatura.

A temperatura ambiente registrada no momento em que se começou o ensaio foi de 23,4°C e com uma umidade relativa de 51%.

Neste trabalho, foi realizado inicialmente um estudo do desempenho térmico em amostras de compósitos epoxídicos e ligas de Ni-Ti embebidas e aquecidas artificialmente por corrente elétrica. A termografia infravermelha foi utilizada para avaliar a influência do aquecimento dos fios de Ni-Ti, na amostra.

4.3. Geometria e malha

A simulação numérica consiste na utilização de técnicas numéricas na solução de equações diferenciais que não possuem solução analítica ou possuem soluções com alto nível de complexidade. Os métodos numéricos são responsáveis pela discretização da equação diferencial, que nada mais é que transformá-las em sistemas de equações lineares, obtendo a solução através da álgebra.

Para a análise numérica do processo de transferência de calor no interior da matriz, é necessário que o domínio de estudo seja transformado em um conjunto de elementos, esse número de elementos pode ser chamado malha numérica.

Definida a geometria, a etapa seguinte no processo de simulação numérica é a geração na malha na geometria a ser estudada. No estudo, optou-se por trabalhar com uma malha hexaédrica, uma vez que, este tipo de malha proporciona um controle maior sobre a quantidade de elementos e os locais críticos da malha, onde é necessário um refino para que o fenômeno possa ser visualizado.

Neste estudo, é considerado o ponto crítico da malha a região próxima aos fios, pois é onde ocorre o fluxo de calor do fio para a matriz. A malha gerada no ICFM-CFD possui uma quantidade relativamente baixa de elementos, 229004, devido a simplicidade da geometria. A Figura 20 representa a vista frontal da malha gerada com detalhe para a região do orifício onde se localiza o fio de Ni-Ti.

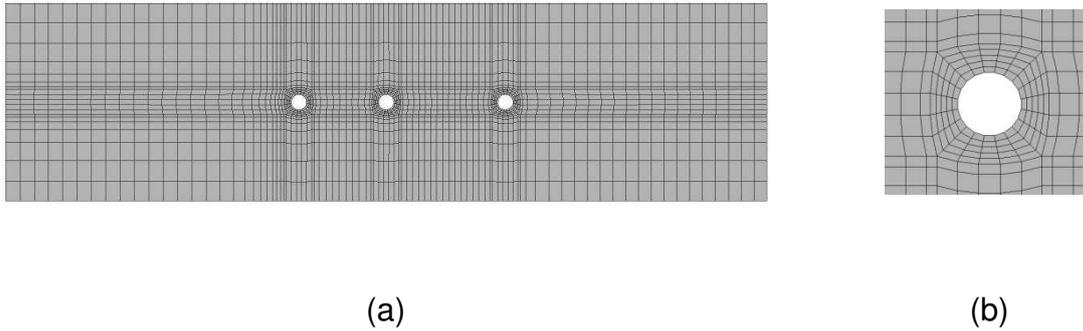


Figura 20. Representação da malha hexaédrica gerada no ICFM-CFD (a) vista frontal e (b) detalhe da região onde se localiza o fio.

É sabido que os esforços internos introduzidos pelo fio LMF em uma matriz polimérica quando aquecido, são influenciados diretamente pela fração volumétrica de fios.

Neste sentido uma maior quantidade de fios foi inserida na matriz nanocompósitos e o seu comportamento no aquecimento foi avaliado.

A Figura 20 apresenta a malha numérica utilizada na solução do problema de aquecimento em uma amostra com 5 fios de Ni-Ti.

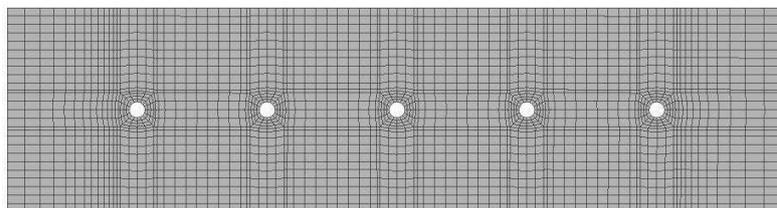


Figura 21. Representação da malha numérica desenvolvida para uma amostra com 5 fios de Ni-Ti.

A Figura 20 apresenta a localização dos pontos que serão utilizados para verificar o comportamento pontual da temperatura.

Foi definida a região central próxima, e uma posição ligeiramente superior.

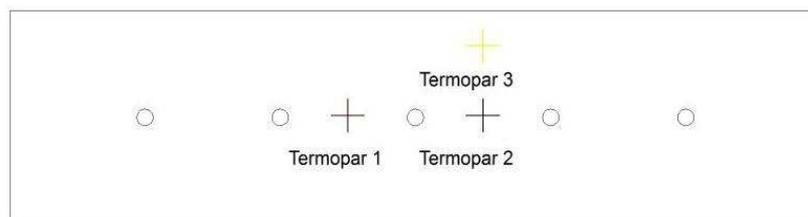


Figura 22. Representação pontual dos termopares.

4.4. Modelo matemático

A simulação numérica é baseada em algumas técnicas voltada para a resolução de equações diferenciais, que apresentam soluções analíticas bastante complexas ou até mesmo aquelas que não possuem soluções.

Princípios e leis que regem o comportamento físico são proposições ou relações envolvendo taxa, segundo o qual um fenômeno ocorre, expressas em linguagem matemática. As relações são equações, já as taxas são derivadas. Equações contendo derivadas são equações diferenciais, portanto para compreender e investigar problemas envolvendo movimento de fluido, fluxo de corrente elétrica, dissipação de calor em objetos sólidos, é necessário conhecimento em equações diferenciais. A utilização dessas técnicas facilita no desenvolvimento e execução do programa.

O fenômeno de condução de calor que ocorre no compósito, assim como o fenômeno de convecção natural na superfície do mesmo, influenciará no modelo matemático a ser utilizado. A condução de calor é modelada pela equação de difusão de calor baseado na Lei de Fourier em um volume de controle infinitesimal em conjunto com a 1ª Lei da Termodinâmica (Akbarzadeh et al.,2014).

O modelo matemático utilizado a seguir é uma junção dos dois fenômenos difusão-convecção tridimensional transiente de calor descreve o fenômeno em um compósito híbrido com memória de forma é dado pela Equação (12).

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{U} h) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \tau : \nabla \vec{U} + S_E \quad (12)$$

onde,

- ρ é a massa específica;
- h é a entalpia;
- λ é a condutividade térmica;
- S_E representa o termo fonte;
- τ é a tensão viscosa no domínio;
- \vec{U} é o vetor de velocidade.

Sabendo que o domínio de estudo trata-se de um sólido estacionário, os termos referentes à tensão viscosa e ao campo de velocidade são desprezados, resultando na Equação (13).

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + S_E \quad (13)$$

No estudo realizado, foram admitidas as seguintes hipóteses para simplificação da resolução da equação de difusão térmica:

- Propriedades térmicas e elétricas dos materiais constantes;
- Efeito de dilatação térmica da liga desprezível;
- Coeficiente de convecção constante sobre toda a superfície do compósito;
- Resistência térmica de contato liga Ni-Ti – Resina desprezível.

Desde que a entalpia pode ser dada pela Equação (14),

$$h = C_p T \quad (14)$$

em que C_p é o calor específico do material e T é a temperatura.

Substituindo a Equação (15) na Equação (13), rearranjando os termos na equação, obtêm-se a Equação (15), que é a equação de difusão do calor no sólido, simplificada para o domínio de estudo e considerando propriedades termofísicas constantes.

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\nabla T) + \frac{1}{\lambda} S_E \quad (15)$$

onde, α é a difusividade térmica do material, definido pela Equação (6).

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (16)$$

onde λ é a condutividade térmica, ρ é a massa específica e C_p é o calor específico do material.

O aquecimento de fios com LMF usados como atuadores podem ser realizados por meio de aquecimento resistivo de corrente elétrica.

Devido a complexidade de se estudar o comportamento das LMF, (superelasticidade, o efeito memória de forma, etc), quando de uma análise de elementos finitos, é necessário prever a resposta de uma estrutura com fios de LMF levando em consideração uma série de suposições, tentando reproduzir o comportamento de uma LMF. Neste trabalho, foram consideradas as propriedades térmicas e elétricas dos fios de Ni-Ti constante. Talebi et al.,2014, usaram um modelo convectivo de primeira ordem em fios finos de LMF para representar o calor latente e a histerese de fios quando aquecidos por corrente elétrica, neste caso, um modelo simplificado foi proposto para prever a temperatura do fio de LMF a fim de calcular o tempo de resposta da liga quando do aquecimento.

À medida que o fio é exposto ao ar circundante, ou no caso do estudo em questão, ao contato com a matriz polimérica, o tempo de ciclo é essencialmente dependente das características de transferência de calor do fio de Ni-Ti. Na maioria das estruturas atuadoras, quando embebidas com fios de LMF com EMF, a temperatura desempenha um papel significativo no controle da forma ou deflexão. Este parâmetro pode mudar por aquecimento resistivo ou ser influenciada pelo meio circundante.

Talebi et al.,2014, realizaram estudos onde consideraram a corrente elétrica como uma entrada de controle mensurável. Assim, a temperatura dos fios está sujeitos ao aquecimento do fio e calor resistivos de convecção entre os fios Ni-Ti e o ar circundante. Shu et al.,1997, observaram que, para os fios longos e finos, a distribuição de temperatura uniforme ao longo do comprimento dos fios e na seção transversal, exceto nas duas extremidades. Já, Mirzaeifar et al., 2011 demonstraram que a distribuição de temperatura na seção transversal dos fios LMF é afetada pela taxa de carregamento, condições ambientais, e tamanho da amostra. Neste estudo, o fio de Ni-Ti são longos e a taxa de carregamento é muito pequena, uma vez que a fração volumétrica esta abaixo de 3,5 %, e conforme estudos realizados por Ni et al. (2007), tendenciado a não provocar

alterações em propriedades importantes como na rigidez, no amortecimento e frequência natural da estrutura, ou seja, existe uma fração volumétrica mínima de fios LMF para que seja possível a obtenção de um compósito ativo. Desta forma estes efeitos são ignorados neste estudo.

4.4.1. Condições iniciais e de contorno

No software ANSYS CFX, precisa-se definir e estabelecer as condições iniciais e de contorno do sólido em estudo, para que os resultados obtidos sejam analisados, conforme os fenômenos ocorridos. O principal objetivo da simulação foi analisar o aquecimento e o resfriamento da estrutura devido a passagem da corrente nos fios Ni-Ti contidos no compósito. Desta forma, as condições iniciais e de contorno foram estabelecidas em função da temperatura.

O *CFX-Pre*, diferentemente como é tratado na literatura, trabalha com a adição do termo fonte de duas maneiras, a primeira delas inclui a geração de energia apenas em Watt [W] através da opção *Total Source*, ou *Source*, onde o termo fonte é inserido na equação da energia em $[W/m^3]$. Quando se assume o *Total Source*, o *CFX-Solver*, assume uma densidade uniforme para o subdomínio e obtém o seu volume.

Outro método de abordagem do problema é utilizar o termo fonte em W/m^2 , ou seja, utilizar o termo fonte como sendo um fluxo de calor por unidade de área na interface resina epóxi – fio Ni-Ti. Neste caso, admite-se um fluxo de calor uniforme na superfície do fio, e que a temperatura do fio na interface é uniforme, sendo assim, a energia gerada pela corrente elétrica é a mesma energia absorvida pela matriz por condução de calor.

No primeiro caso, para inserir o termo de geração de energia nos fios, é necessário a geração de um subdomínio. No ICEM CFD este subdomínio deve ser especificado na geração da malha.

No segundo caso, quando se trabalha com o termo fonte como fluxo de calor, este é abordado como uma condição de contorno, não sendo necessário a geração de um subdomínio.

Neste trabalho, optou-se por abordar o problema do termo fonte como uma condição de contorno, logo, a Equação () é reduzida à Equação (167).

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T \quad (16)$$

As condições iniciais e de contorno foram estabelecidas em função da temperatura em que se encontrava o compósito no instante em que foi realizado o estudo experimental. A Figura 23 apresenta as condições de contorno impostas à geometria.

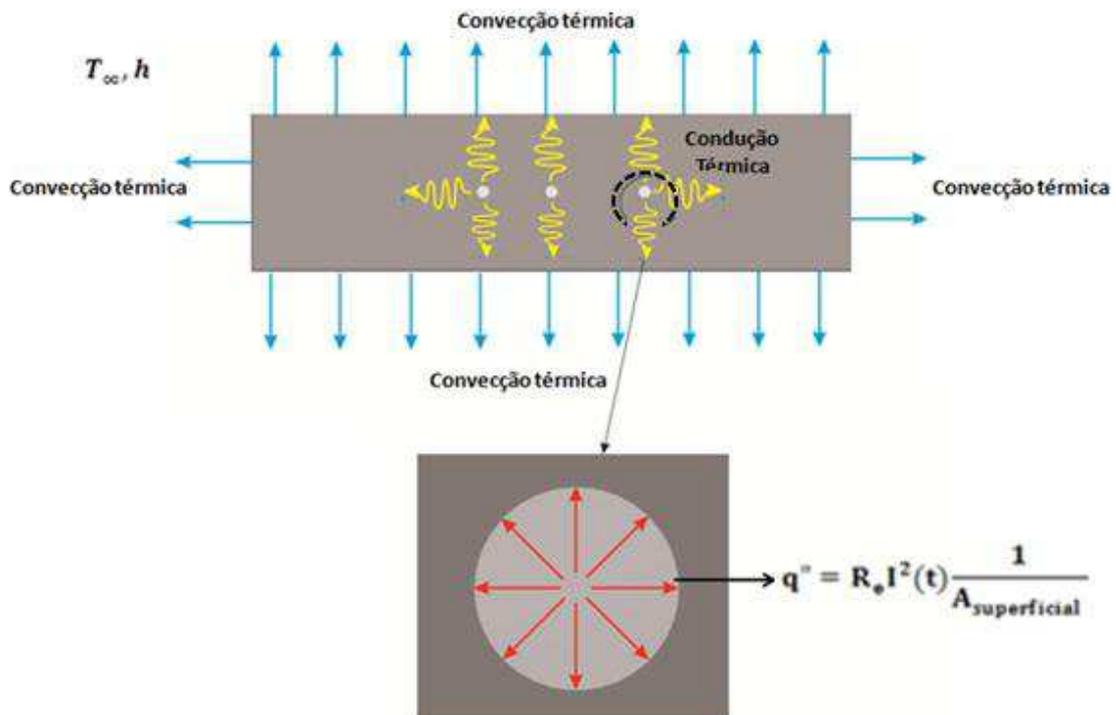


Figura 23. Representação geométrica da estrutura apresentando as condições de contorno impostas ao problema – vista frontal e detalhe da interface fio-resina.

Em termos quantitativos pode-se citar:

a) Condição inicial

$$T(t=0) = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

b) Condições de contorno

Paredes laterais, superior, inferior e frontal

$$T_{\infty} = 28 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ e } h=4,53\text{W/m}^2\text{K}$$

c) Condição na interface fio-matriz

Outra condição de contorno existente para o problema físico, denominada condição na interface fio-matriz, é devido a geração de energia térmica nos fios de Ni-Ti, quando pelo mesmo passa uma corrente elétrica (a energia elétrica é convertida em energia térmica, efeito Joule) definida como sendo o produto da corrente I e da resistência elétrica R_e , representada pela equação abaixo:

$$\dot{E}_g = I^2 R_e \quad (17)$$

De tal forma que o calor fornecido a matriz será dado por:

$$q'' = R_e I^2(t) \frac{1}{A_{\text{superficial}}} \quad (18)$$

em que a $A_{\text{superficial}}$ é definida por:

$$A_{\text{superficial}} = \pi dl \quad (19)$$

onde, d é o diâmetro e l é o comprimento do fio.

Avaliando o sólido em estudo e analisando os fenômenos que acontecem, definem-se na Tabela 2, os termos quantitativos para cada condição.

Tabela 2. Valores quantitativos das condições iniciais e de contorno.

	Valores Quantitativos	Localidade
Condição Inicial	$T(t=0) = 28^{\circ}\text{C}$	Meio interno
Condição de Contorno	$T_{\infty} = 28^{\circ}\text{C}; h = 4,53$ $\text{W/m}^2\text{K}$	Paredes laterais, frontais, superior e inferior
Condição na interface do fio-matriz	$\dot{E}_g = I^2 R_e;$ $q'' = R_e I^2(t) \frac{1}{A_{\text{superf.}}};$ $A_{\text{superf.}} = \pi dL$	Orifício onde se localiza o fio

Na simulação numérica, o aquecimento do compósito ocorre através da aplicação de uma corrente elétrica, que apresenta o comportamento em função do tempo ilustrado na Figura 24.

Ao produzir a malha, definiu-se que os fios Ni-Ti estão posicionados em série. Portanto, ao se considerar os fios como sendo resistores em série, tem-se então um circuito resistivo. Sabendo-se que a corrente que passa pelos resistores é de mesma intensidade, pode-se concluir que a potência dissipada por cada fio será a mesma.

Na Figura 24, pode-se verificar que a corrente permanece constante (período de aquecimento) e logo após sofre um decaimento, tornando-se nula até atingir o tempo de processo (período de resfriamento).

A corrente elétrica em amperes possui este comportamento degrau devido as equações utilizadas na simulação numérica. Ela é definida por duas funções, para cada instante de tempo, equação 22.

$$I(t) = \begin{cases} I_0; & \text{se } 0 \leq t \leq 194\text{s} \\ 0; & \text{se } 194 < t \leq 382\text{s} \end{cases} \quad (20)$$

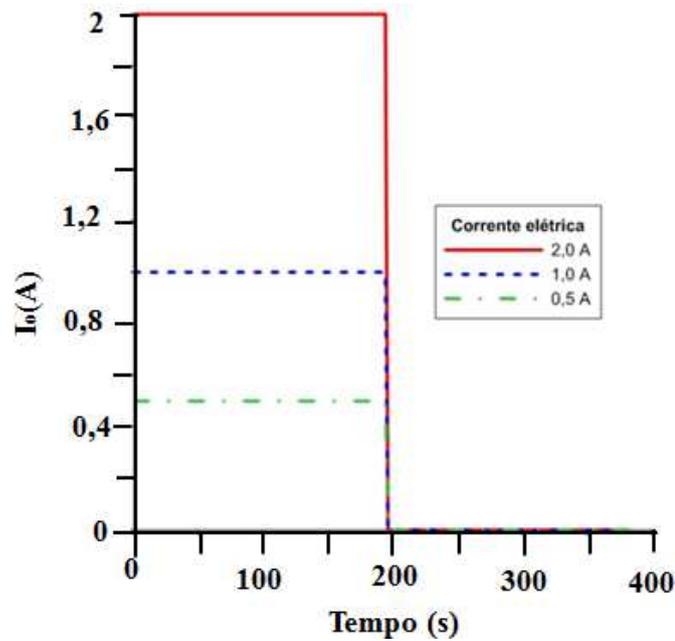


Figura 24. Corrente elétrica aplicada nos fios de memória de forma em função do tempo. Fonte: Software Ansys CFX.

No gráfico ilustrado na Figura 24, a corrente (I_0) variou entre 2,0 A, 1,0A e 0,5A. Fez-se necessário essa variação, para melhor analisar os resultados e verificar a influência da corrente em função da temperatura.

Em relação ao coeficiente de convecção (h), o mesmo foi estimado a partir da Equação (21), a seguir:

$$h = \frac{\overline{Nu}_L \lambda}{L} \quad (21)$$

onde, o número de Nusselt é dado por: $\overline{Nu}_L = 0,68 + \frac{0,670 Ra_L^{\frac{1}{4}}}{\left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr}\right)^{\frac{9}{16}}\right]^{\frac{4}{9}}}$, sendo definida

para um escoamento laminar, onde o número de Prandtl é obtido de acordo com o fluido (ar), com base na Tabela A-4 contida no Incropera (2007) e o número de Rayleigh (Ra_L) é dado por: $Ra_L = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L^3}{\alpha\nu}$, onde (g) aceleração da gravidade, (ν) viscosidade cinemática, (α) difusividade térmica, (T_s) temperatura da superfície, (T_∞) temperatura do meio externo, (L) comprimento e β é o coeficiente de expansão térmica, dado por $\beta = \frac{1}{T_f}$ (T_f é a temperatura da película obtida pela média das temperaturas T_s e T_∞). Os valores de cada parâmetro estão descritos na Tabela 3. Os valores correspondentes às temperaturas são calculados de acordo com o sistema internacional.

Tabela 3. Valores quantitativos dos parâmetros utilizados na obtenção do coeficiente de convecção (h).

Parâmetros	
Aceleração da gravidade (g)	9,81 m/s
Temperatura da superfície (T_s)	55,173°C
Temperatura do meio externo (T_∞)	28°C
Temperatura da película (T_f)	41,59°C
Coeficiente de expansão térmica (β)	$3,1847 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
Viscosidade cinemática (ν)	$1,73 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
Número de Prandtl (Pr)	0,705
Comprimento (L)	0,200 m
Condutividade térmica (λ)	$27,336 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}$
Difusividade Térmica (α)	$2,4572 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$

Na

Tabela 4, apresenta-se as propriedades térmicas utilizadas no software ANSYS CFX para realizar a simulação numérica. Estas propriedades foram determinadas de acordo com o tipo e percentagem dos materiais no compósito e determinado através da regra das misturas. As propriedades térmicas dos materiais empregados e dados de densidade foram especificadas pelos fornecedores.

Tabela 4. Propriedades térmicas dos materiais e compósito.

Parâmetro	Polímero (Resina epóxi)	Argila	Matriz (polímero + argila)			
			1% de argila	3% de argila	5% de argila	10% de argila
Densidade (kg/m ³)	1400	1780	1403,8	1411,4	1419,0	1438
Condutividade térmica (w/m.K)	0,40	0,90	0,405	0,415	0,425	0,450
Calor específico (J/kg.K)	1050	920	1048,7	1046,1	1043,5	1037,0

4.4.2. Parâmetros da solução numérica

Para obtenção da solução numérica do sistema de equações relacionado ao problema envolvido, fez-se necessário estabelecer algumas considerações, tais como:

- Regime Transiente;
- Tempo total da simulação: 382 s;
- Passo de tempo: 2 s;
- Número de Biot: $Bi = \frac{h \cdot L}{\lambda} = 33,14$
- Número de Fourier: $Fo (t=194s) = \frac{\alpha \cdot t}{L^2} = 0,1191742$
- Critério de convergência definido para a solução: 10^{-10} (RMS).

Para avaliar o perfil de temperatura em função do tempo, utilizou-se de três termopares instalados em diferente posições na amostra. Os termopares foram posicionados em pontos críticos, próximos aos fios de Ni-Ti onde o fluxo de calor existente age de forma intensa, uma vez que a liga conduz calor para a matriz nanocompósitos. Assim, a partir dos valores aferidos pelos termopares, é possível avaliar a influência direta dos fios de LMF na temperatura de transição vítrea das amostras, assim como a possibilidade de alteração das propriedades térmicas da amostra.

Na Figura 25, a origem está localizada no fio central. Partindo-se disto, o termopar 1 se localiza entre os fios de menor distância, (ponto (-0,0015 m; 0 m; 0,1 m)). O termopar 2 foi inserido entre os fios, sendo que este se encontra no ponto (0,0018 m; 0 m; 0,1 m), apresentando uma maior distância comparado ao termopar 1. Por fim, o termopar 3 foi inserido 1 mm acima do termopar 2 (ponto (0,0018 m; 0,001 m; 0,1 m)).

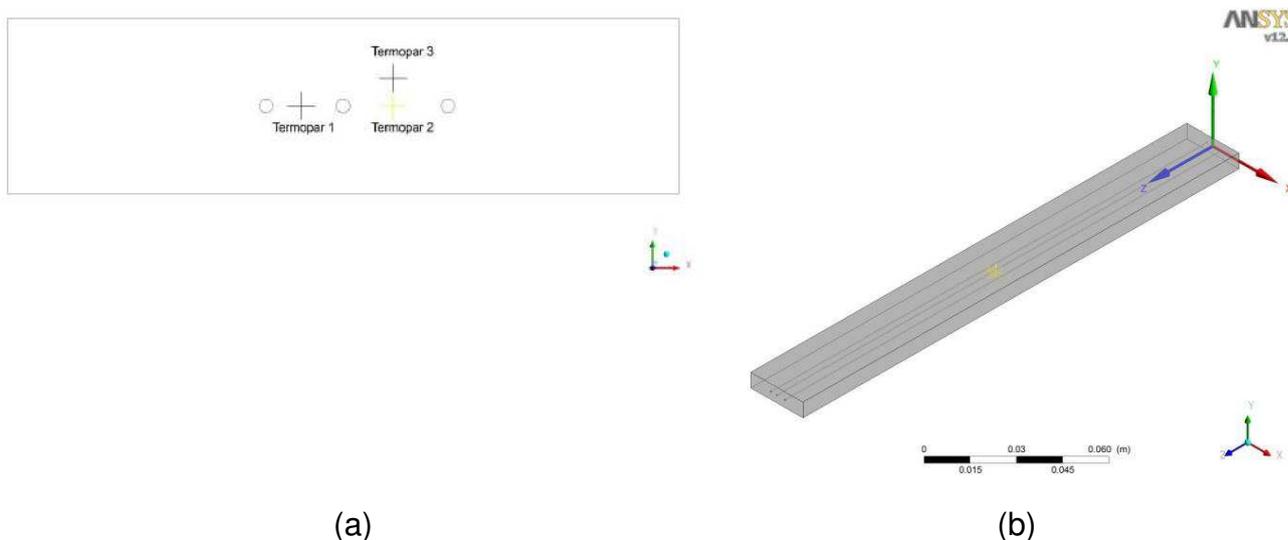


Figura 25. Representação da localização dos termopares (a) vista frontal - interior do compósito (b) compósito em três dimensões.

A partir dos dados obtidos na simulação numérica, foram plotados os gráficos e as distribuições de temperatura, com intuito de analisar a influência da variação do teor de argila e da corrente elétrica em função do tempo para cada caso. A seguir, mostram-se os casos a serem analisados.

- I. Perfil de temperatura em função do tempo para cada termopar, analisando a variação do teor de argila (1 %, 3 % e 5 %), utilizando uma corrente elétrica de 2,0 A;
- II. Perfil de temperatura em função do tempo para uma corrente elétrica de 1,0 A, verificando a influência do teor de argila (1 %, 3 % e 5 %) no interior do compósito, utilizando os dados obtidos do termopar 1;
- III. Perfil de temperatura em função do tempo para uma corrente elétrica de 0,5 A, verificando a influência do teor de argila (1 %, 3 % e 5 %) no interior do compósito, utilizando os dados obtidos do termopar 1;
- IV. Perfil de temperatura em função do tempo para um teor de argila de 5 %, verificando a influência da variação da corrente elétrica (0,5 A; 1,0 A e 2,0 A);

- V. Análise do perfil de temperatura tanto na superfície quanto no interior do compósito, utilizando um teor de argila de 3 % e uma corrente elétrica de 2,0 A em função do tempo;
- VI. Distribuição de temperatura no centro do compósito, utilizando uma corrente elétrica de 2,0 A, sendo analisada para cada teor de argila (1 %, 3 % e 5 %);
- VII. Distribuição de temperatura no centro do compósito, utilizando um teor de argila de 5 %, sendo analisado a variação de corrente elétrica (0,5 A; 1,0 A e 2,0 A);
- VIII. Analisar a distribuição de temperatura no compósito, utilizando um teor de argila de 3 % e uma corrente elétrica de 1,0 A em vários planos (XY, YZ, XZ e os três planos juntos).
- IX. Perfil de temperatura em função do tempo para cada termopar, analisando a variação do teor de argila (1 %, 3 % e 5 %), utilizando uma corrente elétrica de 2,0 A;

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Experimental

5.1.1. Determinação da transformação de fase da LMF por DSC

As temperaturas de transformação de fase dos fios da LMF Ni-Ti (49,8 %at de Ni e 50,2 %at de Ti) determinadas por DSC estão apresentadas na Figura 26. Antes da caracterização da amostra de fio, a camada de óxido decorrente do tratamento térmico descrito anteriormente foi removida com uma solução ácida (3%HF+15%HNO₃+82%H₂O, em volume). O fio de Ni-Ti foi cortado usando uma cortadora metalográfica de precisão com disco diamantado, para se evitar introdução de deformações excessivas na amostra.

A transformação no resfriamento ocorre em duas etapas seguindo a sequência austenita – fase R – martensita, conforme previsto na literatura (Otsuka et al., 2005). O termograma observado durante o aquecimento apresenta um pico endotérmico correspondente a uma transição de fase martensita - austenita do sistema Ni-Ti. A área deste pico representa o calor latente de transformação e as temperaturas, inicial ($A_s = 52,77 \text{ }^\circ\text{C}$) e final ($A_f = 70,81^\circ\text{C}$) de reversão da martensita em austenita são obtidas através do método das linhas tangentes.

No resfriamento a fase inicial austenita se transforma em martensita passando por uma fase martensítica intermediária com estrutura romboédrica, conhecida como fase R ($R_s = 48,48 \text{ }^\circ\text{C}$ e $R_f = 36,88 \text{ }^\circ\text{C}$), para depois revelar o pico correspondente a transformação da fase R em martensita ($M_s = 27,43 \text{ }^\circ\text{C}$ e $M_f = -1,97 \text{ }^\circ\text{C}$).

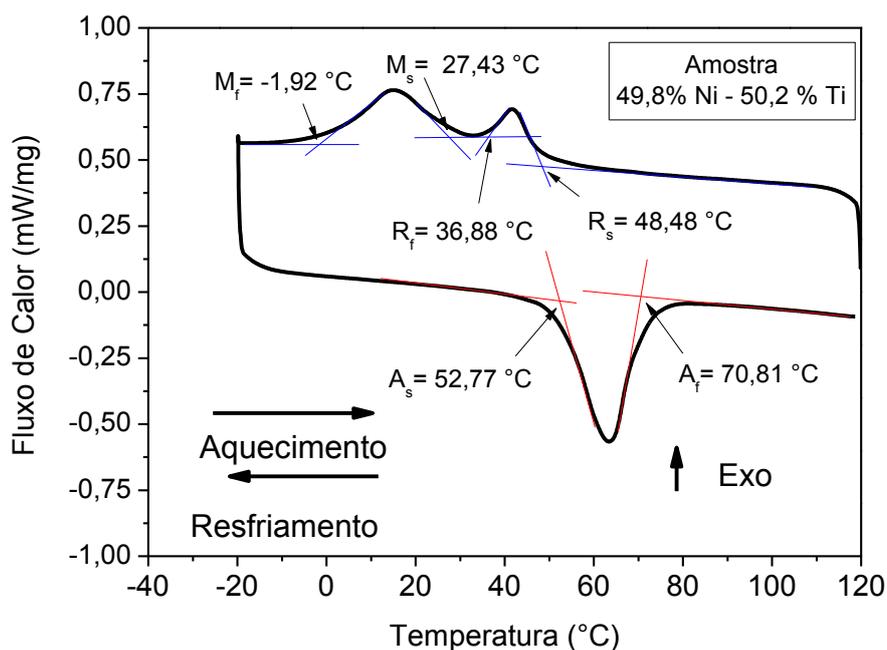
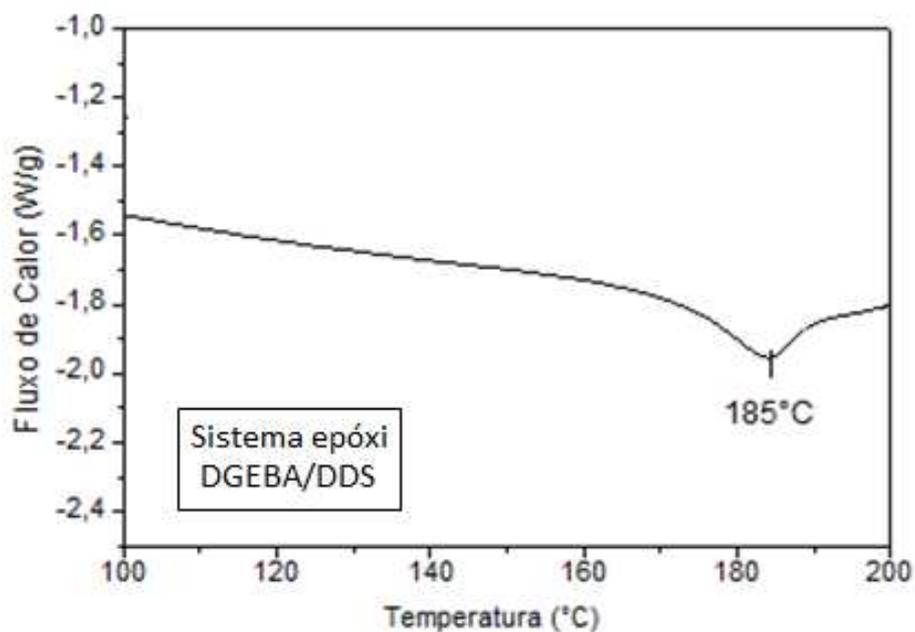


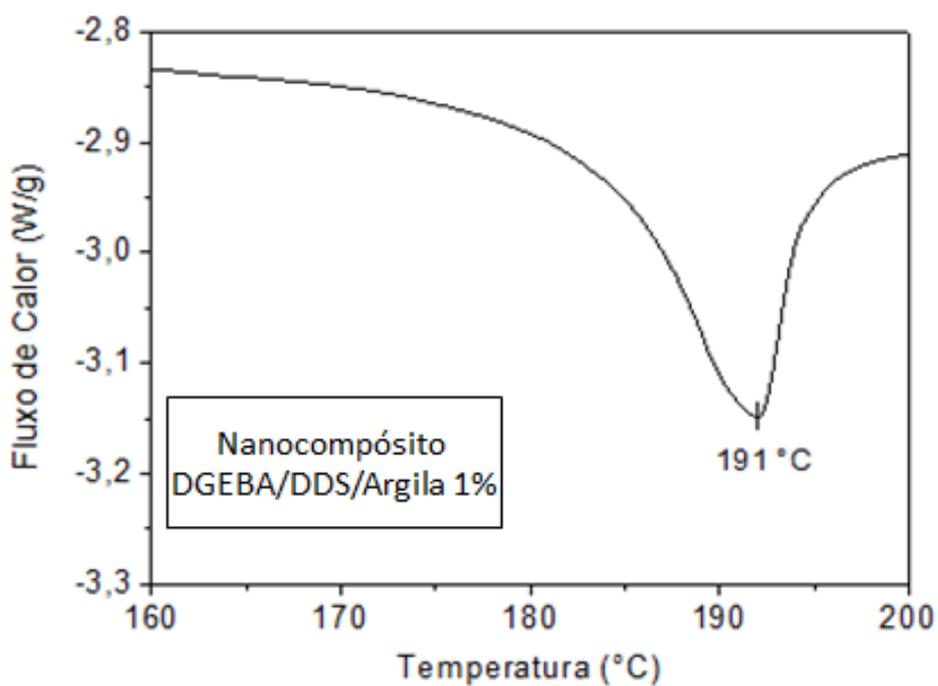
Figura 26. Análise de DSC para o fio de Ni-Ti tratado termicamente.

5.1.2. Determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) dos sistemas epoxídicos

As curvas DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), para os sistemas epoxídicos, DGEBA/DDS e DGEBA/DDS/Argila são apresentados nas Figura 27a e Figura 27b. Para o sistema epoxídico DGEBA/DDS, a temperatura de transição vítrea foi determinada em torno de 185°C, já o sistema epoxídico DGEBA/DDS/Argila apresentou mudança no coeficiente angular na região próxima a 191°C, na qual esta associado com a transição vítrea do material.



(a)



(b)

Figura 27. Curva DSC para (a) sistema epoxídico DGEBA/DDS; (b) Sistema epoxídico DGEBA/DDS/Argila.

A incorporação de apenas 1 % de argila organofílica APOC aos sistemas epoxídico resultou no aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) (Figura 27). O aumento na T_g foi de aproximadamente 6 °C quando a argila organofílica

Cloisite 20A foi incorporada. Estes resultados podem ser atribuídos a alta razão de aspecto da argila dispersa na matriz polimérica que pode atuar como reticulador físico, visto que a resina epóxi foi intercalada nas galerias da argila, formando uma estrutura predominantemente esfoliada, conforme dados de DRX que serão apresentados a seguir.

O efeito da adição de argila na T_g de sistemas epoxídicos tem sido amplamente estudado por muitos pesquisadores. Alguns deles reportaram um aumento nos valores de T_g (Feng et al., 2001; Pham et al., 2003), enquanto outros encontraram uma ligeira diminuição ou nenhuma alteração nestes valores (Kornmann et al., 2001; Ash et al., 2002; Becker et al., 2002). O aumento da T_g tem sido atribuído ao retardamento do movimento molecular devido a interação das cadeias poliméricas com a alta área superficial da argila dispersa na matriz. Por outro lado, uma eventual redução tem sido atribuída aos seguintes fatores: efeito plastificante dos íons orgânicos empregados na organofilização da argila; ruptura da estrutura reticulada ou aprisionamento de monômeros residuais nas galerias da argila (Kornmann et al., 2001).

Em resumo, as propriedades termomecânicas observadas no sistema epoxídico curado com o endurecedor DDS se mostraram interessantes para que fios de LMF do sistema Ni-Ti sejam embebidos no nanocompósito, uma vez que apresenta alta T_g para suportar o aquecimento repetitivo de fios LMF Ni-Ti na faixa de sua transformação de fase, já que as temperaturas de transformação deste material ocorrem em próximo a 71°C.

5.1.3. Morfologia do nanocompósito epoxídico

A Figura 28 mostra o difratograma da argila Cloisite 20 A e do sistema epoxídico contendo 1 % de argila organofílica. A argila apresentou o pico (001) em $2\theta = 3,60^\circ$ que corresponde a um espaçamento basal (d_{001}) de 2,43 nm. Para o sistema epoxídico (DGEBA/DDS/Argila), observa-se também a presença do pico (001) na faixa de $2\theta = 2,74$ que corresponde a um espaçamento basal (d_{001}) de 3,18 nm, evidencia a possível obtenção de nanocompósito predominantemente intercalado. Estes resultados estão de acordo com a literatura (Yasmin et al., 2003; Jia et al., 2007), onde os autores têm mostrado que existe uma correlação

direta entre os dados de DRX e os dados de microscopia eletrônica de transmissão (MET), ou seja, ausência de pico (001) no difratograma tem correspondido a obtenção de nanocompósito com estrutura intercalada.

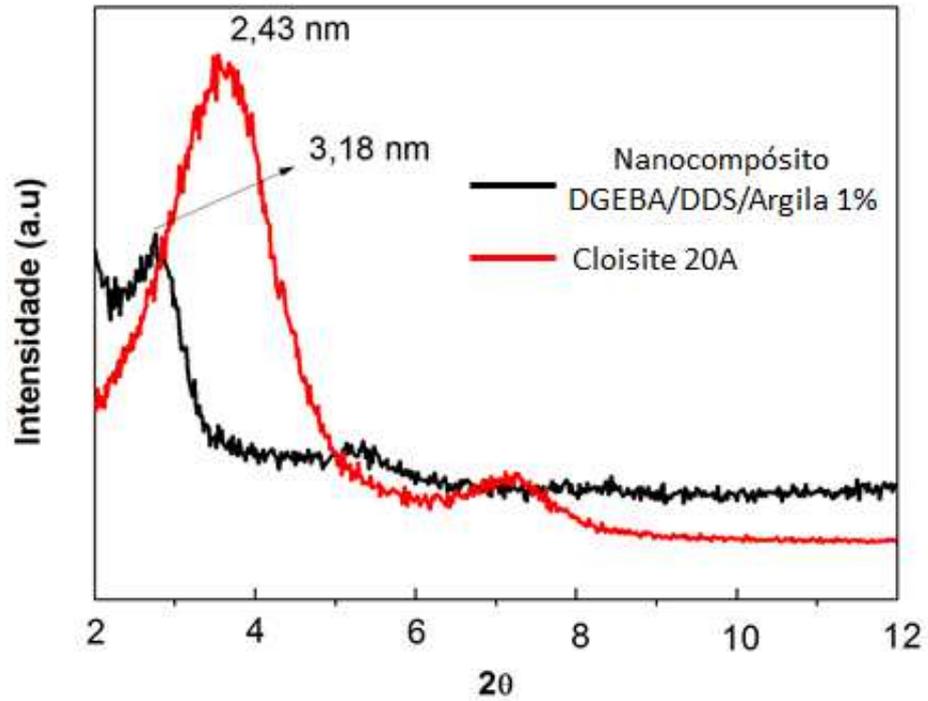


Figura 28. Difratograma da argila APOC e dos sistemas epoxídicos curados com agente de cura.

5.1.4. Termografia de infravermelho

Visando avaliar o comportamento térmico dos compósitos, foi realizado estudo através termografia por infravermelho, a qual consiste na captação de imagens de calor, não visíveis pelo olho humano. O processo é feito por meio de equipamentos que convertem a energia emitida pela superfície dos materiais em imagens térmicas. São constituídos basicamente de sensores ou detectores de radiação, amplificadores de sinais e um processador. A imagem é obtida pelos detectores sensíveis ao infravermelho, que captam a radiação térmica e a convertem em sinais elétricos. Esses sinais normalmente são baixos e proporcionais ao fluxo de radiação, por isso são amplificados, lidos e processados por meio de softwares e são transformados em imagens térmicas ou termogramas. A Figura 29 apresenta imagens obtidas através do método de infravermelho para amostras de materiais compósitos, a base de resina epóxi e argila organofílica e fios de Ni-Ti aquecidos por efeito Joule em diferentes instantes de tempo, e corrente elétrica variável no fio de Ni-Ti, até 2,0 A.

Nas imagens, é possível avaliar de forma quantitativa, as informações obtidas da medição direta das temperaturas associadas aos padrões de distribuição térmica observada.

É possível detectar temperaturas variando de 19,9 °C a 49,5 °C, conforme pode ser observado na escala de temperaturas do lado direito da imagem termográfica. A análise visual da imagem permite verificar que a intensidade da cor nos compósitos indica que a temperatura é mais elevada na parte central onde estão distribuídos os fios, principalmente quando a corrente atinge seu valor máximo, ou seja, 2A no tempo 200s. Nas extremidades da amostra pode ser verificada a influência convectiva, ou seja, menor intensidade de cor.

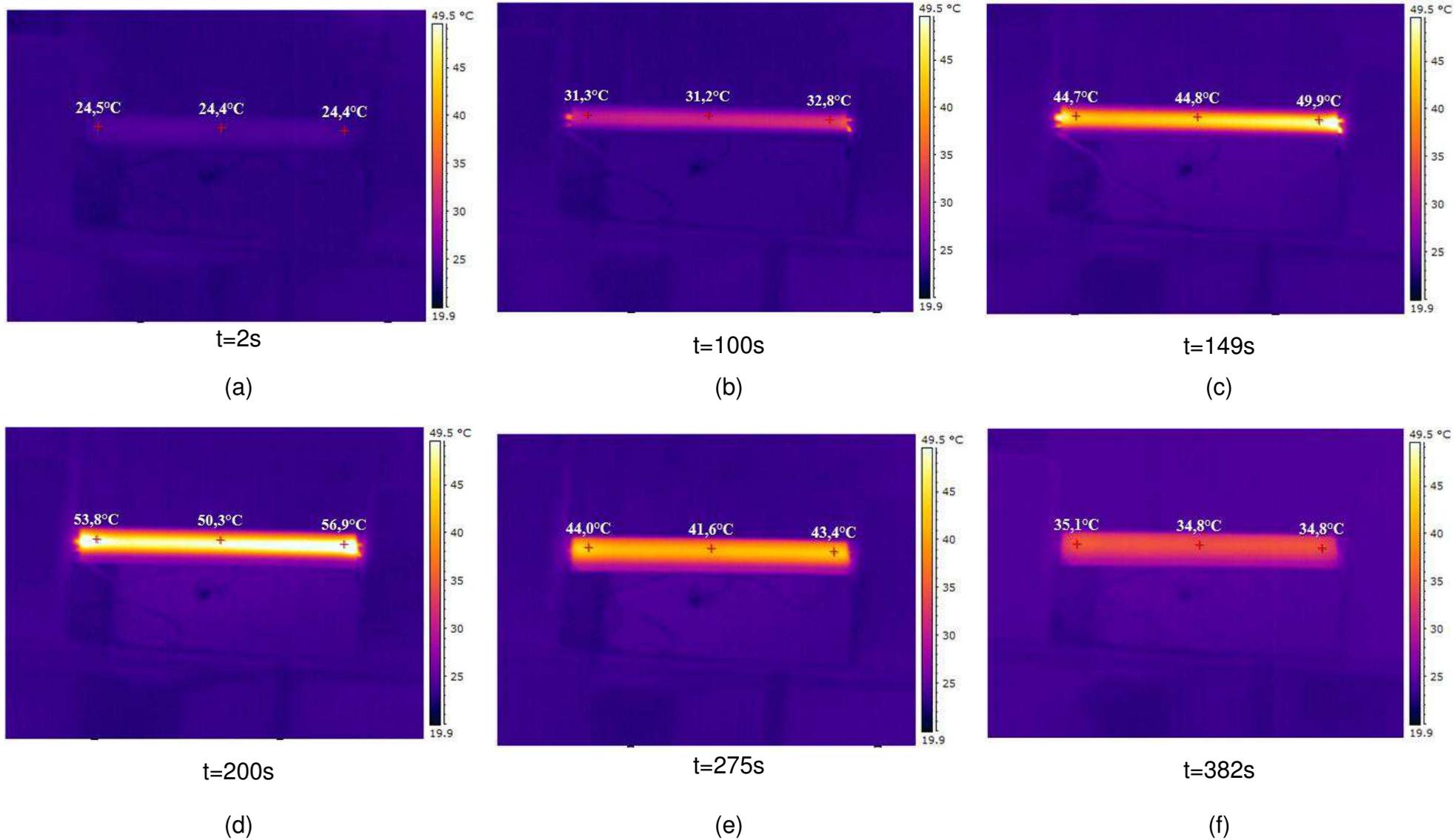


Figura 29. Termograma de superfície em diferentes instantes de tempo para amostra epoxídica com fios de Ni-Ti embebidos, (a) 2s, (b) 100s, (c) 149s, (d)=200s, (e)=275s e 382s.

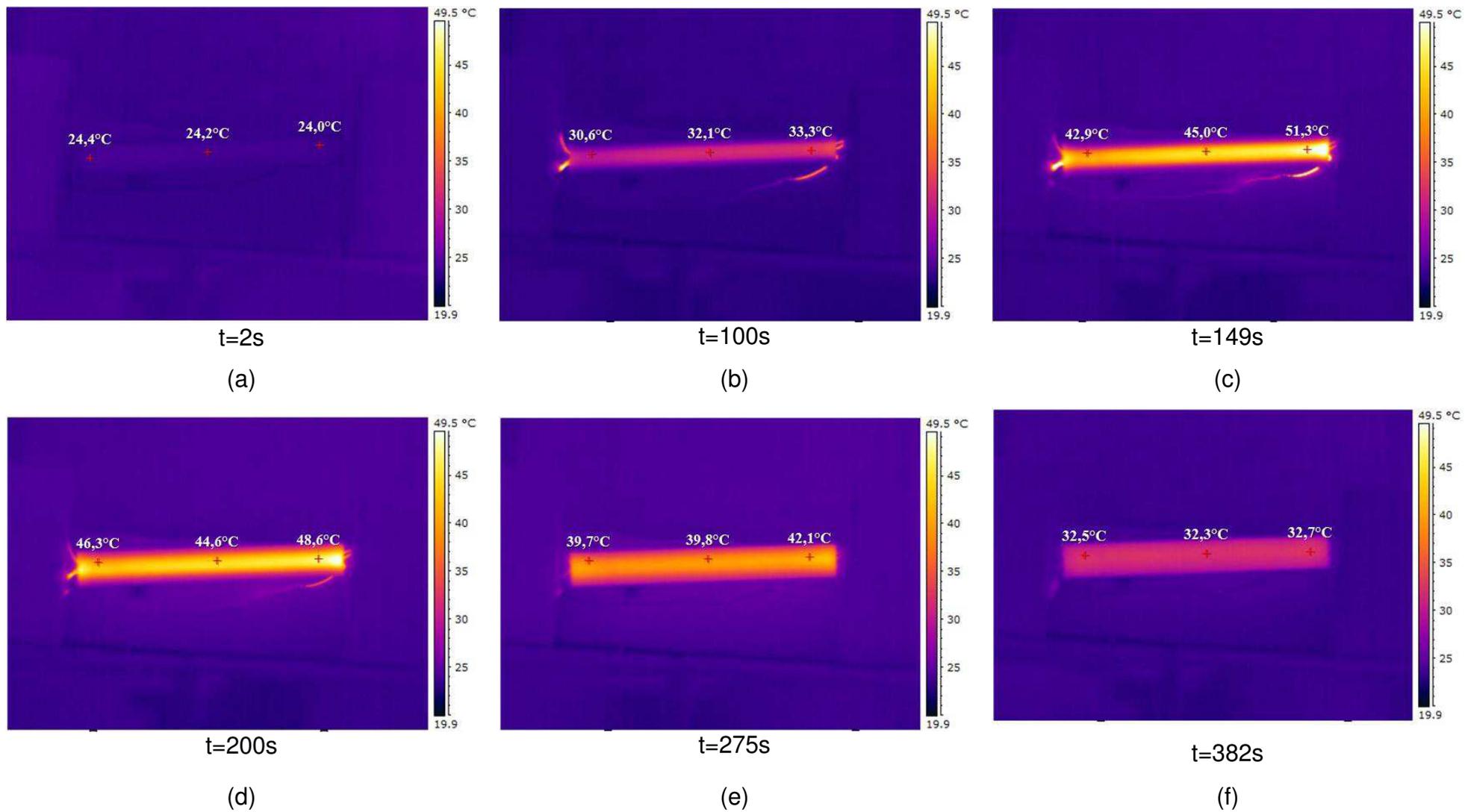


Figura 30. Termograma de superfície em diferentes instantes de tempo para amostra de compósitos contendo 1 % de argila organofílica. (a) 2s, (b)100s, (c)149s, (d)=200s, (e)=275s e 382s

As imagens termográficas sugerem temperaturas distintas. Foram determinados três pontos de leitura, localizados no centro da amostra em suas extremidades.

A temperatura superficial foi captada pelo equipamento de termografia e o software FLIR QuickReport foi utilizado para gerar linhas de perfil determinadas na superfície em estudo Figura 29 e Figura 30. As diferentes cores apresentadas no termograma permite que se faça uma análise qualitativa da imagem e estime as diferentes temperaturas das superfícies das amostras, utilizando como referência a escala de cores do lado direito do termograma.

Na Figura 29(a) e Figura 30(a), no início do aquecimento verifica-se a influência do efeito convectivo do ambiente, a temperatura na superfície da amostra mantém-se em próxima a 24,4°C. À medida que os fios embebidos na matriz são aquecidos por efeito Joule, seguindo o comportamento de temperatura experimental apresentado na Figura 37, observa-se claramente o aquecimento na parte central da amostra em torno de 31,2°C e tempo de 100s (Figura 29(b) e Figura 30 (b)), iniciando o processo de uniformidade dentro da amostra.

Em $t=200s$ e corrente de 2 A, em ambos os casos, a superfície da amostra atinge a maior temperatura, 50,3°C na parte central, e 56,9 °C e 53,8°C nas extremidades, para o compósito de matriz epóxi e 46,3°C na parte central, e 44,6 °C e 48,6°C para a matriz nanocompósito.

Em $t =382s$, ocorre redução da corrente, há uma forte tendência a estabilização da temperatura no interior da amostra, este comportamento é consequência da transferência de calor por condução através do material, para ambos os casos. Essas imagens sugerem que o calor foi distribuído uniformemente.

Mesmo procedimento foi realizado para a matriz nanocompósito. Os resultados sugerem que a matriz contendo argila, no mesmo instante de tempo e corrente, em sua superfície, apresentaram ligeira redução da temperatura. Esses valores sugerem que a matriz apresenta propriedades físicas de um material heterogêneo. Desta forma, estas características podem ser influenciadas pela densidade do material, da natureza química (materiais amorfos são, em geral, menos condutores que os cristalinos).

Na Figura 17(a), observa-se claramente que a matriz nanocompósito, tem característica cristalina, já a Figura 17(b) a matriz epoxídica apresenta característica amorfa.

A Tabela 5 a seguir apresenta um comparativo da distribuição de temperatura média em diferentes instantes de tempos, na superfície e no interior da amostras, dados estes aferidos pelo termopar, localizado no termopar T1 (Figura 18).

Tabela 5. Avaliação de temperatura na superfície e interior da amostra

Tempo (s)	Superfície Epóxi (°C)	Superfície Nanocompósito(°C)	Termopar T1 (°C)
2	23,0	24,1	24,9
100	30,9	31,1	32,0
150	47,6	45,5	49,0
200	49,5	47,3	52,0
382	35,5	32,0	43,6

Os resultados sugerem que os fios de Ni-Ti, quando aquecidos conduzem calor para a matriz e esta para suas extremidades, as trocas de calor por convecção são ativadas pela velocidade do ar. Nesse caso, o mecanismo de troca entre a superfície e o ar passa a ser considerada convecção forçada.

5.2. Teórico: Cinéticas de aquecimento e resfriamento

5.2.1. Validação do modelo

Para validação do modelo matemático, o perfil de temperatura em função do tempo e da corrente foi comparado com os resultados obtidos experimentalmente. A comparação entre os resultados teóricos e experimentais pode ser observada na Figura 31. O compósito contendo 1% de argila e contendo 3 fios foi o utilizado para validação do modelo.

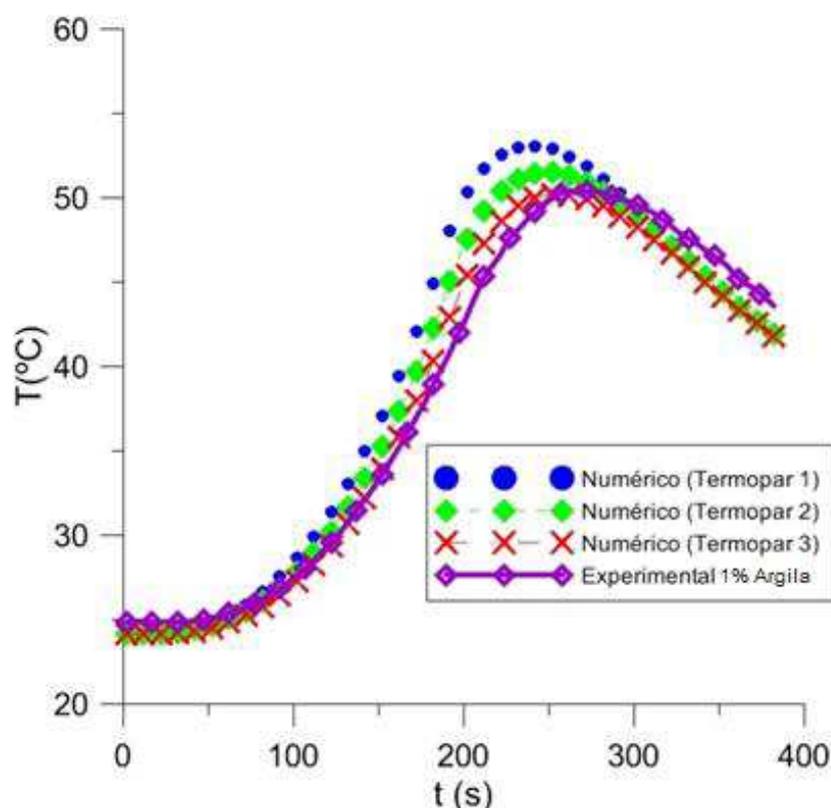


Figura 31. Perfil de temperatura em função do tempo para $h=4,53\text{W/m}^2\text{K}$.

Observa-se que os comportamentos das curvas são semelhantes, o que significa que o fenômeno experimental foi reproduzido numericamente. Percebe-se que a distribuição de temperatura no interior da amostra não é simétrica, uma vez que as curvas obtidas através do termopar 1 e 2, que estão localizados entre os fios, não são as mesmas. Embora a potência dissipada pelo fio seja constante,

a disposição dos fios no interior da geometria afeta a distribuição de calor em seu interior.

Os dados apresentados na Figura 31, estão relacionados à localização dos termopares no interior da matriz. O termopar 3 foi posicionado 1 mm acima do termopar 2, onde as curvas geradas nestes pontos apresentaram uma variação com relação aos valores pontuais. Percebe-se que pequenas variações em torno de 1mm, aparentemente insignificante, têm influência na curva de temperatura.

A Tabela 6 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos numericamente e experimentalmente. Erro na ordem de 6% foi obtido na simulação quando se comparado às temperaturas máximas e finais obtidas com os dados experimentais. Nos três casos, o erro obtido foi inferior a 6 %. Desta forma, com o modelo matemático é possível avaliar o perfil de temperatura do compósito ativo quando aquecido por corrente elétrica.

Tabela 6.Comparação entre as temperaturas máxima e final dos resultados simulados e experimentais

Localização do termopar	Numérico		Experimental		Erro (%)	
	T _{máx.} (°C)	T _{final} (°C)	T _{máx.} (°C)	T _{final} (°C)	T _{máx.}	T _{final}
1	53,09	41,79	50,37	43,59	5,39	4,14
2	51,51	41,97	50,37	43,59	2,25	3,72
3	50,20	41,79	50,37	43,59	0,35	4,14

Os valores de erro apresentados, assim como os dados que representam o comportamento da curva, observado na Figura 32 pode ser atribuído à variação do coeficiente de convecção do ar, pois como o fenômeno de transferência de calor é transiente, o coeficiente de convecção pode variar com a temperatura, se tornando auto-ajustável, assim como pode ser atribuído a diferenças verificadas à consideração de resistência elétrica constante, pois nas ligas com memória de forma, a resistência elétrica também expressa o comportamento de histerese, variando em função da temperatura.

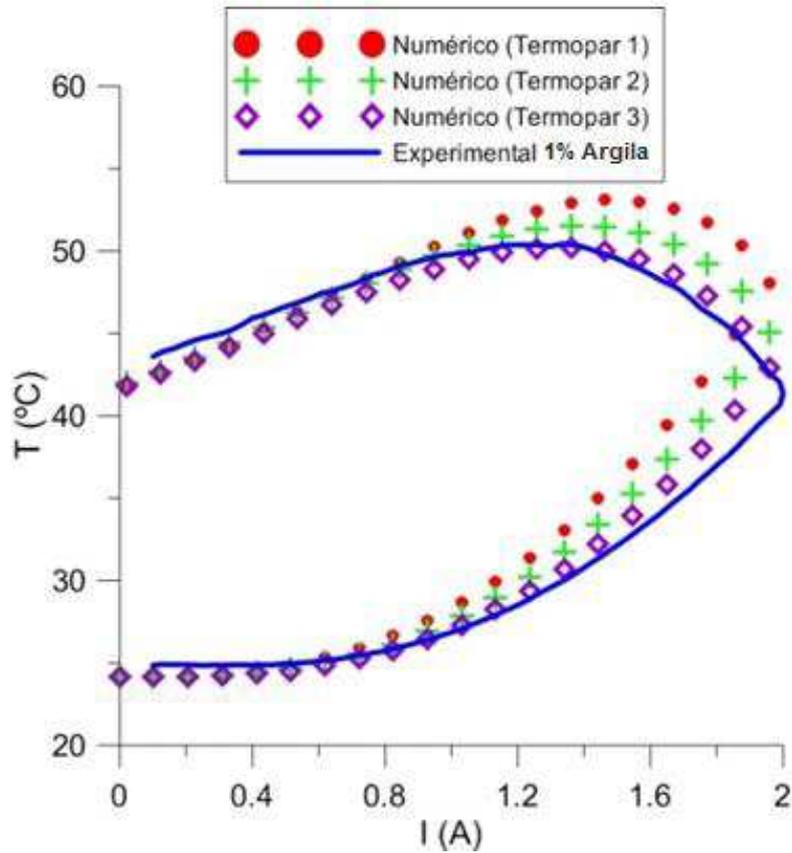


Figura 32. Temperatura em função da corrente

Analisando a curva, observa-se um comportamento predito na simulação semelhante ao experimental, quando a temperatura está em função da corrente.

Por questões de aproximação, optou-se por utilizar uma corrente com ângulo de fase nulo nas simulações. Embora as correntes tenha sido diferentes, quando se trata da inclinação da reta, o comportamento observado numericamente, é semelhante ao obtido experimentalmente.

5.2.2. Estudo teórico com compósitos com 3 fios de Ni-Ti

A Figura 33 apresenta a distribuição de temperatura em um plano transversal, localizado no centro da geometria para três instantes de tempo distintos.

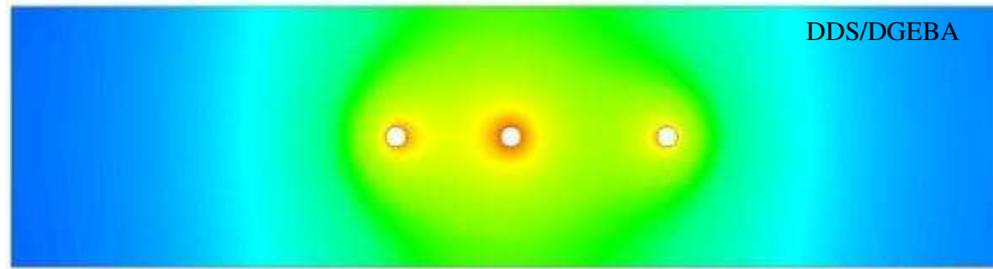
Quando $t=194$ segundos, a corrente atinge valor máximo de 2 Amperes e $t=220$ segundos, é o instante onde a temperatura atinge seu valor máximo. Desta forma, observar-se que a temperatura atinge valor máximo no centro, próximo dos fios, da ordem de 58°C . As imagens denotam que a região ao redor do fio da direita, sofre pouca ou nenhuma influência do fio central, uma vez que a distância entre eles é maior, quando comparado com o fio da esquerda. Logo, como observado no gráfico da temperatura na Figura 33, o termopar 2 registrou uma temperatura inferior a do termopar 1; este fenômeno é consequência da fraca interação, em termos de calor conduzido, entre o fio central e o fio localizado a sua direita.

A interação entre o fio central e o localizado a sua esquerda é perceptível neste plano. A consequência disto é a maior temperatura registrada pelo termopar 1. Esta interação térmica é consequência da distância entre eles, diminuindo assim a resistência térmica nesta região, que é diretamente proporcional a distância que o calor percorre.

Na Figura 33(c), percebe-se a maior uniformidade na distribuição de temperatura no interior da resina. Isto ocorre devido a predominância da convecção térmica quando a corrente tende a diminuir com o tempo, caracterizando uma região de resfriamento.

A Figura 34 apresenta a distribuição de temperatura na seção transversal da resina em diferentes localizações, no instante de $t=220$ s. Percebe-se que a distribuição de temperatura em função da localização do plano analisado apresenta-se praticamente a mesma. Isto significa, que a condução de calor é praticamente radial.

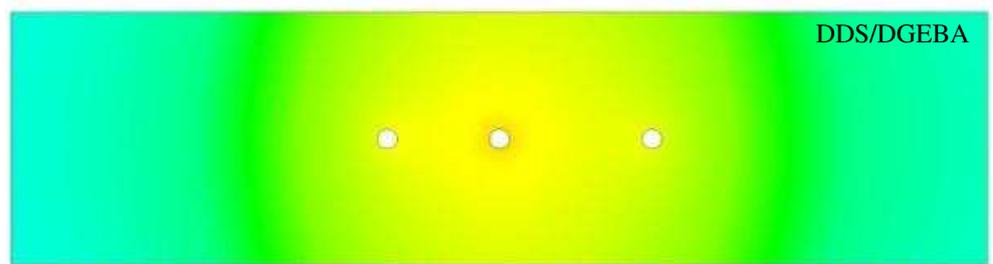
Temperatura (°C)



(a)



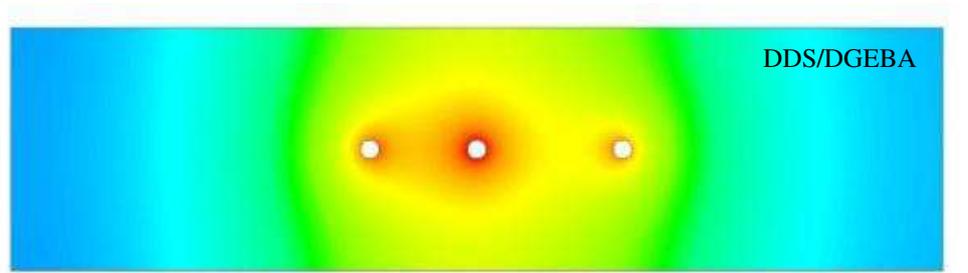
(b)



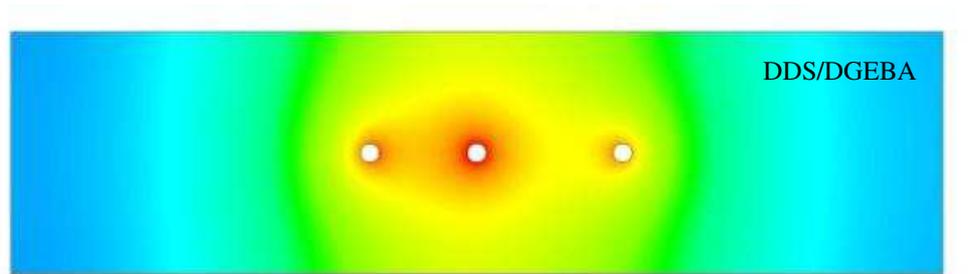
(c)

Figura 33. Distribuição de temperatura na seção transversal localizada no centro da amostra DDS/DGEBA ($z=0,1$ m) no instante (a) $t=194$ s, (b) $t=220$ s e (c) $t=300$ s para $h=4,53\text{W/m}^2\text{K}$

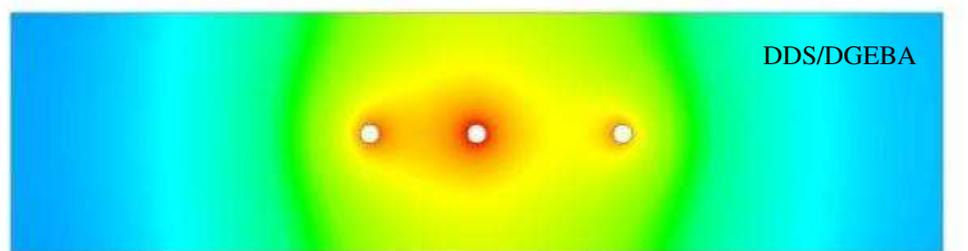
Temperatura (°C)



(a)



(b)



(c)

Figura 34. Distribuição de temperatura no interior da resina DDS/DGEBA no instante $t=220$ s localizado em (a) $z=50$ mm, (b) $z=100$ mm, (c) $z=150$ mm para $h=4,53\text{W/m}^2\text{K}$.

Na Figura 35, a distribuição de temperatura é analisada em um plano longitudinal em três posições distintas ($t=220$ s). Deste modo, verifica-se o plano em $y=0$ mm, em (b), ou seja, na região central onde estão localizados os fios de Ni-Ti, o gradiente de temperatura é mais intenso, possuindo temperatura máxima na região próxima aos fios e mínima próxima a parede. Diferente da Figura 33, onde a distribuição de temperatura na seção transversal apresentou uniforme ao longo do eixo z. A medida que o plano se distancia da região central, a temperatura máxima tende a diminuir. Porém, a zona em que a temperatura é mais alta permanece na região central do plano.

Diferentemente da região de seção transversal, onde a distribuição de temperatura não é simétrica, as regiões horizontais do interior da resina possuem simetria, como pode ser observado quando se compara as Figura 35 (a) e (c). Ou seja, o comportamento da temperatura acima da região central, se repete abaixo. Isto ocorre devido a relação espessura e comprimento da amostra ser pequena, fazendo com que o fluxo de calor apresente-se de maneira praticamente radial.

Temperatura (°C)

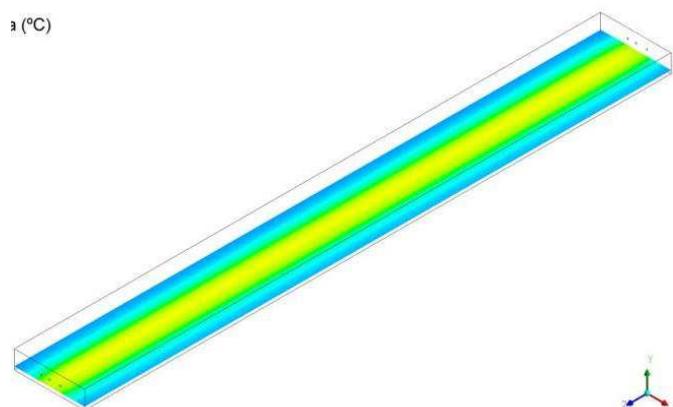
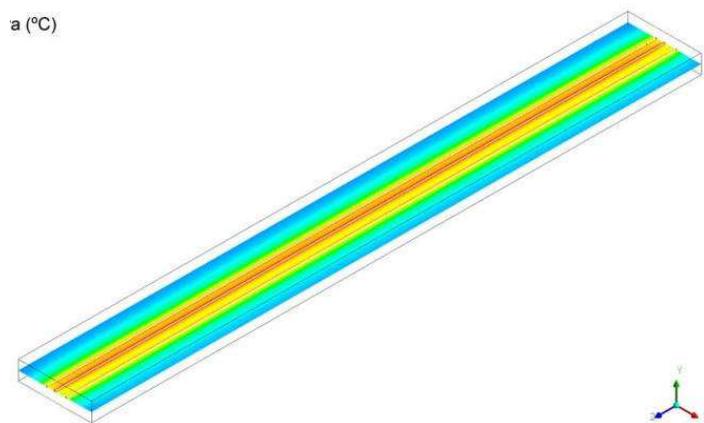
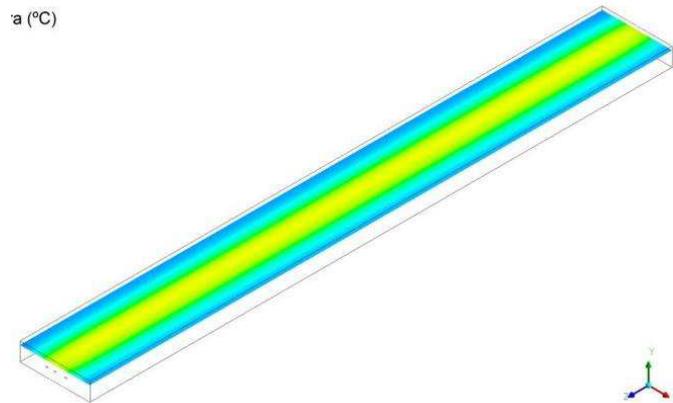


Figura 35. Distribuição de temperatura no instante $t=220$ s na seção horizontal da resina DGEBA/DDS em (a) $y=2$ mm, (b) $y=0$ mm, (c) $y=-2$ mm para $h=4,53$ W/m²K

A Figura 36 ilustra a distribuição de temperatura em uma seção longitudinal para três posições distintas ($t=220$ s).

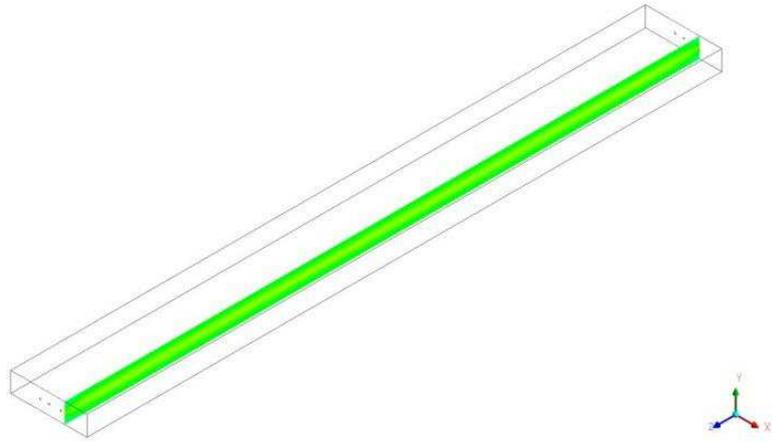
Analisando a distribuição de temperatura, percebe-se que a condução de calor nestas regiões não ocorre de forma uniforme. Na Figura 36 (a) o intervalo de temperatura é de aproximadamente 42 à 46 °C. Na Figura 36 (b), o plano está localizado no centro da amostra onde a zona de calor conduzido é mais intenso, conseqüentemente é uma a região onde a temperatura encontra-se mais elevada. Por fim, na Figura 36 (c), a distribuição de temperatura apresenta-se mais uniforme que na região $x = 5$ mm Figura 36(a).

A não uniformidade de temperatura nestas regiões é conseqüência da falta de simetria da amostra, com relação a disposição dos fios em seu interior. Este comportamento proporciona a distribuição não uniforme de temperatura em seu interior, culminando em zonas com aquecimento diferenciado.

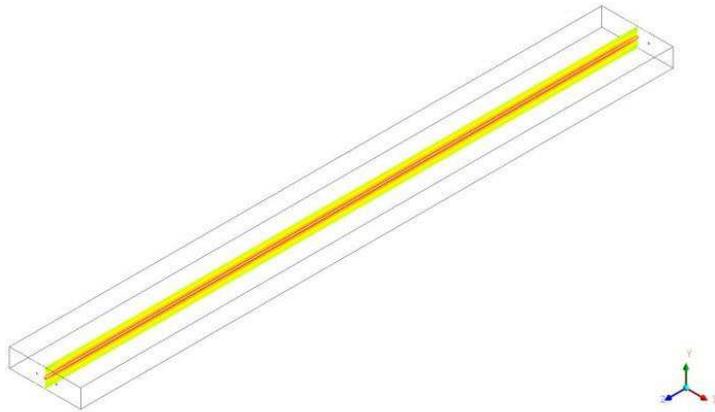
A partir dos resultados experimentais o comportamento térmico dos sistemas epoxídicos com fios de LMF embebidos, foi avaliado numericamente quando do aquecimento da amostra por efeito Joule. A Figura 29 e Figura 30 apresentam a distribuição de temperatura superficial da amostra obtida por termografia, comparada com a obtida numericamente na Figura 37, no instante de tempo em que a temperatura é máxima ($t=220$ s) quando o coeficiente de convecção é $h=20$ W/m²K.

Uma vez que as condições ambientais durante experimento não podem ser obtidas com precisão, o efeito do coeficiente de convecção térmica sobre a distribuição de temperatura foi avaliado. Os dados indicam que o efeito do coeficiente de convecção no instante de tempo em que a temperatura é máxima afeta a distribuição de temperatura em torno de 3 °C.

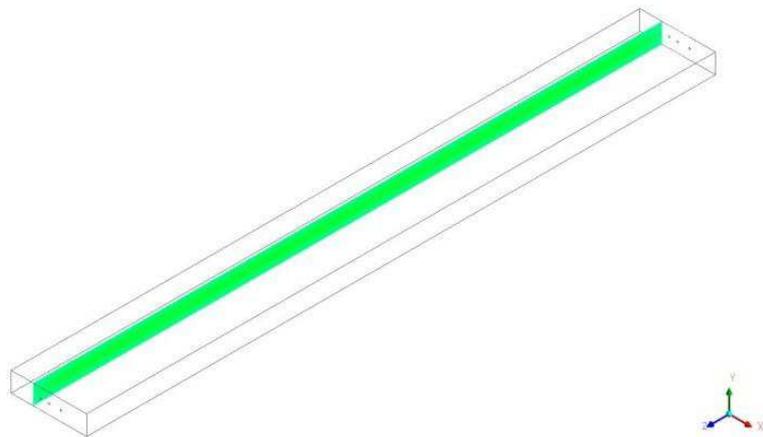
Temperatura (°C)



(a)



(b)



(c)

Figura 36. Distribuição de temperatura no instante $t=220s$ na seção longitudinal em (a) $x=5$ mm, (b) $x=0$ mm, (c) $x=-5$ mm para $h=4,53W/m^2K$

5.2.3. Estudo teórico com compósitos epóxi argila com 3 fios de Ni-Ti

À medida que são adicionadas cargas minerais (argila) a matriz polimérica as propriedades térmicas da matriz são alteradas em virtude das diferentes propriedades encontradas na resina e na argila respectivamente. Deste modo, o comportamento térmico teórico foi estudado visando avaliar os diferentes teores de argila e sua influência no interior da resina e na sua superfície.

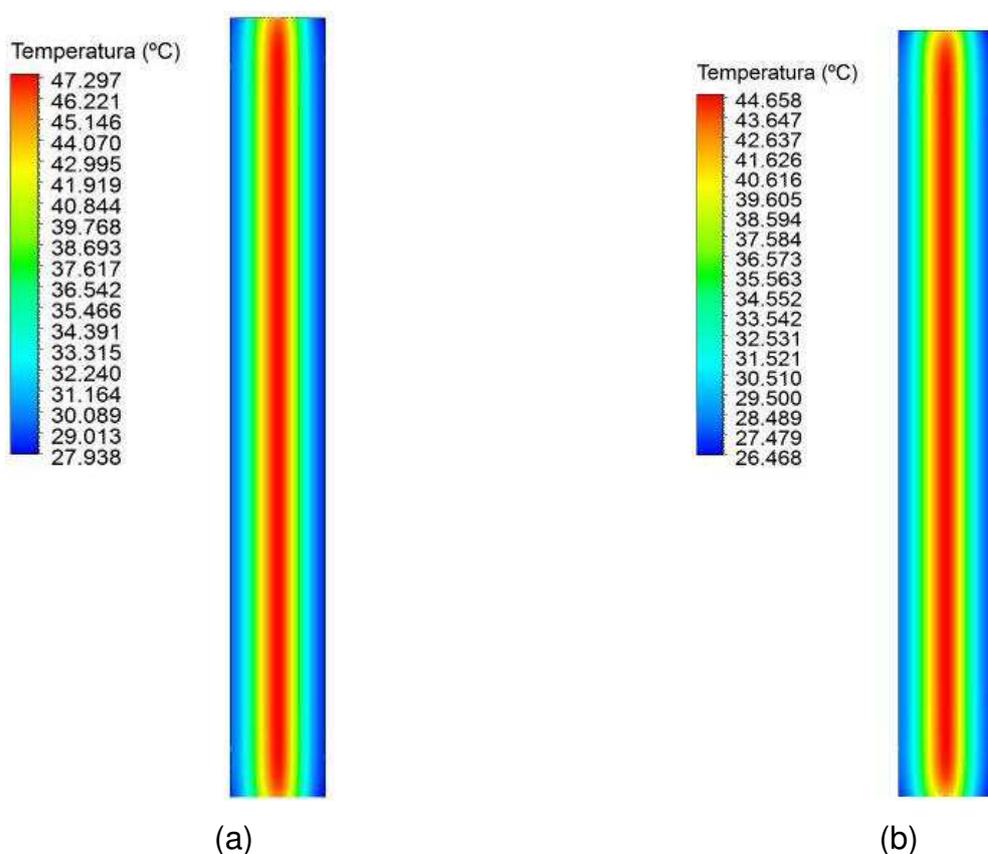


Figura 37. Distribuição de temperatura superficial no nanocompósito com 1% de argila simulada numericamente com coeficientes de convecção (a) $h=10 \text{ W/m}^2\text{K}$, (b) $h=20 \text{ W/m}^2\text{K}$

Experimentalmente Park et al. (2003), observaram em nanocompósitos de epóxi e argila que a estabilidade térmica é largamente melhorada, Leal et al.(2012, 2013) adicionaram argila na composição química de um compósito ativo e obtiveram melhor desempenho no comportamento termomecânico da amostra, assim como aperfeiçoamento na estabilidade térmica fora melhorada.

A Figura 38 apresenta a distribuição de temperatura superficial da amostra para diferentes teores de argila no instante de tempo em comum ($t=220s$).

Com o incremento do teor de argila, observa-se uma redução das temperaturas máximas alcançadas na superfície da amostra. Pode-se verificar aproximadamente uma diferença de $3,5^{\circ}C$ quando se varia o percentual de argila entre 1 e 10%. Estes dados foram avaliados experimentalmente e apresentados na Figura 29 e Figura 30.

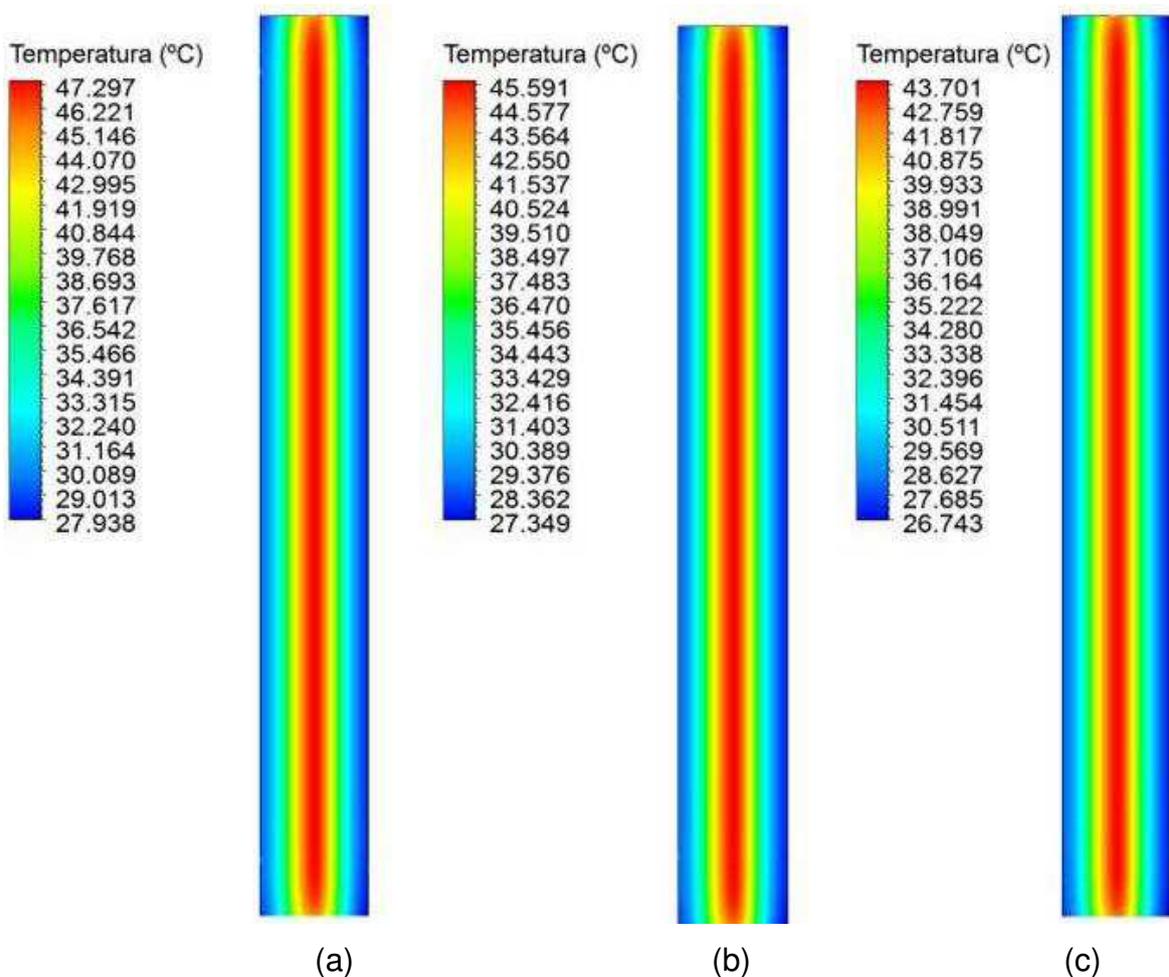
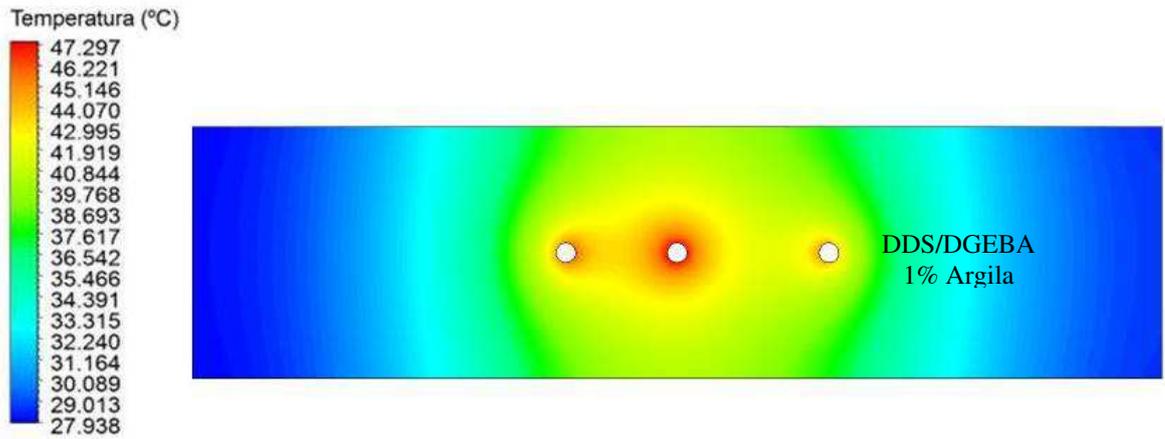
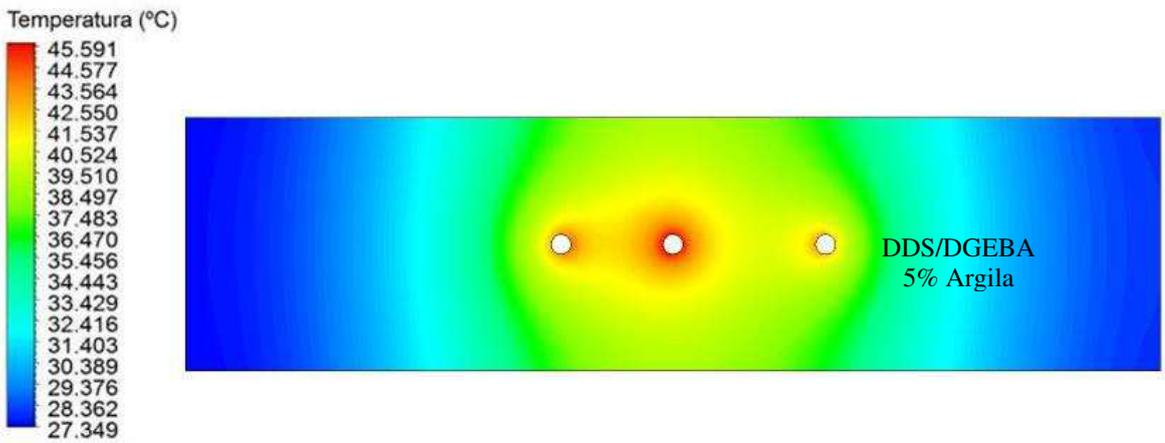


Figura 38. Distribuição superficial de temperatura em $t=220s$ com $h=10 W/m^2K$ para (a) 1% de argila, (b) 5% de argila e (c) 10% de argila

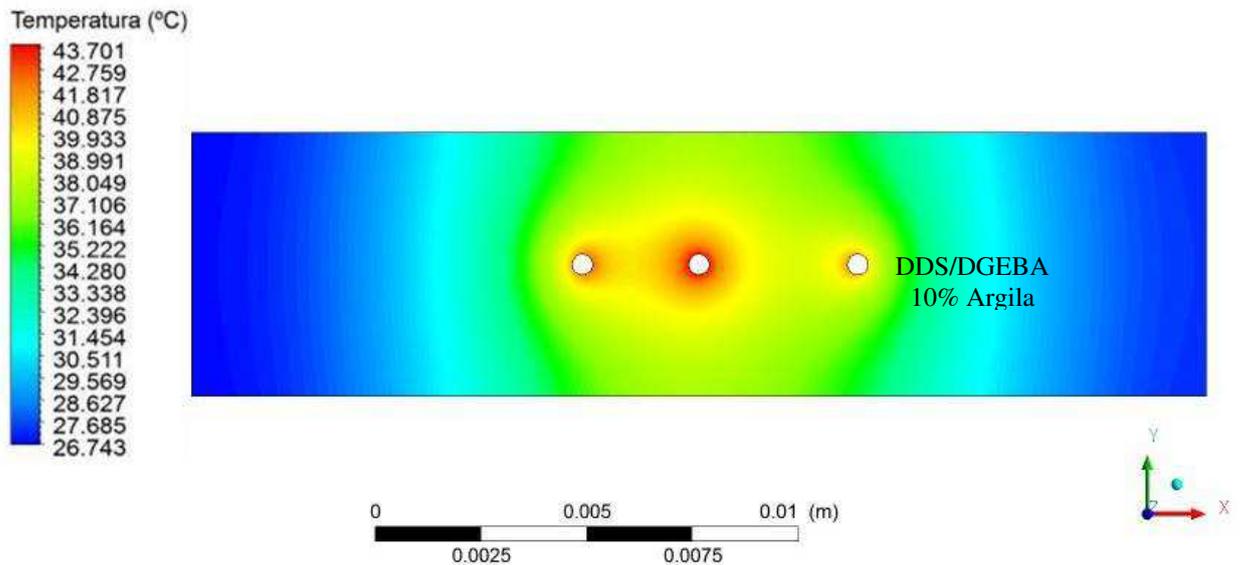
A Figura 39 apresenta a distribuição de temperatura interna na seção transversal da amostra no instante de tempo em que a temperatura é máxima ($t=220s$) para as mesmas condições de contorno utilizadas na amostra com diferentes teores de argila.



(a)



(b)



(c)

Figura 39. Distribuição de temperatura na seção transversal ($z=0,1$ m) em $t=220$ s para (a) 1% de argila, (b) 5% de argila de (c) 10% de argila com $h=10$ W/m²K.

Pode-se observar que a interação térmica entre os fios é levemente afetada, isto é ratificado também pela redução do aquecimento com observado, onde a temperatura máxima obtida é de 57°C para 1% de argila e 53°C para 10%. Verifica-se também que a fluxo de calor com o aumento do percentual de argila na composição da amostra é contido próximo a sua zona de geração, ou seja, a superfície do fio que é representa pelo orifício. Isto pode ser observado comparando as Figura 39 (b) e (c).

A Figura 40 apresenta o comportamento da temperatura em função do tempo.

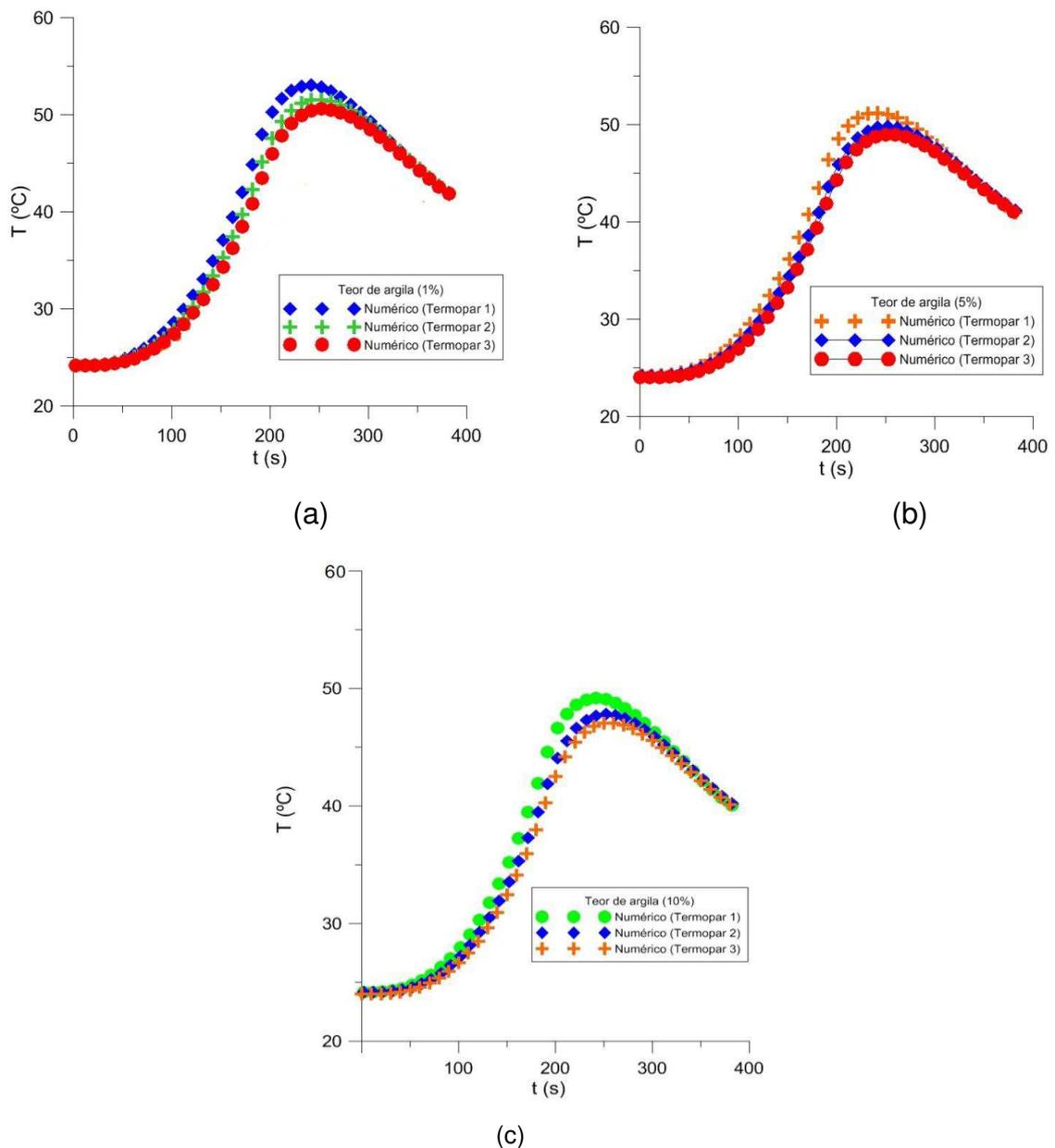
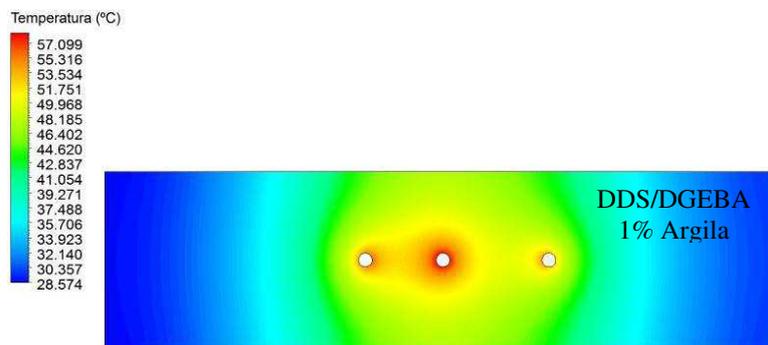


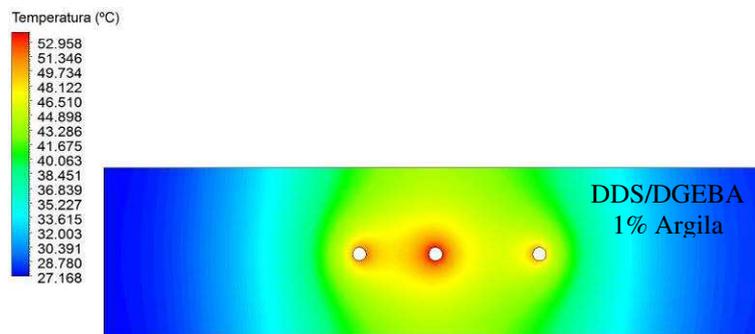
Figura 40. Distribuição de temperatura para diferentes teores de argila (a) 1%, (b) 5% e (c) 10% com $h=10 \text{ W/m}^2\text{K}$

As curvas de temperatura apresentadas confirmam o efeito que a argila exerce sobre a distribuição de temperatura, uma vez que a medida que se aumenta o teor de argila, menor é a temperatura medida pelos termopares. Os resultados apresentado na Figura 40(a) demonstram discrepante erro quando comparados os resultados teórico e experimental, isto pode ser atribuído às condições externas durante a realização do experimento, assim como a localização do termopar utilizado no experimento. Além do mais, os materiais nanocompósitos apresentaram diferentes comportamentos térmicos a depender das condições de mistura, a alta razão de aspecto da argila dispersa na matriz polimérica que pode atuar como reticulador físico.

Com relação às condições externas, a Figura 41 apresenta a distribuição de temperatura em um plano de seção transversal ($z=0,1$) na amostra de 1% de argila com coeficiente de convecção $h=10 \text{ W/m}^2\text{K}$ e $20 \text{ W/m}^2\text{K}$ respectivamente.



(a)



(b)

Figura 41. Distribuição de temperatura em $t=220\text{s}$ na amostra com 1% de argila para os coeficientes de convecção (a) $h= 10 \text{ W/m}^2\text{K}$ e (b) $h= 20\text{W/m}^2\text{K}$

Pode-se verificar que o coeficiente de convecção influencia na temperatura

máxima atingida no interior da amostra assim como sua distribuição ao redor dos fios mais próximos. O efeito da retirada de calor pelo ambiente é visualizado pela variação de temperatura, onde para $h=20 \text{ W/m}^2\text{K}$ é de $52,95 \text{ }^\circ\text{C}$ e para $h=10 \text{ W/m}^2\text{K}$ é de $57,099 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 42 apresenta o comportamento de temperatura quando se varia o coeficiente de convecção térmica.

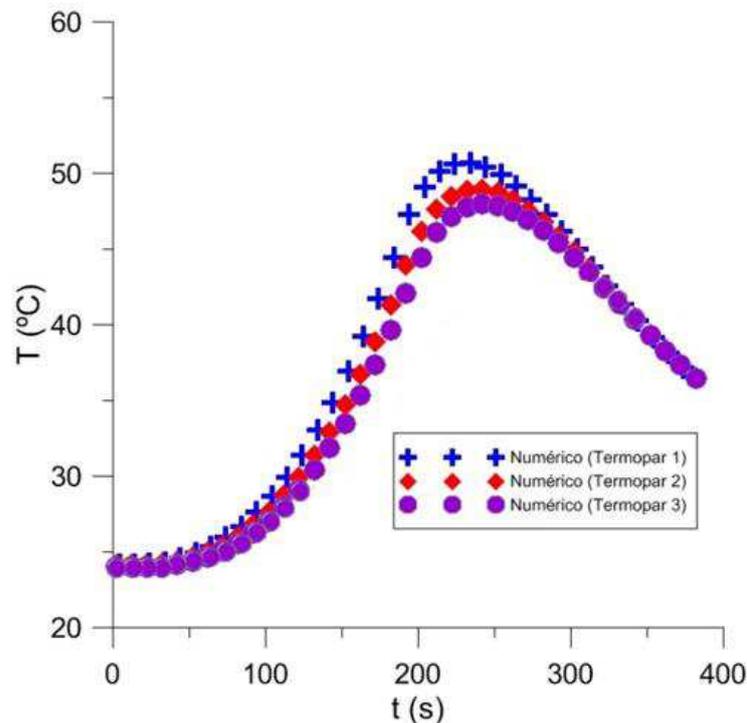


Figura 42. Comportamento da temperatura em uma amostra com 1% de argila com $h= 20 \text{ W/m}^2\text{K}$

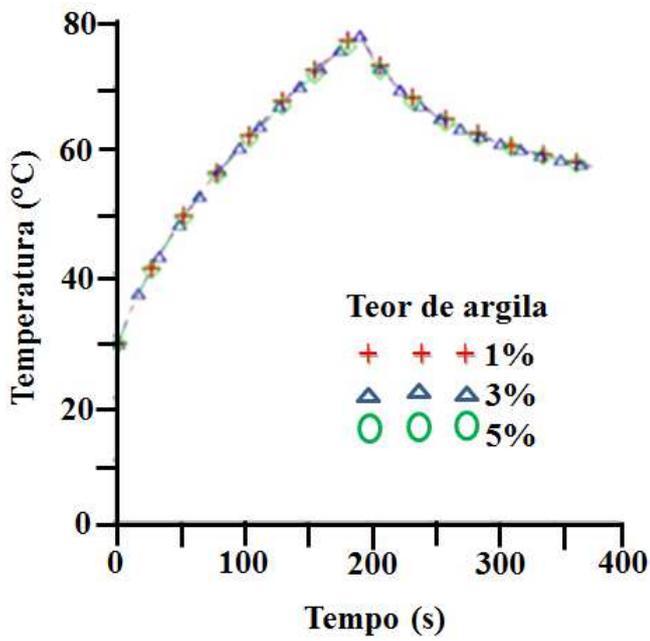
O comportamento da temperatura com o percentual de 1% de argila nas condições de contorno apresentadas, ou seja, $h=20 \text{ W/m}^2\text{K}$ não apresenta uma variação elevada de temperatura quando comparado com $h=10 \text{ W/m}^2\text{K}$. Isto significa que para um percentual pequeno de argila inserido na amostra, não ocorre variação significativa na distribuição de temperatura, isso para o modelo teórico. Pode-se atribuir esta variação dos resultados apresentados às condições ambientais no momento em que o experimento foi realizado, tais como velocidade do ar (corrente de vento) ou a temperatura externa durante o procedimento fazendo com que os resultados se apresentem divergentes daqueles obtidos experimentalmente, assim como, a imprecisão na localização do termopar analisado.

5.2.4. Cinéticas de aquecimento e resfriamento em compósitos com teores inferiores a 5% em massa

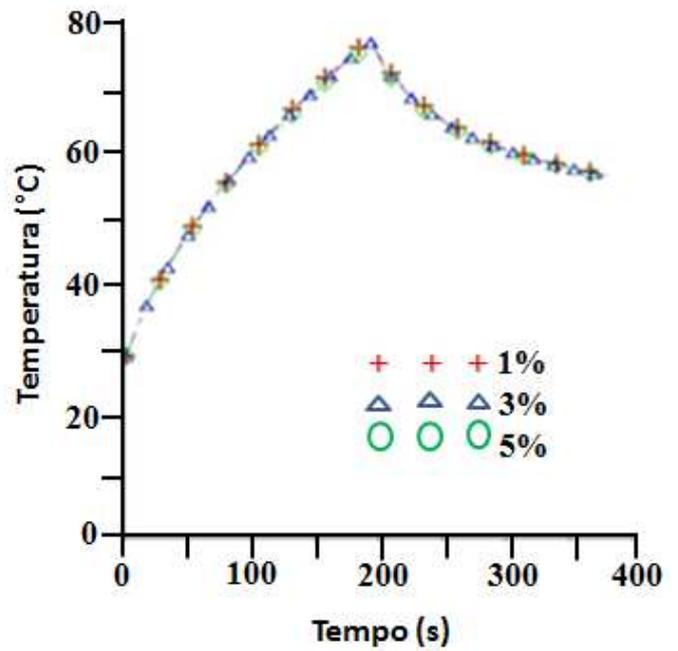
A quantidade de argila adicionada aos sistemas epoxídicos é fundamental para estabelecer as propriedades finais dos nanocompósitos. Vários pesquisadores (Feng et al., 2001; Kornmann et al., 2001; Ash et al., 2002; Becker et al., 2002; Pham et al., 2003; Ratna et al., 2003; Ray e Okamoto, 2003; Utracki 2004; Wang et al., 2007; Leite et al., 2010) mostraram que pequenas quantidades de carga (teores inferiores a 5% em massa) são suficientes para alcançar melhorias nas propriedades da matriz.

Na Figura 43, apresentam-se os perfis de temperatura obtidos nos termopares (1, 2 e 3) em função da corrente (2,0 A) no tempo total de 382 s, variando-se apenas o teor de argila presente no nanocompósito (1 %, 3 % e 5 %).

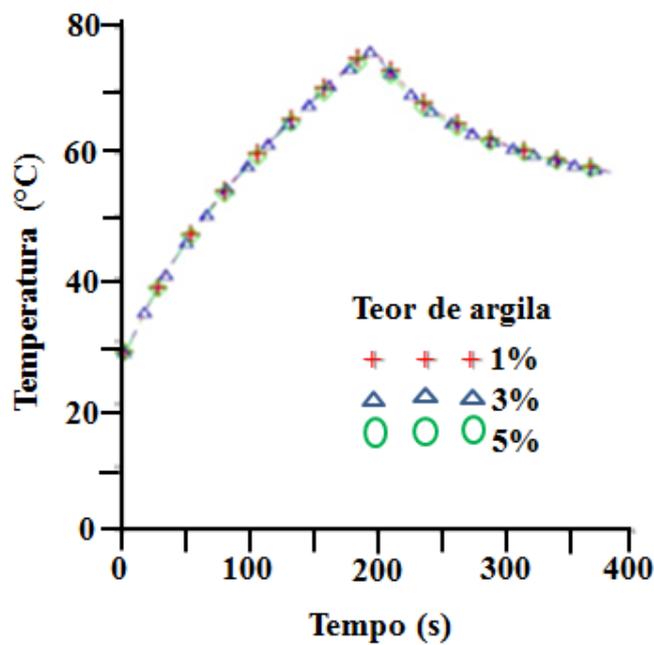
Verifica-se nos gráficos, uma semelhança bastante significativa no comportamento dos resultados obtidos para o perfil de temperatura de cada termopar. Analisando especificamente a Figura 43a, observa-se que as curvas de temperatura representativas para cada teor de argila se encontram muito próximas. Isto implica dizer, que não houve alteração no comportamento de temperatura em função do tempo diante da variação do teor de argila. Percebe-se ainda, que o aquecimento não linear atingiu uma temperatura máxima em torno de 80°C em aproximadamente 200 s e em seguida tem-se o resfriamento (também não linear), sendo representado pela declividade da curva.



(a) Termopar 1



b) Termopar 2



(c) Termopar 3

Figura 43. Perfil de temperatura em função do tempo com variação do teor de argila (1 %, 3 % e 5 %) para uma corrente de 2,0 A

Observando os demais gráficos apresentados na Figura 43b e Figura 43c e fazendo uma comparação com a Figura 43a, pode-se verificar que os mesmos apresentam praticamente o mesmo comportamento, com uma pequena variação

no perfil da curva de temperatura em função do tempo, que visualmente parece insignificante. Desta forma, a variação do teor de argila não influenciou de forma significativa no perfil de temperatura na faixa de corrente elétrica estudado nesta pesquisa (0,5; 1,0 e 2,0 A).

Na Figura 44, apresenta-se o perfil de temperatura obtido pelo termopar 1 em função da corrente (1,0 A) com variação no teor de argila no tempo total simulado (382 s).

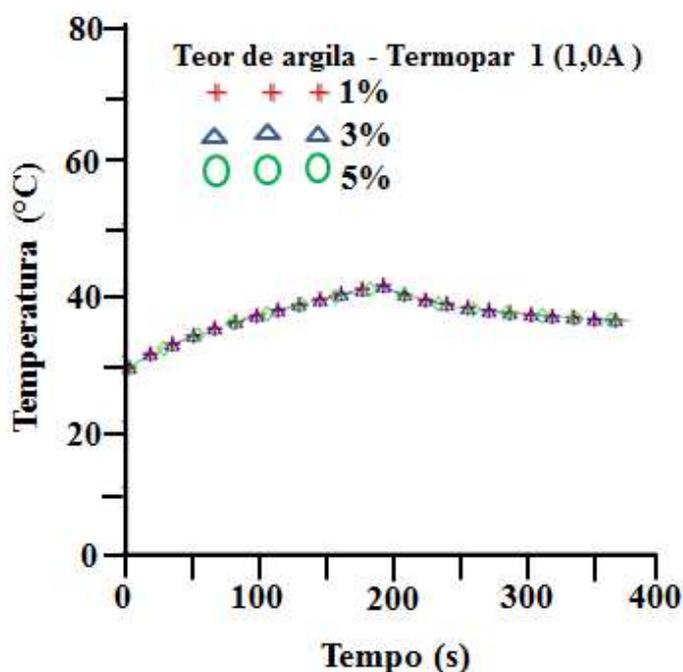


Figura 44. Perfil de temperatura em função do tempo com variação do teor de argila (1 %, 3 % e 5 %) para o termopar 1 utilizando uma corrente de 1,0 A

Analisando-se o gráfico, percebe-se que a temperatura máxima atingida ocorreu no instante de 194 s em torno de 40°C para os teores de argila diferentes (1 %, 3 % e 5%) utilizando-se uma corrente de mesma amperagem. Fazendo-se uma comparação com a Figura 43, é notável que o perfil de temperatura foi reduzido à metade em relação a temperatura máxima apresentada, ou seja, ao diminuir a corrente, a curva de temperatura foi afetada; a corrente elétrica sendo termo fonte é responsável pela geração de calor, e consequentemente contribui para o aquecimento do compósito.

Da mesma forma, ocorre para o gráfico ilustrado na Figura 45. O perfil de temperatura diminui ao se utilizar uma corrente de 0,5 A. Percebe-se que a

temperatura máxima atingida é em torno de 30°C no instante de 194 s. Isto implica dizer, que ao diminuir a intensidade da corrente, teve-se um decaimento da curva de temperatura. Praticamente não houve aquecimento do compósito, já que o mesmo está a 28°C no início do processo. Isto implica dizer que todo o calor gerado pela corrente elétrica é perdido para o ambiente externo por convecção natural (equilíbrio térmico).

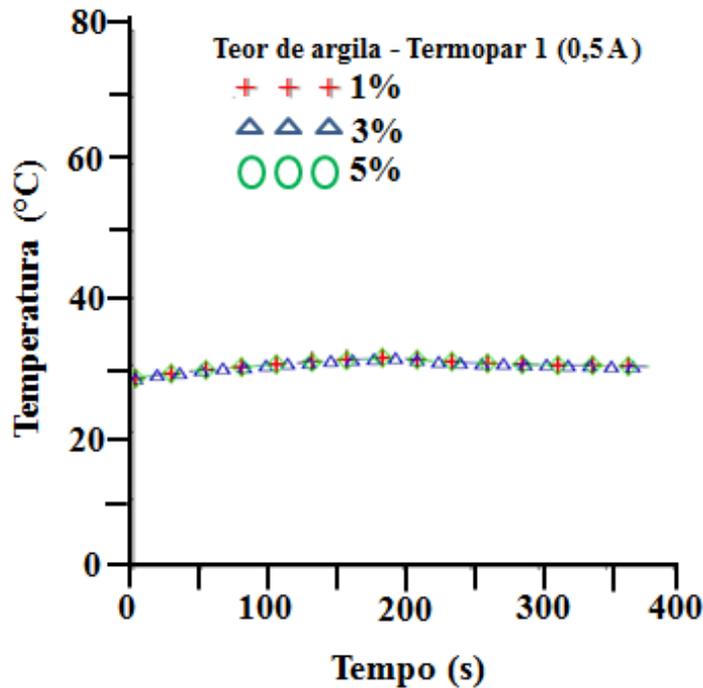


Figura 45. Perfil de temperatura em função do tempo com variação do teor de argila (1 %, 3 % e 5 %) para o termopar 1 utilizando uma corrente de 0,5 A

Para melhor visualização do efeito da corrente sobre o perfil de temperatura, fixou-se o teor de argila em 5 % e variou-se a intensidade da corrente, obtendo-se o resultado mostrado na Figura 46. Constata-se que a corrente de 2,0 A apresenta o maior perfil de temperatura, posteriormente tem-se a corrente de 1,0 A e por fim encontra-se a corrente de 0,5 A. É perceptível esse distanciamento das curvas, quando feita essa comparação diante das correntes apresentadas. Isto comprova que o aquecimento do compósito ocorreu de forma diferenciada para cada intensidade de corrente, ou seja, quanto maior for a corrente utilizada, maior será o aquecimento e conseqüentemente obter-se-ão resultados com temperaturas mais elevadas.

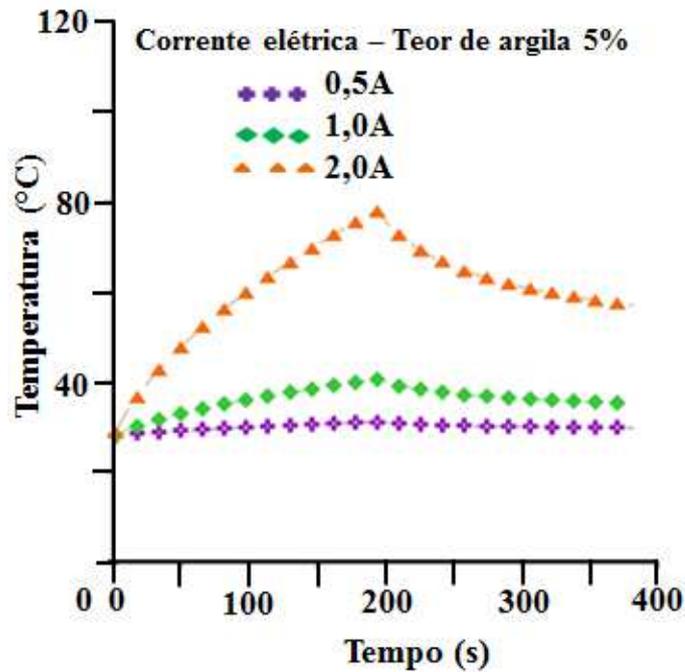


Figura 46. Perfil de temperatura em função do tempo com variação da corrente elétrica (0,5 A, 1,0 A e 2,0 A) para o teor de argila de 5 %

O gráfico ilustrado na Figura 47 apresenta os perfis de temperatura obtidos através da simulação numérica, para dois locais diferentes no compósito: um deles estava posicionado na superfície do compósito e outro no ponto do termopar 1, que se encontra localizado no interior da resina. Desta forma, pôde-se verificar o comportamento da temperatura nos locais indicados em função do tempo.

Analisando cada caso, observa-se que o perfil de temperatura apresentado pelo termopar 1 é mais elevado quando comparado com os resultados obtidos na superfície do compósito. Isto ocorre, devido o calor concentrado na região que estão posicionados os fios de Ni-Ti no interior da matriz, que por sua vez, tem por finalidade conduzir a passagem da corrente elétrica que fará o aquecimento do compósito. Com o aumento da corrente elétrica, até 300% (0,5 A a 2,0A), foi possível observar aumento na temperatura máxima do compósito em 51% na faixa de temperatura entre 28°C e 78°C. O comportamento da cinética de aquecimento dos compósitos diverge dos apresentados durante o resfriamento em 200%, observou-se aumento de 51% na temperatura do material, enquanto no resfriamento no mesmo intervalo de tempo o decréscimo foi aproximadamente 30%.

Vale salientar, que o termopar 1 está localizado entre os fios de menor distância, onde o aquecimento é mais intenso, devido ao fluxo de calor presente nesta região. Embora a potência dissipada pelos fios seja constante, a distribuição de calor não é uniforme, de tal forma que, na superfície, as temperaturas apresentadas são relativamente mais baixas em relação ao interior do compósito. Comportamento semelhante foi verificado quando do estudo experimental, resultados apresentados na Tabela 5.

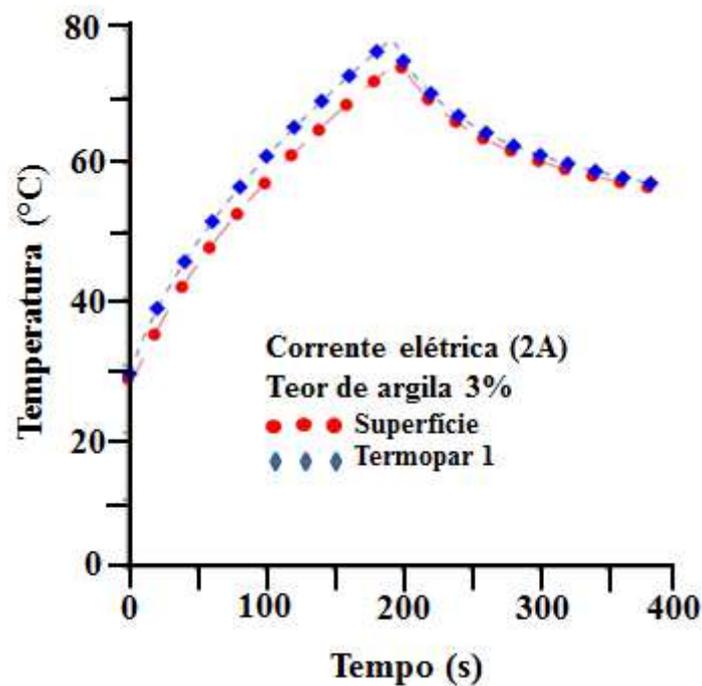


Figura 47. Perfil de temperatura na superfície e no interior do compósito em função do tempo.

5.2.4.1. Distribuição de temperatura para compósitos com 1, 3 e 5 % de argila

Na Figura 48 apresenta-se a distribuição de temperatura em um plano transversal, localizado no centro da geometria, para os teores de argila de 1 %, 3 % e 5 % e corrente elétrica de 2,0 A. Pode-se observar que a temperatura máxima obtida para um teor de argila (1%) corresponde à 81,41°C. A temperatura atinge esse valor máximo no instante de 194 s, ou seja, exatamente no mesmo momento em que a corrente de 2,0 A é “desligada”, passando a ter intensidade nula, iniciando-se a partir deste tempo o resfriamento do compósito por meio de convecção natural. Da mesma forma, ocorre para os teores de argila de 3 % e 5 %, onde a temperatura máxima atingida apresenta os seguintes valores: 81,20°C e 80,66°C, respectivamente.

Ao se analisar detalhadamente a distribuição de temperatura que ocorre no interior do sólido, pode-se observar que nas laterais do compósito, obteve-se temperaturas em torno de 50°C para os casos apresentados, mostrando o quanto o compósito está aquecido em relação a temperatura do meio externo estabelecida previamente nas condições iniciais de 28°C. Já no centro do compósito, percebe-se uma concentração de calor nesta região, onde as temperaturas são mais elevadas, devido à proximidade dos fios de Ni-Ti que estão submetidos a uma corrente de 2,0 A. Constata-se através desta imagem (Figura 48), que o fio central está sendo superaquecido, influenciando assim nos demais fios posicionados ao seu redor. O fio localizado à sua esquerda recebe uma maior quantidade de calor dissipado pelo fio central, uma vez que a distância entre eles é menor, quando comparado com o fio à direita. Este fenômeno ocorrido é consequência da forte interação, em termos de calor conduzido, entre o fio central e o fio localizado a sua esquerda.

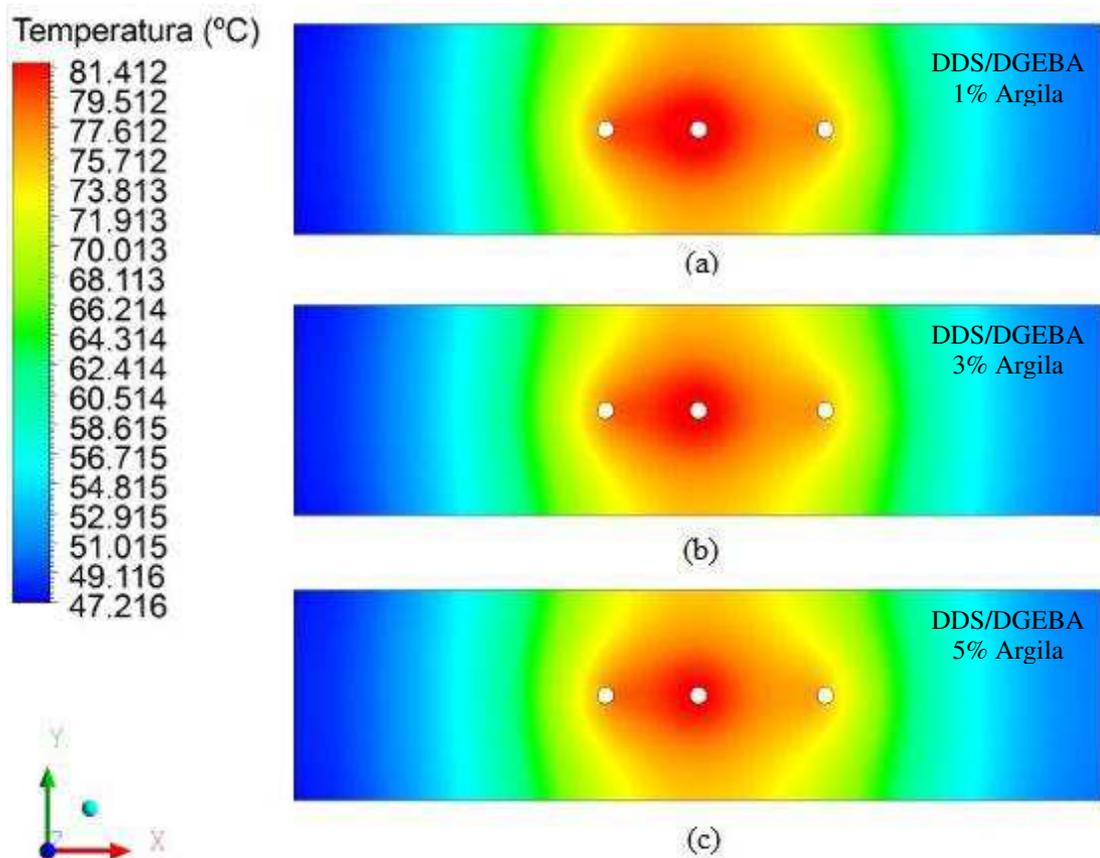


Figura 48. Distribuição de temperatura na seção transversal localizada no centro do compósito ($z = 0,1$ m) para teores de argila de (a) 1 %, (b) 3 % e (c) 5 % para uma corrente de 2,0 A em $t = 194$ s

Realizando uma comparação da temperatura máxima atingida para os três casos, verifica-se uma pequena variação desta temperatura para cada teor de argila apresentado. Isto implica dizer, que o teor de argila presente no compósito não afetou no aquecimento do mesmo, pois esta pequena variação se torna desprezível no comportamento da temperatura.

Estes resultados diferem dos estudos realizados por alguns pesquisadores (Kaviratna et al., 1995; Kotsilkova, 2007) onde visualizaram que a matriz nanocompósitos apresentam consideráveis ganhos em propriedades térmicas, mecânicas, termomecânicas, de barreira a gases e líquidos e de retardância de chamas. Os nanocompósitos polímero/argila têm atraído considerável atenção nos últimos anos (Messersmith e Giannelis, 1995; Sinha, 2004,). Uma das vantagens dos nanocompósitos face aos compósitos tradicionais é o fato de se utilizar quantidades reduzidas dos agentes de reforço (menor que 5% em massa), o que permite em alguns casos o melhoramento nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas sem comprometer densidade e processabilidade.

Na Figura 49, faz-se uma comparação dos resultados obtidos para o teor de argila de 5 %, analisando o efeito da variação da corrente elétrica (0,5 A; 1,0 A e 2,0 A). Ao observar a distribuição de temperatura para cada corrente especificada, é visível a diferença nos perfis de temperatura. A Figura 49c, mostra um aquecimento superior atingindo uma temperatura máxima de 80,66°C em relação à Figura 49a, que apenas atinge o valor de 31,29°C, ou seja, houve um aumento de aproximadamente 3,5 vezes em relação à temperatura máxima apresentada na Figura 49c, onde a corrente utilizada corresponde a 2,0 A e 0,5 A, respectivamente. Já quando comparada a Figura 49b, houve um aumento de 2 vezes na temperatura máxima em relação à Figura 49c. Isto mostra que a intensidade da corrente influencia de forma significativa no aquecimento do material, como esperado.

Uma característica interessante para nanocompósitos epóxi/argila que receberá LMF quando aquecidos com correntes a 2,0A, uma vez que chegam na faixa de transformação das LMF de interesse (60 °C a 90 °C).

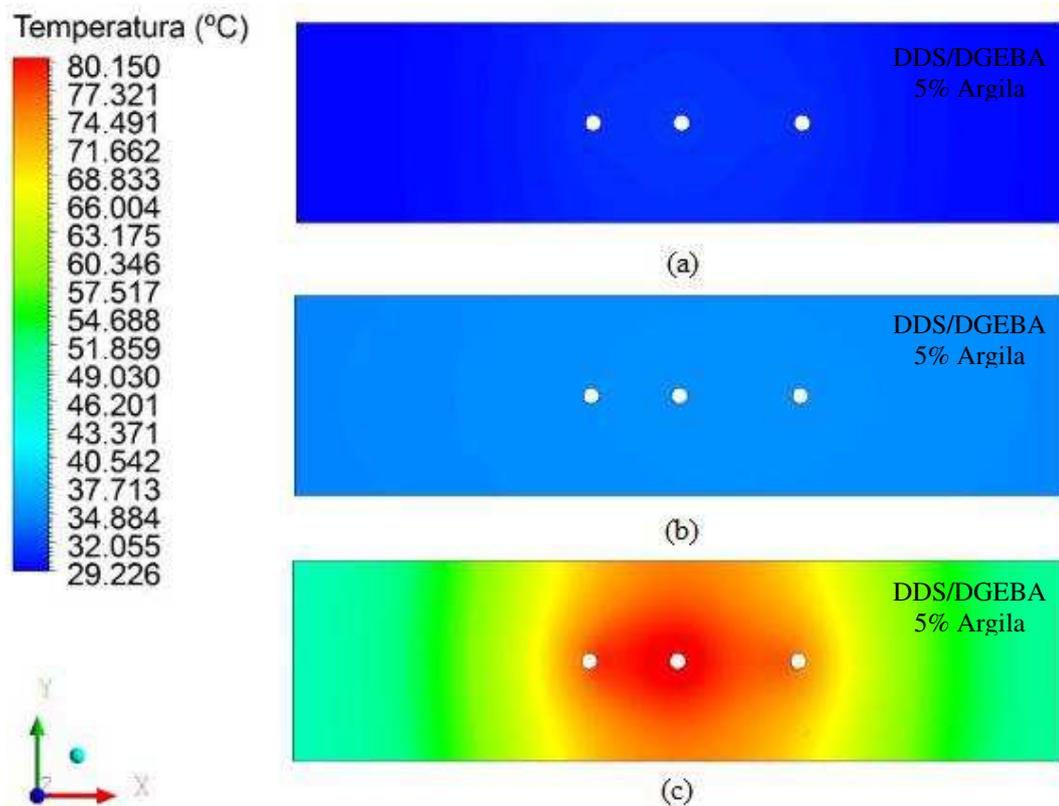


Figura 49. Distribuição de temperatura na seção transversal localizada no centro do compósito ($z = 0,1$ m) para corrente elétrica de (a) 0,5 A; (b) 1,0 A e (c) 2,0 A e teor de argila de 5 %

Antes mesmo de determinar a corrente, é necessário conhecer as propriedades térmicas da matriz, principalmente a temperatura de transição vítrea (T_g) do material. Uma das dificuldades encontradas em se obter materiais compósitos a base de resina epóxi e fios de Ni-Ti embebidos, refere-se ao fato do aquecimento resistivo desses fios originarem temperaturas próximas aquela de transição vítrea da resina epóxi, causando uma expressiva redução do módulo de elasticidade do compósito ativo.

Portanto, é necessário que a T_g da matriz polimérica seja superior a temperatura de transformação da LMF, garantindo a ativação dos fios sem causar excessivo amolecimento da matriz até a temperatura de ativação da LMF. Acredita-se que, com uma matriz polimérica epóxi/argila organofílica pode ser possível obter um nanocompósito que apresente valores de T_g acima da temperatura de transformação de uma LMF Ni-Ti típica, além de estabilidade térmica suficiente entre 40 e 90 °C, originando um sistema ativo com capacidade de responder a estímulos térmicos quando solicitado.

A Figura 50 representa a análise realizada para a amostra com teor de argila de 3 % e para uma corrente de 1,0 A. A distribuição de temperatura do sólido foi verificada a partir dos três planos traçados (XY, XZ e YZ), com intuito de se obter uma melhor visualização do perfil de temperatura na seção desejada.

No plano XY apresenta-se a distribuição de temperatura localizada no centro do compósito ($z = 0,1\text{m}$). A partir desta imagem (Figura 50a), verifica-se a não uniformidade na condução de calor existente nesta região; na parte central onde estão localizados os fios de Ni-Ti, o gradiente de temperatura é mais intenso, possuindo assim uma temperatura máxima de 41,30°C. Já em locais próximos a parede do compósito a temperatura chega a atingir apenas 32,85°C. Isto mostra que o efeito do calor gerado atinge esse local com menos intensidade, portanto, tem-se uma temperatura mais baixa, devido a resistência térmica a condução de calor oferecida pelo compósito.

Vale salientar que a diferença entre as temperaturas máxima e mínima é pequena, quando a corrente utilizada é de 1,0 A. Quando comparada a Figura 50b, onde a corrente utilizada no processo corresponde a 2,0 A, o aquecimento é maior e em consequência disto, apresenta uma temperatura mais elevada.

O plano YZ da Figura 50b também se encontra centralizado, sendo que observa-se a distribuição de temperatura ao longo do eixo z, de acordo com as

seguintes coordenadas: $x = 0$ m, $y = 0,002$ m e $z = 0,200$ m. Este plano está localizado exatamente na região que contém o fio central, permitindo assim uma visualização longitudinal da zona de aquecimento concentrada ao longo desse fio. Verificou-se que ocorre uma variação das zonas de aquecimento, a medida que se distancia da região central onde predomina-se temperaturas elevadas decorrentes do aquecimento dos fios. Logo a temperatura tende a diminuir e isto pode ser verificado em locais próximos as paredes superior e inferior, como ilustrado na Figura 50c.

As regiões analisadas nas Figura 50 (b) e (c) apresentam simetria na distribuição de temperatura, pois o comportamento da temperatura é idêntico tanto acima quanto abaixo da região central. Isto ocorre devido a relação espessura e comprimento do sólido ser muito pequena, fazendo com que o fluxo de calor apresente-se de maneira praticamente radial.

Na Figura 50d, verifica-se a distribuição de temperatura no interior do compósito em várias direções x , y e z . Todos os planos foram traçados numa mesma amostra, com o objetivo de mostrar como é feita essa distribuição, em que locais se encontram as zonas de aquecimento e verificar se há simetria ou uniformidade diante do que está sendo exposto, facilitando, desta forma, a visualização e interpretação dos resultados obtidos.

Ao analisar a imagem (Figura 50d) permite observar que, a região central é a zona mais aquecida quando comparada as outras regiões.

Entretanto, o que se observou, de fato, foi que o mecanismo de transferência de calor, por condução (da liga a matriz) teve contribuição das ligas localizadas em sua vizinhança, de forma que a parte central se aqueça mais rapidamente que nas extremidades, estabelecendo assim o padrão de temperatura ilustrado na Figura 50.

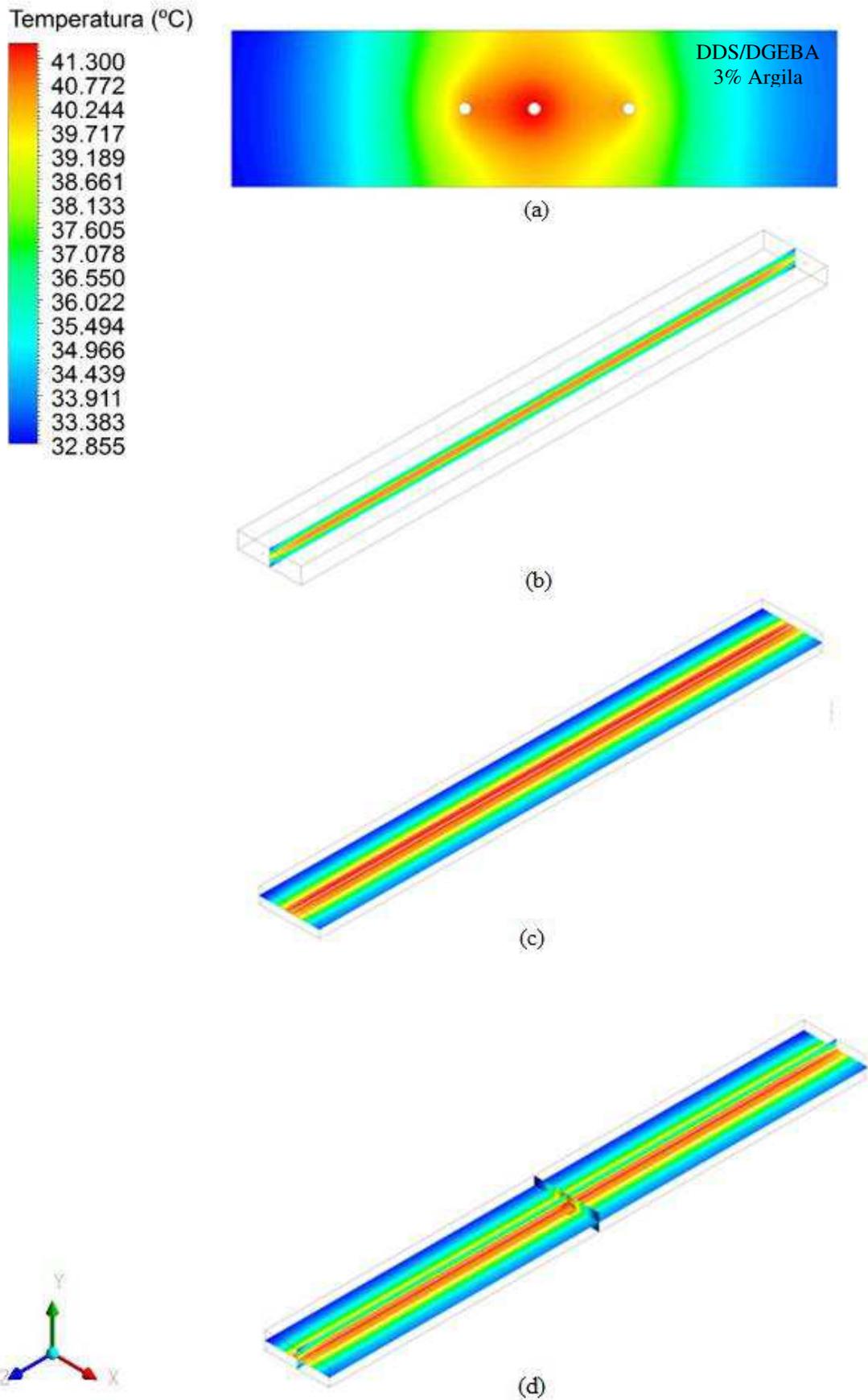


Figura 50. Distribuição de temperatura no compósito com teor de argila de 3 % e corrente elétrica de 1,0 A (a) plano XY, (b) plano YZ, (c) plano XZ e (d) todos os planos

5.2.5. Estudo Teórico em compósitos com 5 fios

A fim de avaliar o comportamento térmico com maior fração em volume de fios de Ni-Ti, foi realizado o estudo teórico de um compósito com 1% de argila e fios de Ni-Ti embebidos. A Figura 51 apresenta o comportamento da temperatura em função do tempo em três localizações pontuais distintas, onde cada uma delas representa um termopar.

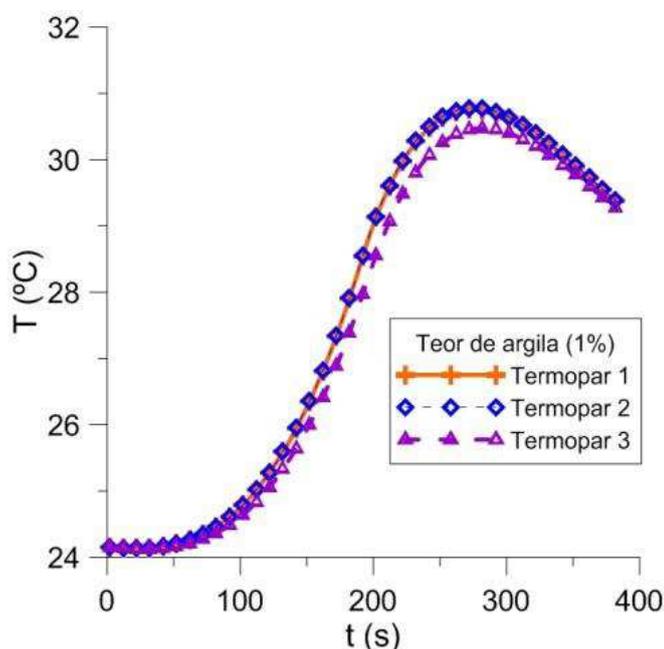


Figura 51. Comportamento da temperatura em função do tempo para uma corrente de 2,0A.

Pode-se observar pela na Figura 51 que os termopares localizados entre os fios apresentam a mesma intensidade de temperatura, ou seja, a distribuição de temperatura ao longo do tempo é representado de forma uniforme. O comportamento verificado pelo ponto que representa o termopar 3, ligeiramente superior, apresentou uma intensidade menor de temperatura uma vez que, encontra-se mais próximo a superfície, 1 mm de profundidade, consequência do efeito convectivo na superfície, onde ocorre a perda de calor da amostra para o meio ambiente.

Os resultados permite observar uma distribuição de temperatura de maneira simétrica. A Figura 52 apresentará em um plano transversal no instante de tempo $t=220$ s.

Este caso difere dos resultados do caso experimentalmente com três fios, apresentados anteriormente. Nas imagens de distribuição de temperatura da Figura 52, observa-se maior interação entre os fios, uma vez que apresentam-se mais próximo, possibilitando um fluxo de calor de maneira simétrica, os fios interagem entre eles, diferentemente do caso com três fios, onde observa-se a interação com apenas dois fios, o que justifica os menores valores de temperatura no modelo com 5 fios, desta forma, sendo influenciado pela simetria e distribuição dos fios, apresentando menor fluxo de calor.

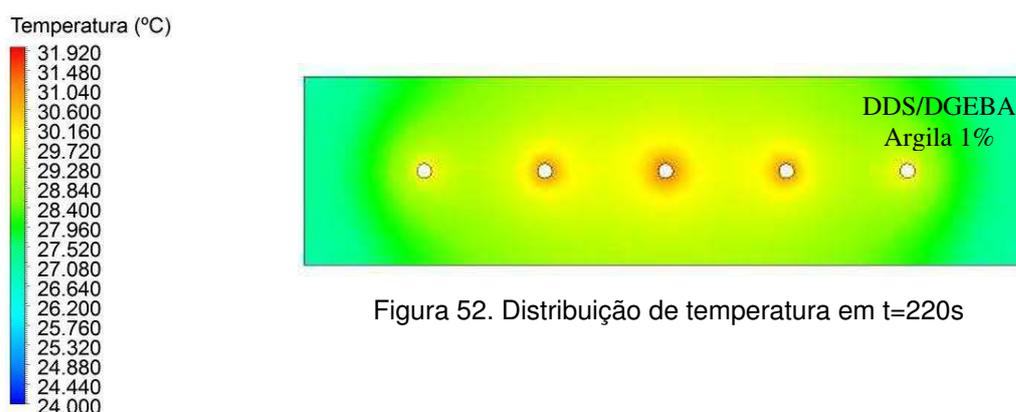


Figura 52. Distribuição de temperatura em t=220s

O fluxo de calor se apresenta de forma radial, onde se percebe uma região de temperatura mais elevada, próxima a superfície dos fios. Nos fios que se encontram nas extremidades, apresentam distribuições de temperatura inferiores a região central, consequência da perda de calor por convecção das extremidades do compósito com o meio externo.

Reis et al. (2010) realizaram, experimento com 5 fios de ligas de memória de forma, embebidos no interior de uma matriz polimérica, denominada SMAHC (*Shape Memory Alloy Hybrids Composite*), da mesma forma que no experimento teórico o aquecimento foi realizado progressivamente por corrente elétrica. No estudo o experimento avaliou os níveis de vibração na viga.

Atrativa funcionalidade foi demonstrada pelas LMF, assim como mecanismo de enrijecimento adaptivo para uma viga compósita.

A Figura 53 apresenta a distribuição de temperatura em uma seção transversal da amostra para diferentes instantes de tempo, onde se torna possível visualizar o efeito de aquecimento e resfriamento da amostra.

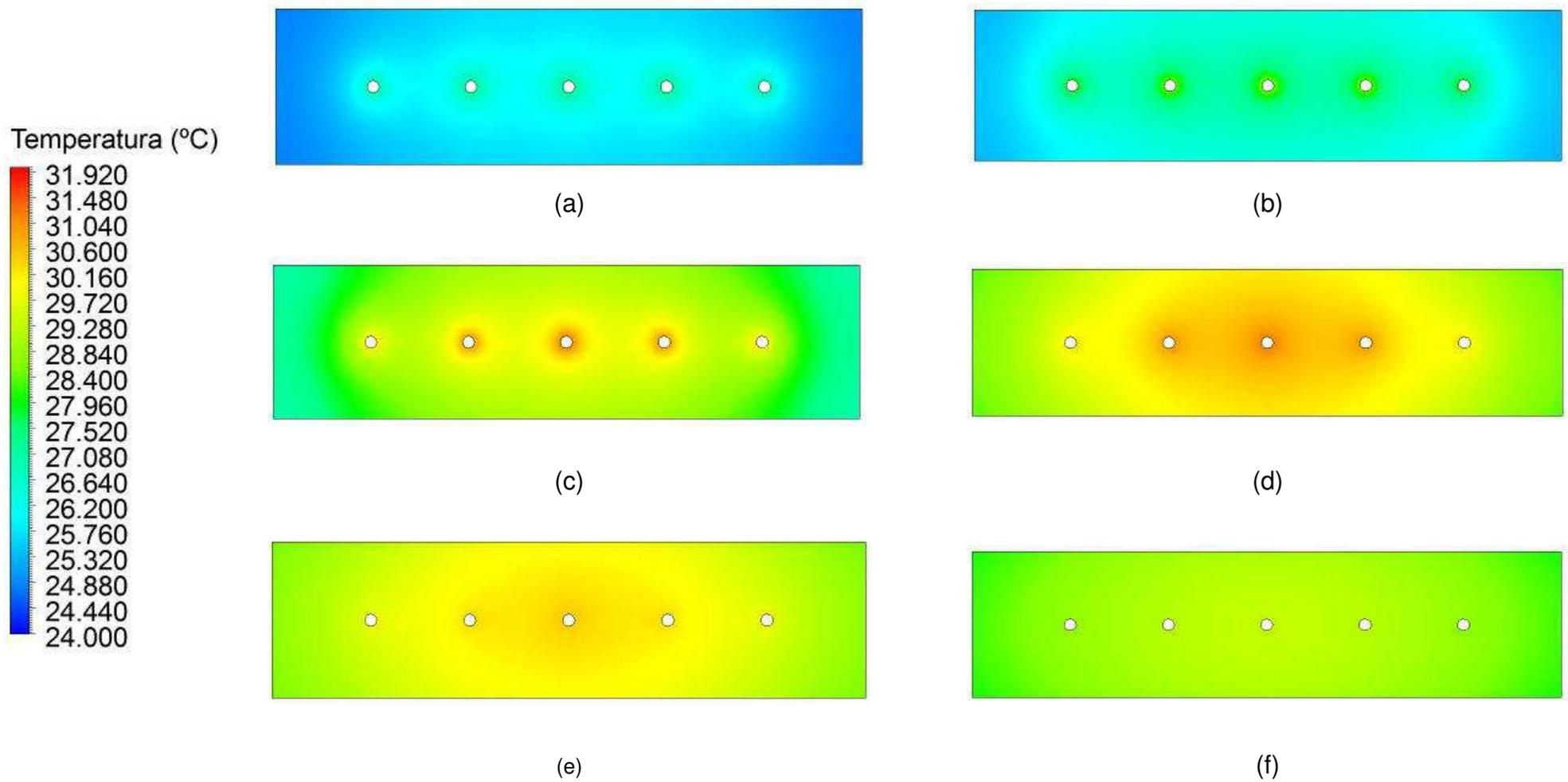


Figura 53. Distribuição de temperatura para os instantes de tempo de (a) $t=150s$, (b) $t=170s$, (c) $t=220s$, (d) $t=280s$, (e) $t=320s$ e (f) $t=382s$. Para nanocompósitos contendo 1% em argila

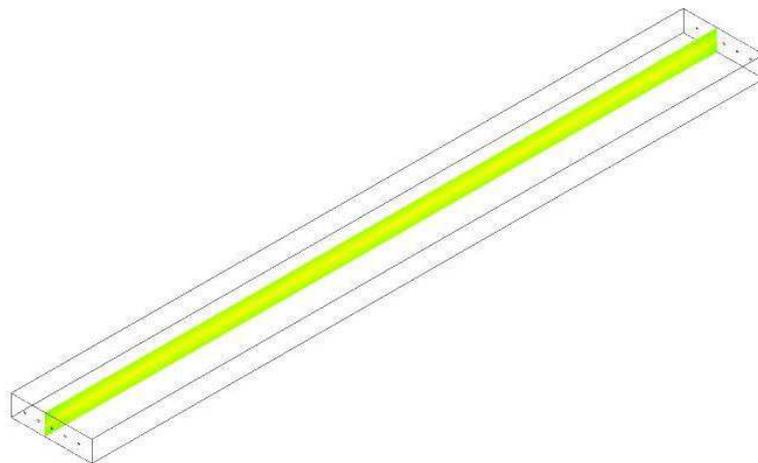
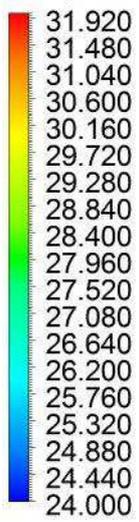
No instante de tempo de $t=280s$, é possível observar a região de maior aquecimento representada pela zona vermelha, com maior distribuição de temperatura, ou seja, a perda de calor na superfície se apresenta maior do que o calor gerado, caracterizando um resfriamento.

A Figura 54 apresenta a distribuição de temperatura em um instante de tempo de $t=220s$ em planos longitudinais no interior da amostra.

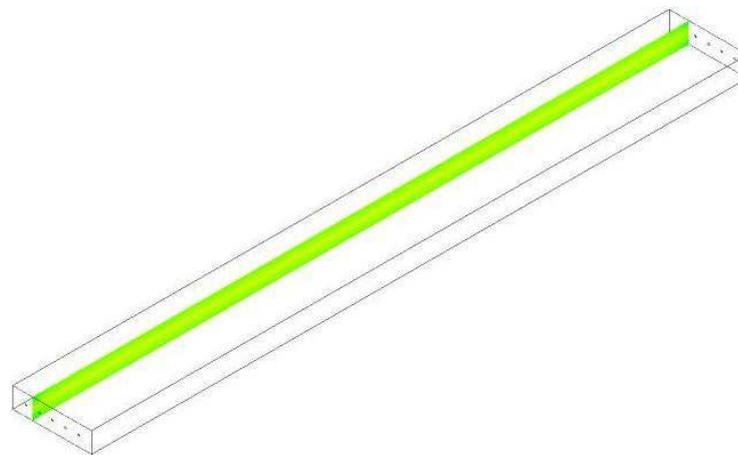
Observando a Figura 54, a distribuição de temperatura no interior da amostra é variável ao longo do eixo x . O plano em que $x= 2mm$ localiza-se na região mais central, onde o calor é mais intenso apresenta uma variação de temperatura de $28,48 - 29,76$ °C. No plano em que $x= 6$ mm, a variação de temperatura é de $28,05 - 29,26$ °C. Já no plano em que $x= 10$ mm, a variação de temperatura é de $27,05 - 27,88$ °C.

Através dos planos traçados, pode-se verificar que, a medida em que se aumenta a distância do fio central, zona onde o calor é mais intenso, a temperatura diminui. A causa deste efeito é a influência da convecção no processo de transferência de calor, pois, como o aumento da distância do fio central, menor a distância da parede lateral.

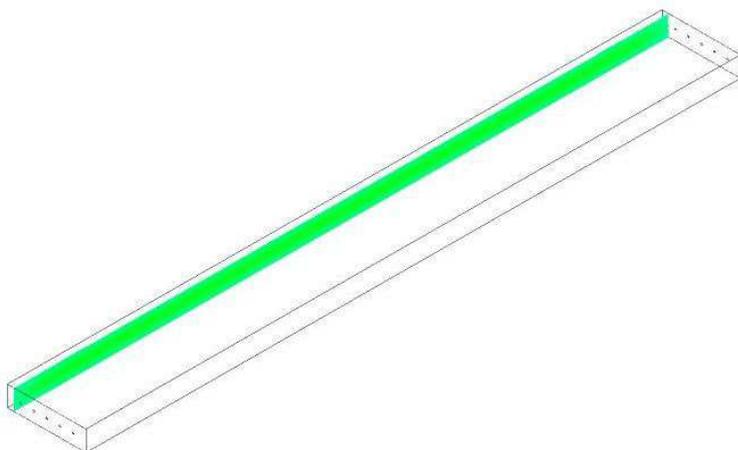
Temperatura (°C)



(a)



(b)



(c)

Figura 54. Distribuição de temperatura nos planos longitudinais em (a) $x=2$ mm, (b) $x=6$ mm e (c) $x=10$ mm

A Figura 55 apresenta o comportamento pontual da temperatura em função do tempo, nas posições especificadas para uma amostra com 1%, 3% e 5% de argila.

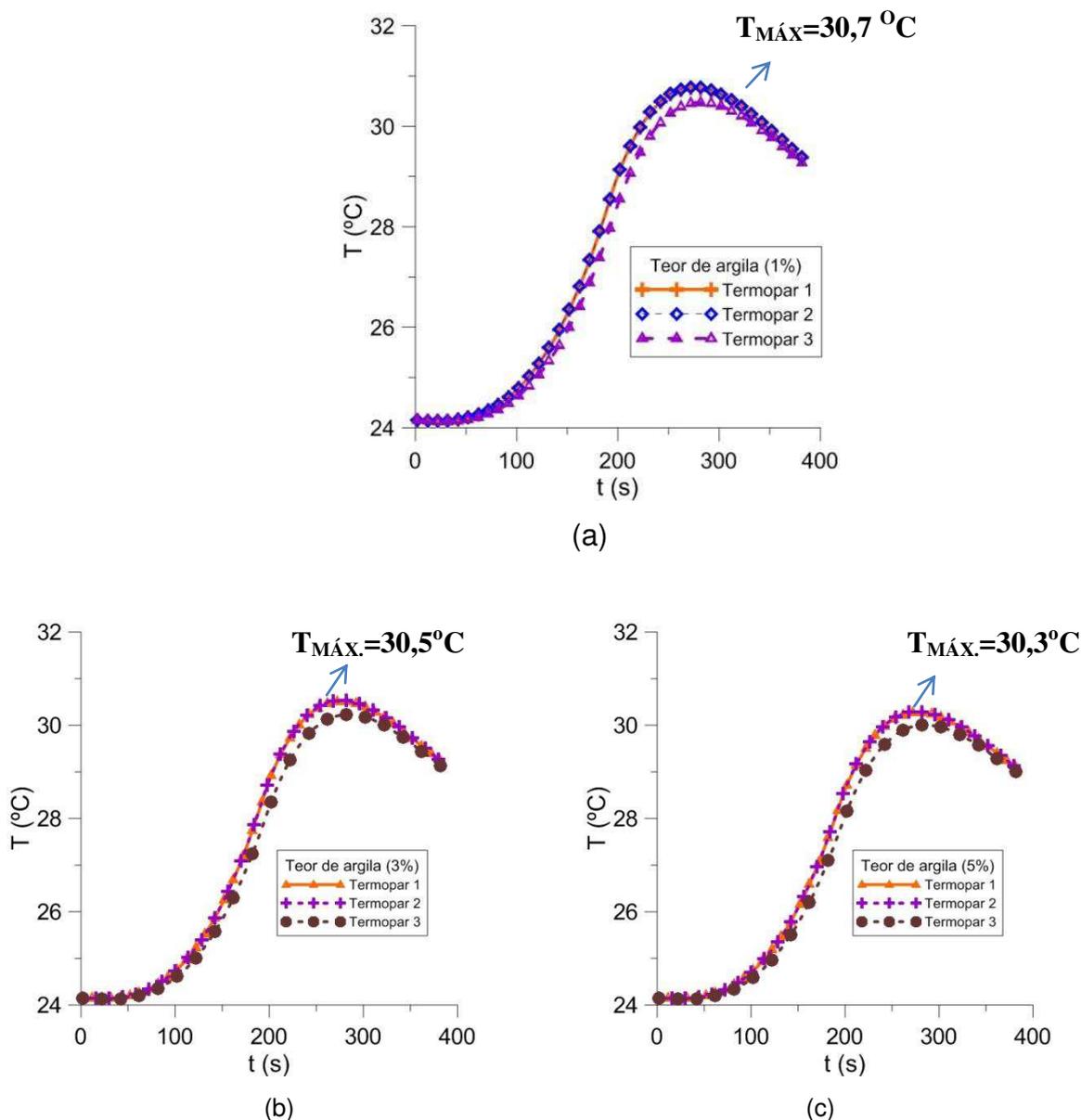


Figura 55. Comportamento da temperatura para uma amostra. (a) 1%de argila, (b) 3%de argila, (c) 5% de argila

Observa-se comportamento semelhante nos resultados de variação de temperatura com a variação do teor de argila na temperatura das amostras em função do tempo, não oferece influência significativa no comportamento da temperatura apesar das condições de contorno utilizadas na simulação tenham sido idênticas.

A fração volumétrica de fios no interior da matriz, quando aquecidos por efeito Joule, observa-se maior distribuição de temperatura ao longo da amostra.

Os dados analisados na Figura 56 são referentes ao termopar que se localiza entre os fios, uma vez que a distribuição de temperatura se apresenta simétrica, devido à distribuição dos fios, além de apresentarem um aquecimento mais elevado.

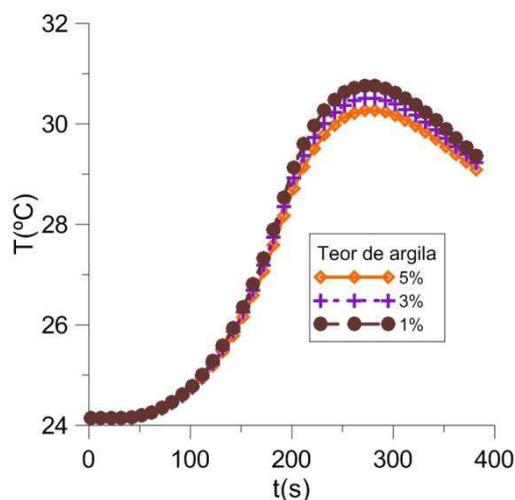


Figura 56. Efeito do teor de argila no comportamento da temperatura em função do tempo.

Analisando a Figura 56, observa-se que as curvas de temperatura obtidas apresentaram pequenas variações em intensidade quando comparadas entre si. Isto significa que a argila apresenta uma pequena influência sobre o fluxo de calor no interior da amostra, quando inserida em pequenas percentagens.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Nanocompósitos foram obtidos quando 1% de argila organofílica comercial (Cloisite 20A), sendo incorporada à matriz polimérica curada com agente de cura DDS;
- Fios de Ni-Ti foram incorporados a matriz estudada, obtendo compósitos de baixa fração volumétrica, 0,38% e 0,63%, cujo potencial de ativação é suficientemente baixo, haja visto que, fração volumétrica ideais para visualizar o EMF em compósitos se encontra próximo a 3,5%.
- A temperatura de transição vítrea apresentadas pelo sistema epoxídico curado com o endurecedor DDS se mostraram interessantes para que fios de LMF Ni-Ti fossem embebidos no nanocompósito, uma vez que apresentou alta T_g , (191°C) suficiente para suportar o aquecimento de fios Ni-Ti na faixa de transformação de fase ($A_s= 52,77^\circ\text{C}$ e $A_f= 70,81^\circ\text{C}$);).
- O modelo matemático utilizado reproduziu o fenômeno de transferência de calor no interior da matriz polimérica nanocompósitos, obtendo resultados coerentes e aproximados aos resultados obtidos experimentalmente, com erro inferior a 6%.
- A termografia apresenta potencial para ser usada no monitoramento qualitativo e quantitativo de superfícies de compósitos poliméricos quando submetidos a aquecimento por efeito Joule, possibilitando identificar uma diferença de temperatura de até 2,0°C quando o sistema atingiu a temperatura máxima, aproximadamente 200 segundos.
- Os termogramas sugerem que a transmissão de calor por condução através dos compósitos foi influenciada pela intensidade da corrente e pelo teor de argila, o que afetou de forma distinta as regiões estudadas. A técnica infravermelho apresenta boa sensibilidade para materiais diferentes.

- Com o incremento da corrente elétrica, até 400% (0,5 A a 2,0A), foi possível observar aumento na temperatura máxima do compósito em 51% na faixa de temperatura entre 28°C e 78°C.
- O comportamento da cinética de aquecimento dos compósitos diverge dos apresentados durante o resfriamento em 200%, observou-se aumento de 51% na temperatura do material, enquanto no resfriamento no mesmo intervalo de tempo o decréscimo foi aproximadamente 30%.
- A localização dos fios na matriz, o número de fios (3 e 5 fios), o teor de argila (1, 3, 5 e 10%) e o coeficiente de transferência de calor (10 e 20 Wm²K) podem afetar a distribuição da temperatura no interior dos compósitos, assim como a fração volumétrica, onde constatou-se que quanto a fração volumétrica foi de 0,63% e os fios espaçados simetricamente, foi verificado maior distribuição de temperatura.

Finalmente, este estudo permitiu constatar que os compósitos ativos a base de resina epóxi e argila organofílica e fios de Ni-Ti embebidos podem ser obtidos, com possibilidade de aplicação em diferentes campos da engenharia. A avaliação da distribuição da temperatura através do estudo teórico, dessa classe de materiais tanto no interior da matriz quanto em sua superfície, permite realiza a seleção do material de acordo com sua aplicação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os conhecimentos produzidos a partir deste trabalho representam o ponto de partida para vários outros estudos possíveis de serem realizados. Assim sendo, algumas recomendações de estudos futuros são:

- Propor uma modelagem matemática para produzir a distribuição de temperatura no interior de um compósito com matriz nanocompósito, no comportamento termomecânico e a influência da transformação de fase do fio com EMF na matriz.
- Avaliar o comportamento teórico e experimental em compósitos a base de resina epóxi e argila organofílica quando a fração volumétrica de fios for superior a 3,5%.
- Avaliar o efeito do aquecimento intermitente no comportamento termomecânico em compósitos ativos.

REFERÊNCIAS

ABACHA.N, KUBOUCHI. M, TSUDA, K, SAKAI, T. Performance of epoxy-nanocomposite under corrosive environment. **eXPRESS Polymer Letter**, v. 1, p.364–369, 2007.

ALCÂNTARA, M. R. **Estudo das propriedades micro e macroscópicas de pseudo redes poliméricas interpenetradas (pseudo-RPIs) à base de resina epóxi para aplicações na área odontológica. Tese de Doutorado.** Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p.1-63, 2000.

ALMEIDA, C. N. **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/etilenodiamina modificado com nanoplateformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres. Dissertação de Mestrado.** Universidade Estadual Paulista, 2005.

ALUHELYI, P., Fabricação e comportamento termomecânico de compósitos estruturais adaptativos com filamentos de liga Ni-Ti. 2013. 219p. Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas), Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília, Brasília.

AMARA, M., TIMCHENKO, V., EL GANAQUI, M., LEONARD, E., DE VAHL DAVIS, G., **A 3D Computational model of heat transfer coupled to phase change in multilayer materials with random thermal contact resistance**, International Journal of Thermal Sciences, v.48, p. 421-427,. 2009

AMIN, K.; G.; PATEL, M.; RANJAN, P.; PATEL, G. Studies on the curing kinetics and thermal stability of the novel tetrafunctional epoxy resin N,N,N9N9-tetrakis(2,3-epoxypropyl)- 4,49-(1,4-phenylenedioxy)dianiline. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.266, p.46-49, 1999.

ANSELMO, G. S.; DE CASTRO, W. B.; DE ARAÚJO C. J. Influence of the particle size on phase transformation temperatures of Ni-49at.%Ti Shape Memory Alloy. **Materials Science Forum**, v.660-661 p. 124-127, 2010.

ANSYS CFX – SOLVER THEORY GUIDE, 2006.

ARONHIME, M.T.; GILLHAM J.K. Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram of thermosetting polymeric systems, **Epoxy Resins and Composites II**, editado por K. Dušek, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, p.83 1986.

ASH, B.J.; SCHADLER, L.S.; SIEGE, R.W.L. Mechanical behavior of polymers and ceramic matrix nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v.44, p.83-88, 2002.

ASIF, A. ; LAKSHMANA, R. V.; SASEENDRAN, V.; NINAN, K. N. Thermoplastic toughened layered silicate epoxy ternary nanocomposites-preparation, morphology, and thermomechanical properties. **Polymer Engineering and Science**, v.10, p. 1002-10017, 2009.

BARRIE, F., FUTCH, D.B., HSU, D.H.D., MANUEL, M.V., Effect of phase on debond strength in shape memory alloy reinforced composites. **Original Research Article Materials e Design**, v. 57, p.98-102, 2014.

BAZ, A., RO, J., MUTUA, M. AND GILHEANY, J. Active control of buckling of nitiol reinforced composite beam. **Active Materials and Adaptive Structures Conference**, Arlington, v. 88, p. 167-176, 1991.

BECKER, O.; VARLEY, R.; SIMON, G. Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high functionality epoxy Resins. **Polymer**, v.43, p.4365-4373, 2002.

BIAGINI, A. B.; MARCON, T. G.; SCHMIDT, T. M.; AMICO, S. C.; M. M. C. **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, 2006. Foz do Iguaçu, PR..

BIDAUX J. E.; BATAILLARD L.; MANSON, J. A.; GOTTHARDT, R. Phase transformation behavior of thin shape memory alloy wires embedded in a polymer matrix composite. **Journal de Physique IV**, v.3, p.561-564, 1993.

BOO, W. J.; SUN, L.; WARREN, G. L.; MOGHBELLI, E.; PHAM, H.; CLEARFIELD, A.; SUE, H. J. Effect of nanoplatelet aspect ratio on mechanical properties of epoxy nanocomposites. **Polymer**, v.48, p.1075-1082, 2007.

CALLISTER Jr., W. D., Ciências e engenharia de materiais: Uma introdução. **Editora LTC**, 1999.

CARRERA, E.. Theories and finite elements for multilayered, anisotropic, composite plates and shells. **Archives of Computational Methods in Engineering** v 9, p. 87-140, 2002.

CARVELLIA, V, SAVOIA M. Assessment of plate theories for multilayered angle-ply plates. **Composite Structures**, p. 197–207, 1997

CASTILHO, W. S., **Caracterização termomecânica de compósitos híbridos com memória de forma**. 2008. 100p. Dissertação (Mestrado em Sistemas Mecatrônicos), Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília, Brasília.

CHAMKHA, A.J., KHALED, A. A., **Similarity Solutions for Hydromagnetic Simultaneous Heat and Mass transfer by Natural Convection from an**

Inclined Plate With Internal Heat Generation or Absorption, 2001, Heat and Mass Transfer, p. 117-123.

CHANDRA, R. Active shape control of composite blades using shape memory actuation, **Smart Mater Struct** , v. 10, p.1018 – 1024, 2001.

CHEN Q., LEVY C. Active Vibration Control of Elastic Beam by means of Shape Memory Alloy Layers. **Journal of Smart Materials and Structures**, v. 5, p. 400-406, 1996.

CHANG, L.C AND READ, T.A., Trans. AIME, v. 191, p.47, 1951

CHIAVERINI, V., Tecnologia mecânica: Materiais de construção mecânica. v3. Editora McGraw-Hill, 1986.

CHUNG, T.J., **Computational Fluid Dynamics**. Cambridge University Press, 2002.

COELHO A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v.30, p. 1282-1294, 2007.

DE ARAÚJO, C. J.; RODRIGUES, L. F. A.; COUTINHO NETO, J. F.; REIS, R. P. B. Fabrication and static characterization of carbon fiber reinforced polymers with embedded Ni-Ti shape memory wire actuators. **Smart Materials and Structures**, v.17, p 065004, 2008.

ELLIS, B. Chemistry and technology of epoxy resins, **London: Chapman and Hall**, p.1-90, 1996.

ENNS, J. B.; GUILLHAM, J. K. Time temperature transformation (TTT) cure diagram modeling the cure behavior of thermosets. **Journal of Applied Polymer Science**, v.28, p.2567, 1983.

ESTEVEES, A. C. C.; TIMMONS; A. B.; TRINDADE, T. **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos**. Química Nova, v.27, p.798-806, 2004.

FARIA, V., A.. **Análise numérica de frequência natural de materiais compósitos híbridos com memória de forma**. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília.

FENG, W.; A. KADI; A.; RIEDL, B. Polymerization compounding: epoxy-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering Science**, v.42, p.1827-1836, 2001.

FERZIGER, J. H., PÉRIC, M., Computational methods for fluid dynamics, Third Edition, Ed. **Springer, Berlin**, 2002.

FLETCHER, C. A. J. Computational techniques for fluid dynamics. **Berlin, Springer**, v. 1. 1991.

FORTUNA, A. R., 2000. Técnicas computacionais para dinâmica dos fluidos: conceitos básicos e aplicações, **Editora USP**, São Paulo – SP.

FOX, R.W., MCDONALD, A.T., **Introdução à Mecânica dos Fluidos**, 1998, 5ª edição. LTC Editora.

GALIMBERTI, M., Rubber-clay nanocomposites: **Science, technology and applications**. Editora Wiley, 2011.

GANDHI, M. V. AND THOMPSON, B. S., **Smart Materials and Structures**, Chapman e Hall, 1992.

GARCIA, F. G.; SILVA, P. M.; SOARES, B. G. Caracterização do sistema éter diglicidílico do bisfenol A / poliaminas alifáticas. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, v.15, p.261-297, 2005.

GEORGE, P., FREY, S., **Mesh Generation application to finite elements**, 2008, 2ª Edição, ISTE Ltd.

GERALDO, A. C. B., **Estudo do efeito de memória de forma de fios ortodônticos da liga Ni-Ti nas condições comercial e após tratamento**. 2009. 90p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GHUGAL, Y. M., Y SHIMPI, R. P. A review of refined shear deformation theories of isotropic and anisotropic laminated plates. **Journal of Reinforced Plastics and Composites** v.21, p. 775–809, 2002.

GONÇALVES, N.D.F., **Método dos Volumes Finitos em Malhas Não-Estruturadas**, 2011, Tese de Doutorado, Universidade do Porto.

GUPTA, N., LIN, T.C., SHAPIRO, M. Clay-Epoxy Nanocomposites: Processing and Properties, **Nanocomposite Materials** p.61-65, 2007.

HOWKINS, L.E., VICK, B. AND ROGERS, C.A. An Investigation of the transient Thermal Response of a Shape Memory Alloy Composite Beam. **31st Structures, Structural Dynamics and Materials Conference**, Long Beach, p.1972-1978, 1990.

HUANG, H., XU, X., **Effects of Surface Morphology on Thermal Contact Resistance**, Thermal Science, Vol.15, p. S33-S38. 2011

HUNTSMAN. **Advanced Materials (Atualização 2003)**. Disponível em: <<http://www.huntsman.com>>. Acesso em: 27 de novembro de 2012.

INCROPERA, F.P., DEWITT, D.P., BERGMAN, T.L., LAVINE, A.S., **Fundamentos da Transferência de Calor e de Massa**, 2007, 6ª Edição. LTC Editora.

JANOCH, H., 1999, **Adaptronic and Smart Structures - Basics, Material, Design and Applications**, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 438p.

JIA, Q. M.; ZHENG, M.; ZHU, Y. C.; LI, J. B.; XU, C. Z. Organically modified montmorillonite hyperbranched polyurethane–urea hybrid composites. **Progress in Organic Coatings**, v.60, p.54-62, 2007.

KAVIRATNA, P.D., LAN, T., PINNAVAIA, T. J. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites . **Chemical. Materials**. v.7, p. 2144-2150, 1995.

KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L. A. Synthesis of Epoxy-clay Nanocomposites. Influence of the Nature of the Curing Agent on Structure **Polymer** v.42, p.4493-4499, 2001.

KOTSILKOVA, R. Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications, **Smithers Rapra Technology Limited**, 2007

KUTANAEI, S.S., GHASEMI, E., BAYAT, M., **Mesh-Free Modeling of Two-Dimensional Heat Conduction between Eccentric Circular Cylinders**, 2011, International Journal of the Physical Sciences, vol.6, p. 4044-4052.

LAGOUDAS, D. C. L, TADJBAKHSI I.G. Deformation of Active Flexible Rods with Embedded Line Actuators. **Recent Development in Stability, Vibration, and Control of Structural Systems**, v. 167, p. 89-106, 1992.

LAU, K.; ZHOU, L., TAO, X., Control of natural frequencies of a clamped-clamped composite beam with embedded shape memory alloy wires. **Composite Structures**, v.58, p.39-47, 2002.

LEAL, A. S. C. **Desenvolvimento de um compósito ativo epóxi/argila organofílica incorporando fios de ligas Ni-Ti com memória de forma**, 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande-PB.

LEAL, A. S. C., DE ARAÚJO, C. J., SILVA, S.M.L. Preparação, morfologia e propriedades termomecânicas de nanocompósitos epóxi/argila organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v .6.2, p.97-102, 2011.

LEAL, A. S. C., SILVA, S. M. L., ARAÚJO, C. J., Comportamento termomecânico de compósitos ativos preparados com nanocompósitos epóxi/argila organofílica e fios de liga Ni-Ti com memória de forma. **Polímeros**. v. 22, p. 134-141, 2012.

LEAL, A.S.C, ARAÚJO, C.J., SILVA, S.M.L., LIMA, A.G.B., Development and characterization of active nanocomposites with embedded shape memory alloy wires, **Materials Science and Engineering technology**, v.44, p.972-976, 2013.

LEAL, A.S.C, ARAÚJO, C.J., SILVA, S.M.L., LIMA, A.G.B., Thermal Behavior of clay/epoxy nanocomposites, **Journal of Nano Research**, v.21, p.23-28, 2012.

LEE, J.; TAKEKOSHI, T.; GIANNELIS, E. Nanophase and Nanocomposite Materials II, Volume 457, Eds., S. Komarneni, J.C. Parker and H.J. Wollenberger. **MRS Symposia Proceedings, Materials Research Society**, Pittsburgh, PA, p.513, 1998.

LIMA, I. S. T., SILVA, N. J., QUEIROGA, S. L. M., ARAÚJO, C. J., **Desenvolvimento e teste de uma bancada experimental simples para caracterização eletromecânica de fios atuadores com memória de forma**. 33^o Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia, Campina Grande, 2005.

LIU, W.; HOA, S.V.; PUGH, M. Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology** v.65, p.307–316, 2005.

LUZ, F.F., **Análise comparativa do escoamento de fluido em experimentos rtm utilizando aplicativos comerciais**, 2011, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MA, J.; MO, M.S.; DU, X.; ROSSO, P.; FRIEDRICH, K.; KUAN, H. Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and

toughening mechanism of two epoxy systems, **Polymer**, v. 49, p.3510-3523, 2008.

MADILL, D.R, WANG, D. Modeling and L2-stability of a shape memory alloy position control system, **IEEE Transactions on Control Systems Technology**, v. 6, no. 4, July 1998, p. 473-481, 1998.

MAI, Y.; YU, Z. **Polymer Nanocomposites**. Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England, 2006. p. 29–54.

MAKINDE, O.D, OLANREWAJU, P.O, **Buoyancy Effects on Thermal Boundary Layer Over a Vertical Plate With a Convective Surface Boundary Condition**,. Journal of Fluid Engineering, p. 1-4, 2010.

MALALASEKERA, W., VERSTEEG, H.K., **An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method**,1995, Longman Scientific e Technical.

MALISKA, C.R., **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**, LTC Editora, 2ª Edição, 2004.

MENARD, K.; **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**. 2º ed. CRC Press, Boca Raton, 2007. 205p.

MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and barrier properties of poly(E-caprolactone)-layered silicate nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.33, p.1047, 1995.

MICHAUD, V., Can shape memory alloys and their composite be smart?. Scripta Materialia, v.50, p.249-253, 2004.

Mirzaeifar, R., Desroches, R. and Yavari, A., **Analysis of the rate-dependent coupled thermomechanical response of shape memory alloy bars and wires in tension**. Continuum Mechanics and Thermodynamics, p. 363-385, 2011.

MIRZAEIFAR, R., DESROCHES, R. AND YAVARI, A.,. **Analysis of the rate-dependent coupled thermo-mechanical response of shape memory alloy bars and wires in tension.** Continuum Mechanics and Thermodynamics, p. 363-385, 2011

MIYAGAWA, H.; RICH, M. J.; DRZAL, L. T. Amine-cured epoxy/clay nanocomposites. I. Processing and chemical characterization. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, p.4384-4390, 2004.

MUSTAFA, M.T., Arif, A.F.M., MASOOD, K., **Aproximate Analytic Solutions of Transient Nonlinear Heat Conduction with Temperature-Dependent Thermal Diffusivity**, 2014, Abstract and Applied Analysis.

NASCIMENTO, R. L. E. **Produção e Caracterização de Compósitos Inteligentes**. 2009.Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa.

NEUMANN, U., SCHENK, O., **Combinatorial Scientific Computing**, 2012, CRC Press.

NGO, T. D.; TON-THAT, M. T.; HOA, S. V.; COLE, K. C. Preparation and properties of epoxy nanocomposites. I. The effect of premixing on dispersion of organoclay, **Polymer Engineering and Science**, v.49, p.200-207, 2009.

NI, Q.Q., ZHANG, R.X., NATSUKI, T., IWAMOTO, M., Stiffness and vibration characteristics of SMA/ER3 composites with shape memory alloy short fibers. **Composites Structures**, v.79, p.501-507, 2007.

NOR AZWADI, C.S., MOHD FAIRUS, M.Y., SYAHRULLAIL, S., **Virtual Study of Natural Convection Heat Transfer in an Inclined Square Cavity**, 2010. Journal of Applied Sciences.

OH, J. T., PARK, H. C., HWANG, W. "Active shape control of a double-plate structures using piezoceramics and SMA wires, *Smart Mater. Struct.*, v. 10, p. 1100-1106, 2001.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**. Cambridge University Press, Cambridge, UK, p.284, 1998.

PAIVA, J.M. F.; MAYER, S.; CÂNDIDO, G.M., REZENDE, M. C. Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 79-87, 2006.

PARK JH, JANA SC. Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy-clay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 36 p. 2758–2768, 2003.

PATANKAR, S. V. "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow ", **McGraw-Hill**, (1980).

PATANKAR, S.V. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. New York: Hemisphere. 1980.

PATHAK, M.K., MER, K.K.S., PANT, P.K., **Numerical Analysis of Natural Convection in Rectangular Enclosure with Heated Finned Base Plate**, 2013, vol 3, International Journal of Research in Mechanical Engineering e Technology, p. 64-67.

PERVIN, F.; ZHOU, Y.; BISWAS, M.; VIJAYA K.; JEELANI, S. Fabrication and characterization of clay/epoxy nanocomposites. **Tuskegee University's Center for Advanced Materials**. v.475, p.157-165, 2005.

PHAM, H. Q.; MARKS, M. J. **Epoxy Resins**. Ed. Wiley-VCH, Weinheim v.6. 2005.

PHAM, J. Q.; MITCHELL, C. A.; BAHR, J. L.; TOUR, J. M. Glass Transition of Polymer/Single-Walled Carbon Nanotube Composite Films. **Journal Polymer Science**, v. 41, p.3339, 2003.

PLUART, L.; DUCHET, J.; SAUTEREAU, H.; HALLEY, P.; GERARD, J. F. Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. **Applied Clay Science**. v. 25, p.207-219, 2004.

QUEIROGA, S. L. M., ARAÚJO, C. J., BEZERRA FILHO, C. R., Liga Cu-Al-Ni com memória de forma para aplicações em sistemas de proteção contra sobrecargas elétrica. 2006. 6º Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos, Campina Grande, 2006.

RAGHAVAN, J., BARTKIEWICZ, T., BOYKO, S., KUPRIYANOV, M., RAJAPAKSE, N., YU, B., Damping, tensile and impact properties of superelastic shape memory alloy (SMA) fiber-reinforced polymer composites, *Composites*, v.41, p.214-222, 2010.

RANI, N., SETIA, H., DUTT, M., WANCHOO, R.K., **Natural Convection Heat Transfer from Inclined Cylinders: A Unified Correlation**, 2014, *International Journal of Mathematical, Physical and Quantum Engineering*, Vol. 8, p. 100-105.

RATNA, D.; MANOJ, N.R.; VARLEY, R.; RAMAN, S. R. K.; SIMON, G. P. Clay-reinforced epoxy nanocompósitos. **Polymer International**, v.59, p.1403-1407, 2003.

REDDY, J.N., GARTLING, D.K., **The Finite Element Method in Heat Transfer and Fluid Dynamics**, 2010, 3ª Edição. CRC Press.

RO, J. and BAZ, A. Ni-Tinol-reinforced Plates: Part I. Thermal Characteristics,” **Composites. Engineering**, v.5, p.61–75, 1995.

SAADAT, S., NOORI, M., DAVOODI, H., SUZUKI, Y., MASUDA, A. “Using Ni-Ti SMA tendons for vibration control of coastal structures’, **Smart Mater. Structure**, v 10, p. 695-704, 2001.

SAMANDARI, S. S.; KHATIBI, A. A.; BASIC, D. An experimental study on clay/epoxy nanocomposites produced in a centrifuge. **Composites: Part B**. v.38, p.102-107, 2007.

SANDERS, B., COWAN, D., SCHERER, L., , “Aerodynamic Performance of the Smart Wing Control Effectors”, **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v 15, No. 4, p.293-03, 2004

SANTOS, R. G. S. **Influencia da interação carga-matriz sobre a cinética de cura de nanocompósitos de argila organofílica e resina epoxídica**, 2009. Dissertação de mestrado Universidade de São Paulo. São Paulo.

SANTOS, S. P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, v.2, 1992.

SHIMAMOTO, A., OHKAWARA, H., NOGATA, F., Enhancement of mechanical strength by shape memory effect in Ti-Ni fiber-reinforced composites. *Engineering Fracture Mechanics*, v.71, p.737-746, 2003.

Shu S. G., Lagoudas, D. C., Hughes, D. and Wenx, J. T., **Modeling of a Flexible Beam Actuated by Shape Memory Alloy Wires**. *Smart Materials and Structures*, v. 6, p. 265-277, 1997.

SHU S. G., LAGOUDAS, D. C., HUGHES, D. AND WENX, J. T., **Modeling of a Flexible Beam Actuated by Shape Memory Alloy Wires**. *Smart Materials and Structures*, v. 6, p. 265- 277, 1997.

SILVA, M. M.; SILVA, N. J.; SANTOS, M. A.; DE ARAUJO, C. J. Efeito do reprocessamento por plasma nas propriedades físicas e mecânicas de uma liga Cu-Al-Ni com memória de forma. In: **61º CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS**, Rio de Janeiro – RJ, 2006.

SILVA, S. J. **Estudo do comportamento termomecânico de uma liga Ni-Ti com memória de forma usando análise dinâmico-mecânica (DMA).**2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande.

SINHA, R. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, p.1539-1641, 2004.

SOUSA, J. V. N., **Escoamento isotérmico de óleo pesado e água em dutos verticais com vazamento.** 2012. 102p. Monografia (Especialização em Petróleo e Gás). Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande.

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. Nanocompósitos de policloreto de vinila (PVC)/ argila organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, p.257-262, 2006.

SOUZA, M. M., **Caracterização de uma liga com efeito de memória de forma.** 2005. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

SRINIVASAN, A. V., MC FARLAND, D. M. **Smart Structures, Analysis and Design**, Ed. Cambridge University Press, p. 228, 2001.

STEFFEN JÚNIOR, V.; RADE, D. A.; **Fundamentos e Aplicações de Materiais Inteligentes.** Anais do 3º Congresso Temático de Dinâmica e Controle da SBMAC (DINCON 2004), p. 1 – 27, 2004.

SU, W. F; HUANG, H.W.; PAN, W. P. Thermal properties of rigid rod epoxies cured with diaminodiphenylsulfone and dicyandiamide, **Thermochimica Acta**, v.392, p.391-394, 2002.

Talebi, H., Golestanian, H. , Zakerzadeh, M. R. , Homaei, H. **Thermoelectric Heat Transfer Modeling of Shape Memory Alloy Actuators** The 22st Annual International Conference on Mechanical Engineering-ISME 2014.

UMEZAKI, E. Improvement in Separation of SMA from Matrix in SMA Embedded Smart Structures, **Material Science Engineering**, Series A, v.285, p.363–369, 2000.

UMEZAKI, E. Temperature Distributions of SMA Wires Embedded in Epoxy Resin Plates and Heated by Suplying Electric Current. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 17, p 1115-1120, 2006.

UMEZAKI, E., Temperature distributions of SMA wires embedded in epoxy resin plates and heated by suplying electric current. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v.17, p.1115-1120, 2006.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. Crewe: RAPRA v. 1, p. 73-96, 2004.

VERSTEEG, H. K. ; MALALASEKERA, W. An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method. **Harlow: Pearson Education**, 1995.

WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, v.22, p. 453-461, 2003.

WANG K.; CHEN, L.; KOTAKI, M.; HE, C. Preparation, microstructure and thermal mechanical properties of epoxy/crude clay nanocomposites, **Composites Part A: Aplied Science and Manufacturing**, v.38, p.192-197, 2007.

WARSI, Z.U.A., Fluid dynamics: theoretical and computation approaches, Ed. CRC Press, **Boca Raton, USA**, 1992.

WEI, Z. G.; TANG, C. Y.; LEE, W. B. Design and fabrication of intelligent composites based on memory shape alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v.69, p.68-74, 1997.

WESSELING, P. An Introduction to multigrid methods. John Wiley e Song. 1991.

WU, W. **Modeling and Analysis of One and Two Dimensional Shape Memory Alloy-Elastomer Actuators**", Ph.D. Dissertation, Department of Mechanical Engineering, University of Nevada, 1996.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **Journal Colloid Interface Science**, v. 277, p. 116-120, 2004.

XU, W. B.; BAO, S. P.; HE, P. S. Intercalation and exfoliation behavior of epoxy resin/curing agent/montmorillonite nanocomposito. **Journal of Applied Polymer Science**, v.84, p.842-849, 2002.

YANG, S., HAN, J., Characteristics of smart composite wing with SMA actuators and optical fiber sensors, **Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon**, v.7, p.305-701, Korea , 2006.

YASMIN, A; ABOT, J. L.; DANIEL, I. M. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing, **Shear Mixing, Scripta Materialia**, v.49 p.81–86, 2003.

ZAK, A.J., CARTMELL, M. P., OSTACHOWICZ, W. M. Dynamics and control of a rotor using an integrated SMA/Composite active bearing actuator, **Key Engineering Materials**, v. 245-246, p. 233-240, 2003.

ZEMANI, F., Sabeur-Bendehina, A., Boussoufi, M., **Effect of Partial Partitions on Natural Convection in Air Filled Cubical Enclosure With Hot Wavy Surface**, Journal Chemical Engineering, 2014.