

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

SANDRO GASPARETTO BORGES

**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NAS PROPRIEDADES DE
BARRAS SÓLIDAS PULTRUDADAS**

**Porto Alegre
2016**

SANDRO GASPARETTO BORGES
Mestre em Engenharia de Materiais

**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NAS PROPRIEDADES DE
BARRAS SÓLIDAS PULTRUDADAS**

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

**Porto Alegre
2016**

SANDRO GASPARETTO BORGES

**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NAS PROPRIEDADES DE
BARRAS SÓLIDAS PULTRUDADAS**

Esta tese foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – Orientador

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann - Coordenador do PPGE3M

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ademir José Zattera – UCS, CCET

Prof. Dra. Branca Freitas de Oliveira – UFRGS, DEG

Dra. Cristiane Miotto Becker - SENAI RS, CETEPO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, detentor de todo o conhecimento, pela oportunidade e o desafio em compreender melhor a grandiosidade do universo, o comportamento dos seus elementos e a complexidade da combinação destes na formação dos diferentes tipos de materiais existentes.

A meus pais terrenos, que me deram a vida, investiram em minha educação de qualidade e, acima de tudo, que me apoiaram em todas as situações do cotidiano. Agradeço em especial a meu pai Elimar dos Santos Borges, falecido em 2010 e que não poderá usufruir nem contemplar esta nova vitória em minha vida.

Ao professor Carlos Arthur Ferreira pela orientação e oportunidade no desenvolvimento deste e de outros trabalhos de pesquisa dentro e fora da UFRGS. Além deste, agradeço também aos professores Maria Madalena de Camargo Forte, Sandro de Campos Amico e Ruth Marlene Campomanes Santana, pelas valiosas contribuições e sugestões.

Aos alunos de iniciação científica, Rafael Trindade, Pedro Meireles e Gustavo Zaro e aos colegas do LAPOL em especial Juliana Andrade, André Prevedello, Eli, Gilberto, André Garay, Alvaro Moreira pelo interesse, dedicação, sugestões e outras observações importantes.

Aos que colaboraram significativamente nos bastidores do mundo científico para a realização desta obra: João Crucillo, Helenton Crucillo, Gabriel Saragô, Roberta Suaya, Jones de Andrade, Lucinéia Duarte entre muitos outros.

À UFRGS, PPGEM, LAPOL, CNPq e CAPES, pelo suporte técnico e financeiro.

Por fim, a todos que colaboraram positivamente ou negativamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento e gratidão, pois através de suas atitudes e pensamentos pude me tornar um indivíduo melhor e mais completo.

“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein (1897-1956)

RESUMO

Pultrusão é um de vários processos de fabricação de compósitos poliméricos. Seu princípio de funcionamento envolve a utilização de um conjunto de fibras de reforço, impregnadas previamente por uma resina polimérica termorrígida, que percorre o interior de uma matriz aquecida a fim curar a resina e dar o formato a um perfil sólido. Muitas variáveis de processo, tais como a temperatura das zonas de aquecimento sobre a matriz, a velocidade de tracionamento, a impregnação das fibras, a viscosidade da resina, entre outras, afetam a eficiência do processo assim como a qualidade e o desempenho dos compósitos. Neste estudo, foi investigada a influência do teor de fibra de vidro, do teor de carbonato de cálcio e da temperatura do reservatório de resina nas propriedades mecânicas, como a resistência à tração, o módulo de elasticidade, o alongamento até a ruptura e a dureza de barras sólidas circulares que foram fabricadas utilizando uma resina poliéster insaturada e um único peróxido orgânico. Foi constatado que o processo de pultrusão pode ser realizado utilizando um único iniciador de reação. Além disto, os resultados mostraram que a temperatura do reservatório de resina, o teor de carbonato de cálcio e o teor de fibra de vidro influenciaram de forma significativa nas propriedades das barras pultrudadas. Por fim, este estudo mostrou que é possível melhorar as características destes compósitos e, desta forma, desenvolver materiais que apresentem melhor qualidade e desempenho.

Palavras-chave: Compósitos poliméricos, Processo de pultrusão, Variáveis de processo, Propriedades.

ABSTRACT

Pultrusion is one of several manufacturing processes of polymer composites. Its operating principle involves the use of a set of reinforcing fibers pre-impregnated with a thermoset resin which run through the interior of a heated die in order to cure the resin and to form a solid profile. Many processing variables such as die temperature, pulling speed, fiber impregnation, resin viscosity, among others, affect the process efficiency as well as the quality and performance of the pultruded composites. In this research, the influence of the glass fiber content, calcium carbonate content and the temperature of the resin bath on the mechanical properties, such as tensile strength, elastic modulus, elongation at break and superficial hardness of solid rods made with an unsaturated polyester resin and a single organic peroxide were investigated. It was observed that pultrusion process can be carried out using a single reaction initiator. In addition, the results showed that the temperature of the resin bath, the calcium carbonate and the glass fiber content have influenced significantly in the properties of the solid rods. Finally, this study showed that it is possible to improve the characteristics of such composites and, therefore, to develop materials that have good quality and performance.

Keywords: Polymer composites, Pultrusion process, Process variables, Composites properties

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Principais estruturas químicas das resinas poliésteres insaturadas. (a) poliéster ortoftálica, (b) poliéster tereftálica, (c) poliéster isoftálica e (d) poliéster bisfenólica [11].	22
Figura 2 - Esquema do processo de obtenção e cura de uma resina poliéster insaturada [11].	23
Figura 3 - Processos de fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibra [2,5].....	29
Figura 4 - Esquema ilustrativo do processo de pultrusão convencional (adaptado) [30].	30
Figura 5 - Etapas do processo de pultrusão [27].	32
Figura 6 - Processo de formação e solidificação de um compósito pultrudado no interior de uma matriz [27,31].....	33
Figura 7 - Mudanças que ocorrem na viscosidade do sistema, na temperatura e na pressão interna de um perfil pré-moldado no interior de uma matriz [31,43].	34
Figura 8 - Variáveis do processo de pultrusão e sua relação com a dinâmica de operação.	35
Figura 9 - Equipamento de pultrusão utilizado neste estudo. (a) Estantes com rolos de fibra de vidro; (b) Placas de orientação das fibras; (c) Alinhamento inicial das fibras; (d) Reservatório de resina; (e) Matriz aberta com quatro resistências de aquecimento na parte inferior; (f) Tracionador tipo esteira.	43
Figura 10 - Equipamentos utilizados para avaliar a reatividade do sistema polimérico.	48
Figura 11 - Equipamentos utilizados para monitorar a temperatura interna das barras pultrudadas no decorrer do processo de pultrusão.....	49
Figura 12 – Dimensões dos suportes especiais de alumínio e montagem dos corpos de prova.....	53
Figura 13 - Fixação do corpo de prova com o extensômetro na máquina de ensaios universal.	53
Figura 14 - Viscosidade e eficiência de impregnação das fibras em função do teor de CaCO_3 de amostras não curadas a temperatura ambiente. (▲) Viscosidade; (●) Eficiência de Impregnação. ...	55
Figura 15 - Fotografias da superfície externa de barras pultrudadas. (a) Perfil apresentando escamações com a exposição das fibras de reforço. (b) Perfil sem defeitos superficiais aparentes... ..	56

Figura 16 - Viscosidade e eficiência de impregnação das fibras em função do tempo e do estireno de uma amostra não curada contendo 20,21% de CaCO ₃ a temperatura ambiente. (▲) Viscosidade; (●) Eficiência de Impregnação.	58
Figura 17 - Viscosidade e eficiência de impregnação das fibras em função da temperatura do reservatório de resina de uma amostra não curada contendo 20,21 % de CaCO ₃ . (▲) Viscosidade; (●) Eficiência de Impregnação.	60
Figura 18 - Termograma de DSC da reação de cura de uma amostra não curada contendo 20,21 % de CaCO ₃	61
Figura 19 - Termograma de DSC isotérmico de amostras contendo 20,21 % de CaCO ₃ que foram parcialmente curadas a 90 °C em diferentes intervalos de tempo.	63
Figura 20 - Extensão da reação de cura (α) do sistema em função da temperatura.	64
Figura 21 - Extensão da reação de cura (α) do sistema em função do tempo. As curvas a 130 °C (●) e a 150 °C (□) estão sobrepostas por apresentarem o mesmo comportamento.	65
Figura 22 - Entalpia residual de reação de cura do sistema em função temperatura.	66
Figura 23 - Curvas exotérmicas de amostras não curadas contendo 20,21 % de CaCO ₃ submetidas a diferentes temperaturas isotérmicas.	69
Figura 24 - Estágios da reação de cura do sistema e determinação dos parâmetros de reatividade de uma amostra não curada contendo 20,21 % de CaCO ₃ submetida a uma isoterma de 82,2 °C.	70
Figura 25 - Curvas exotérmicas descrevendo a temperatura interna das barras pultrudadas no interior da matriz em função do tempo e da temperatura do reservatório de resina.	73
Figura 26 - Determinação da temperatura máxima, da posição do pico exotérmico e do tempo de cura de barras pultrudadas fabricadas a 50 °C.	74
Figura 27 - Micrografias óticas da parte central da seção transversal de barras pultrudadas fabricadas a diferentes temperaturas do reservatório de resina. (a) T _{res} = 30 °C; (b) T _{res} = 40 °C; (c) T _{res} = 50 °C.	82
Figura 28 - Micrografia (MEV) de um macrovazio localizado no centro da seção transversal de uma barra pultrudada.	83

Figura 29 - Micrografia (MEV) parcial da superfície externa da seção transversal de uma barra pultrudada.....	84
Figura 30 - Módulo de elasticidade das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.....	86
Figura 31 - Resistência à tração das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.....	87
Figura 32 - Elongação até a ruptura das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.....	88
Figura 33 - Dureza superficial das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.....	89
Figura 34 - Módulo de elasticidade das barras pultrudadas em função do teor de CaCO_3	91
Figura 35 - Resistência à tração das barras pultrudadas em função do teor de CaCO_3	92
Figura 36 - Elongação até a ruptura das barras pultrudadas em função do teor de CaCO_3	93
Figura 37 - Módulo de elasticidade das barras pultrudadas em função do teor de fibra de vidro.....	94
Figura 38 - Elongação até a ruptura das barras pultrudadas em função do teor de fibra de vidro.....	95
Figura 39 - Resistência à tração das barras pultrudadas em função do teor de fibra de vidro.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de resinas poliésteres insaturadas utilizadas na fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras e suas características [11].	24
Tabela 2 - Propriedades de diferentes tipos de fibras de vidro utilizadas na fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras [6].	27
Tabela 3 - Formulação padrão utilizada no processo de pultrusão.	44
Tabela 4 - Entalpia residual (ΔH_r) ^a de amostras submetidas a diferentes condições tempo-temperatura.	63
Tabela 5 - Velocidade máxima em função da temperatura e do comprimento da matriz.	67
Tabela 6 - Tempo de gel, tempo de cura e temperatura máxima de amostras contendo 20,21 % de CaCO ₃ que foram submetidas a diferentes temperaturas isotérmicas.	71
Tabela 7 - Parâmetros obtidos através da análise da temperatura interna das barras pultrudadas fabricadas a diferentes temperaturas do reservatório de resina.	76
Tabela 8 - Densidade média e frações mássicas (FM) médias de fibra de vidro e matriz polimérica das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.	77
Tabela 9 - Teor de vazios, fibra de vidro e matriz polimérica das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CPRF	Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras
PRF	Plásticos Reforçados com Fibras
NPG	Neopentil Glicol
SiO ₂	Dióxido de Silício (Sílica)
CaO	Óxido de Cálcio
MgO	Óxido de Magnésio
K ₂ O	Óxido de Potássio
Na ₂ O	Óxido de Sódio
B ₂ O ₂	Óxido de Boro
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio (alumina)
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
I	Eficiência de impregnação
T	Temperatura do sistema
w	Tensão sobre as fibras de reforço
t	Tempo de imersão das fibras de reforço
η	Viscosidade inicial da mistura de todos os componentes
t _{gel}	Tempo de gel
t _{cura}	Tempo de cura
T _{máxima}	Temperatura máxima ou Temperatura exotérmica
p/p	Partes por peso de resina
DSC	Calorimetria exploratória de varredura
C _P	Capacidade calorífica
FV _(f,m)	Fração volumétrica de fibra de vidro ou de matriz polimérica
m _(f,m)	Massa de fibra de vidro ou de matriz polimérica
m _(c)	Massa do compósito
ρ _(c)	Densidade do compósito
ρ _(f,m)	Densidade de fibra de vidro ou de matriz polimérica
FV _(vazios)	Fração volumétrica de vazios
FV _(fibra)	Fração volumétrica de fibra de vidro
FV _(matriz)	Fração volumétrica de matriz polimérica
MEV	Microscópio eletrônico de varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	MATERIAIS COMPÓSITOS	18
3.1.1	Conceito e Características.....	18
3.1.2	Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras (CPRF)	19
3.1.2.1	Fase Matriz – Características e Tipos.....	20
3.1.2.2	Fase Matriz – Resinas Poliésteres Insaturadas	21
3.1.2.3	Fase Dispersa – Cargas de Enchimento e Aditivos	25
3.1.2.4	Fase Dispersa – Reforço por Fibra	26
3.1.2.5	Processamento de CPRF.....	28
3.2	O PROCESSO DE PULTRUSÃO	30
3.2.1	Características e Aplicações	30
3.2.2	Dinâmica de Operação	32
3.2.3	Variáveis do Processo	35
3.2.3.1	Viscosidade e Eficiência de Impregnação das Fibras	36
3.2.3.2	Reatividade do Sistema – Tempo de Gel e Cura	37
3.2.3.3	Tamanho da Matriz e Teor de Fibras	38
3.2.3.4	Temperatura Ambiente e Umidade	39
3.2.4	Histórico e Pesquisas Recentes	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43

4.1	EQUIPAMENTO DE PULTRUSÃO	43
4.2	MATERIAIS UTILIZADOS	44
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE RESINA.....	45
4.3.1	Análise Viscosimétrica	45
4.3.2	Análise da Impregnação das Fibras	45
4.3.3	Grau de Conversão da Reação de Cura	46
4.3.4	Reatividade do Sistema Polimérico	47
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PERFIS PULTRUDADOS	49
4.4.1	Temperatura Interna do Compósito	49
4.4.2	Densidade das Barras Pultrudadas	50
4.4.3	Teor dos Constituintes do Compósito.....	50
4.4.4	Análise Micrográfica	51
4.4.5	Dureza de Barcol.....	52
4.4.6	Ensaio Mecânicos.....	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE RESINA.....	54
5.1.1	Influência da Viscosidade na Impregnação das Fibras.....	54
5.1.1.1	Efeito do Carbonato de Cálcio	54
5.1.1.2	Efeito do Estireno.....	57
5.1.1.3	Efeito da Temperatura do Reservatório de Resina	59
5.1.2	Determinação da Extensão da Reação de Cura.....	61
5.1.2.1	Análise dos Parâmetros do Processo	67
5.1.3	Avaliação da Reatividade Relativa do Sistema	68

5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PERFIS PULTRUDADOS	73
5.2.1	Análise do Pico Exotérmico	73
5.2.2	Teor de Vazios, Fibra de Vidro e Matriz Polimérica.....	77
5.2.3	Morfologia dos Vazios	81
5.2.4	Influência da Temperatura nas Propriedades Mecânicas.....	85
5.2.5	Influência do Carbonato de Cálcio nas Propriedades Mecânicas.....	90
5.2.6	Influência do Teor de Fibra de Vidro nas Propriedades Mecânicas.....	93
6	CONCLUSÕES	97
7	TRABALHOS FUTUROS.....	99
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
	ANEXO I – TERMOGRAMAS DE DSC	111
	ANEXO II – ENSAIOS DE TRAÇÃO	114
	ANEXO III – TRABALHOS PUBLICADOS NA ÁREA	119

1 INTRODUÇÃO

Pultrusão é um processo industrial contínuo de fabricação de compósitos poliméricos reforçados por fibras que apresentam seções transversais constantes. O processo baseia-se na orientação de um conjunto de fios contínuos de fibra, geralmente a base de vidro ou carbono, mantas de reforço e véus de superfície que são impregnados por uma resina polimérica termorrígida do tipo epóxi, éster vinílico, poliéster ou fenólica. Por intermédio de placas de orientação, as fibras de reforço impregnadas são direcionadas para o interior de uma matriz fechada e aquecida, a uma velocidade constante, por um sistema de tracionamento próprio. A resina polimérica reage quimicamente quando aquecida, iniciando a reação de cura e solidificando o perfil pultrudado na forma do molde.

Atualmente, os compósitos pultrudados são largamente utilizados na construção civil, na indústria automobilística, na área de transportes e no setor elétrico. Embora o processo pareça simples, há um grande número de variáveis envolvidas, tais como a formulação, a temperatura das zonas de aquecimento sobre a matriz, a velocidade de tracionamento, a viscosidade da resina, a eficiência de impregnação das fibras, o teor de fibra, o tempo de gel, o tempo de cura, entre outras. Estas variáveis possuem uma relação complexa entre si e influenciam significativamente nas características dos materiais pultrudados. Por esta razão, é essencial conhecer a função desempenhada por cada variável no processo, analisar detalhadamente a relação existente entre elas e avaliar os seus efeitos nas propriedades destes materiais.

As variáveis principais do processo de pultrusão são definidas em função do tipo da matriz polimérica e dos aditivos utilizados na formulação. A mistura resultante da combinação dos componentes previamente selecionados dá origem a um sistema polimérico único, que apresenta uma viscosidade e uma reatividade específica, ambas dependentes da temperatura. Estes parâmetros apresentam forte influência na impregnação das fibras de reforço, na temperatura das zonas de aquecimento sobre a matriz, na velocidade de processamento e na qualidade e desempenho dos compósitos pultrudados. Em vista disto, a utilização de ferramentas e metodologias

que permitam controlar apuradamente a viscosidade do sistema, tornar o processo de impregnação das fibras de reforço mais eficiente e controlar a reação de cura da resina é fundamental para melhorar a eficiência e a qualidade do processo.

Em se tratando especificamente do processo de pultrusão convencional em que uma resina poliéster insaturada é utilizada como matriz polimérica, a viscosidade do sistema é normalmente controlada pelas características da resina no momento da preparação e pela adição de cargas de enchimento ou monômero de estireno. O reservatório de resina, neste caso, é mantido a temperatura ambiente. Este procedimento não garante a homogeneidade de impregnação das fibras de reforço e altera as características dos materiais pultrudados ao longo do processo. Além disto, para que a reação de cura da resina poliéster ocorra gradualmente no interior da matriz, normalmente são adicionados três iniciadores de reação, cada um sendo ativado a uma dada temperatura (baixa, média e alta). A reatividade do sistema é determinada geralmente em função da análise de um conjunto de curvas exotérmicas que descrevem o comportamento da reação de reticulação da resina a várias temperaturas. No entanto, os parâmetros de reatividade extraídos desta análise, pouco contribuem para determinar as condições reais do processo.

Sendo assim, este trabalho tem por objetivo contornar estes problemas, utilizando um sistema polimérico simples que contém apenas um iniciador de reação que será ativado a uma temperatura média ou alta. Desta forma, a viscosidade da mistura poderá ser controlada pela temperatura, através do aquecimento do reservatório de resina. Este procedimento não é comum, mas pode funcionar em situações onde um leve aumento na temperatura do sistema não será suficiente para iniciar a reação de cura da resina no reservatório, nem interferir drasticamente no tempo de sua utilização no processo. Assim, a eficiência de impregnação das fibras de reforço poderá ser melhorada e os custos de produção reduzidos. Além disto, este estudo sugere ainda que a reatividade do sistema polimérico deve ser avaliada por técnicas sofisticadas que utilizam o equipamento de DSC. Os resultados devem ser então correlacionados com aqueles obtidos nas análises exotérmicas. Deste modo, os parâmetros de processo serão obtidos com maior precisão, aumentando a qualidade e a eficiência do processo de pultrusão.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência da temperatura do reservatório de resina, do teor de fibra de vidro e de carbonato de cálcio nas variáveis principais do processo de pultrusão e nas propriedades de barras sólidas circulares de 13 mm de diâmetro fabricadas utilizando uma resina poliéster insaturada e o peróxido de benzoíla como iniciador da reação de cura. Dentro deste contexto, será investigado também o efeito da temperatura do reservatório de resina na capacidade de impregnação das fibras de reforço, na reatividade do sistema, na posição do pico exotérmico no interior da matriz, na formação e na quantidade de vazios dos compósitos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

3.1.1 Conceito e Características

Compósitos podem ser definidos como uma classe de materiais onde dois ou mais constituintes são combinados entre si para gerar um novo material cujas propriedades não podem ser obtidas com os constituintes isolados. Cada componente mantém a sua identidade ao ser combinado com outro, de forma que as características e as propriedades individuais dos constituintes estarão presentes no compósito [1,2].

Estes materiais são formados por uma fase matriz que é contínua e envolve uma segunda fase, chamada de fase dispersa ou fase de reforço. A fase matriz geralmente é composta por um material polimérico, metálico ou cerâmico. A fase dispersa, por sua vez, é composta por fibras de reforço, cargas de enchimento e outros materiais particulados [1,2]. Estas fases são quimicamente diferentes e estão separadas por uma interface distinta. Desta forma, as propriedades dos materiais compósitos são obtidas através da combinação destas fases e em função do tipo, quantidade, forma, tamanho, distribuição e orientação dos componentes em cada uma das fases [3].

Os materiais compósitos podem ser classificados por diferentes categorias, dependendo do tipo de reforço, da função da fase dispersa e do tipo de matriz polimérica utilizada [2,3]. Seja qual for o critério de classificação empregado, o conceito e as características estruturais básicas desta classe de materiais permanecem inalterados. O mais importante neste contexto é identificar e caracterizar adequadamente cada uma das fases e seus constituintes. Desta forma será possível avaliar o comportamento e o desempenho destes materiais quando solicitado nas diversas aplicações.

A seleção e a utilização de compósitos permite contornar uma série de limitações naturais que envolvem os materiais convencionais em relação as suas características e propriedades [1]. Atualmente, é possível fabricar compósitos com propriedades específicas utilizando diferentes processos de fabricação. Por esta razão, é possível criar materiais de alto desempenho e de boa qualidade que atendem as exigências do mercado nos setores aeroespaciais, automobilísticos, eletro/eletrônicos, da construção civil e naval entre outros [1,2]. Além disto, os compósitos são produzidos em larga escala e com grande rapidez, o que torna esta classe de materiais extremamente competitivos no mercado [3,4].

3.1.2 Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras (CPRF)

Dentre as diversas categorias de materiais compósitos, existe uma em particular onde a fase matriz é composta especificamente por uma resina polimérica termorrígida ou termoplástica. A fase dispersa é composta por cargas de enchimento, aditivos especiais e por fibras de reforço que podem ser contínuas ou descontínuas em proporção relativamente superior a fase matriz [4,5]. Estes materiais são conhecidos como plásticos reforçados com fibras (PRF) ou compósitos poliméricos reforçados com fibras (CPRF) e entraram no mercado a partir dos anos 40 competindo de forma desigual com os materiais tradicionais [6].

Compósitos poliméricos reforçados com fibras são utilizados em larga escala em aplicações que exigem deste tipo de material um desempenho moderado a elevado. Em situações onde a resistência química e mecânica, a durabilidade, a densidade, a integridade estrutural, a flamabilidade e a relação custo/benefício são requisitos essenciais, os CPRF conseguem atender as demandas de mercado com ótimos resultados [5,6]. Além disto, os CPRF são uma alternativa significativa quando comparado ao uso de materiais convencionais.

Diversos produtos como pontes, escadas, canaletas, postes de luz, componentes de geração e transmissão de energia elétrica, isolantes, dutos, grades de piso, guarda corpos, botes, barcos, estruturas de revestimento externo e interno de casas e veículos, entre outros, são utilizados com grande demanda nos setores

da construção civil, transportes, elétrico, petrolífero e marítimo. Por esta razão, é importante compreender as características destes materiais e assim fabricar compósitos com boa qualidade, bom desempenho e que atendam adequadamente as exigências de mercado [5].

3.1.2.1 Fase Matriz – Características e Tipos

A fase matriz de um compósito polimérico reforçado com fibras desempenha algumas funções que servem para garantir que o material irá adquirir as propriedades desejadas sem que a sua integridade estrutural seja comprometida. A primeira função é unir o conjunto de fibras do compósito permitindo a transmissão uniforme de carga sobre o reforço. Devido a sua baixa resistência mecânica em relação às fibras, apenas uma pequena parte da carga é suportada pela matriz polimérica. O restante é transferido para as fibras. A próxima função é criar uma interface entre as fibras de reforço e a matriz polimérica de modo a prevenir a propagação de trincas e fissuras no compósito e restringir a sua ruptura prematura. Embora algumas fibras individuais possam ser rompidas, a ruptura total do compósito não ocorrerá até o rompimento de um grande número de fibras. Por fim, a fase matriz também protege as fibras individuais contra a umidade, danos superficiais resultante da degradação mecânica e de reações químicas com o meio ambiente [4,5].

Existem dois tipos de matrizes ou resinas poliméricas que podem ser utilizadas na fabricação de compósitos reforçados com fibras. A diferença está na forma de processamento. Matrizes termoplásticas normalmente utilizam calor para serem processadas enquanto que as termorrígidas utilizam certos componentes químicos que podem ou não serem combinados com uma fonte de calor [5,6]. Estas diferenças somadas as características intrínsecas de cada matriz polimérica são fundamentais para a escolha do tipo de resina e das condições de processamento para a fabricação de um compósito polimérico reforçado com fibras.

Resinas termorrígidas são empregadas em maior escala no processamento de compósitos reforçados com fibras do que as termoplásticas porque apresentam

boas propriedades mecânicas, físicas e químicas, são fáceis de serem processadas, geralmente apresentam baixa ou média viscosidade no estado líquido o que favorece a impregnação das fibras de reforço e a sua combinação com vários tipos aditivos, além de estarem disponíveis no mercado a um custo razoável. Dentre as resinas poliméricas mais utilizadas atualmente estão às epóxis, fenólicas, poliésteres, poliuretanas e as vinil-ésteres [5,6].

Ao serem processadas, as resinas termorrígidas realizam uma reação química chamada de reação de cura ou reticulação. Com a utilização do calor, as macromoléculas poliméricas ligam-se entre si para formar inicialmente um gel intermediário, para logo em seguida criar uma estrutura tridimensional rígida, que é infusível e insolúvel a solventes comuns. Ao completar a reação de cura, a rede polimérica formada através de um conjunto de ligações cruzadas não pode ser desfeita pela adição de calor como ocorre com as resinas termoplásticas. O processo é totalmente irreversível. Em algumas situações, como no caso da resina epóxi, é necessário realizar um tratamento térmico chamado de pós-cura. Este processo permite que a resina adquira o máximo de suas propriedades garantindo a melhor qualidade e desempenho do compósito [5,6].

Devido às características da reação de cura que é realizada pela matriz polimérica e da magnitude da adesão criada entre a fase matriz e a fase dispersa é comum que os compósitos poliméricos reforçados com fibras apresentem algum tipo de defeito em sua estrutura interna ou externa. Defeitos imperfeições afetam a qualidade e o desempenho destes materiais, alterando suas propriedades e diminuindo a sua integridade estrutural. Por esta razão, vários pesquisadores como Huang [7], Hagstrand et al [8], Hong Yan et al [9] e Haj Ali [10] tem estudado a fundo estes defeitos a fim de compreender os seus mecanismos de formação e a sua influência sobre as propriedades dos compósitos.

3.1.2.2 Fase Matriz – Resinas Poliésteres Insaturadas

Dentre as matrizes termorrígidas utilizadas atualmente, as resinas poliésteres insaturadas são as mais empregadas nos diferentes processos de fabricação de

compósitos poliméricos reforçados com fibras. Estas resinas poliméricas apresentam boas propriedades mecânicas, químicas e elétricas, boa estabilidade dimensional, são fáceis de serem processadas e apresentam baixo custo em comparação com as demais resinas termorrígidas [6].

Resinas poliésteres insaturadas são produzidas a partir da reação de polimerização por condensação de ácidos orgânicos dicarboxílicos (anidrido maleico, ftálico ou fumárico) e glicóis (etileno ou propileno). O produto resultante da reação de poliesterificação é a formação de um conjunto de cadeias poliméricas insaturadas de baixo peso molecular e água como subproduto. O tipo de ácido e do glicol utilizado irá produzir diferentes tipos de resinas poliésteres insaturadas com propriedades distintas. As estruturas químicas básicas obtidas por este processo estão apresentadas na Figura 1. Ao final do processo de polimerização e com a retirada da água do sistema, o polímero é então dissolvido em monômero de estireno ou em algum outro monômero que contenha ligações vinílicas [11].

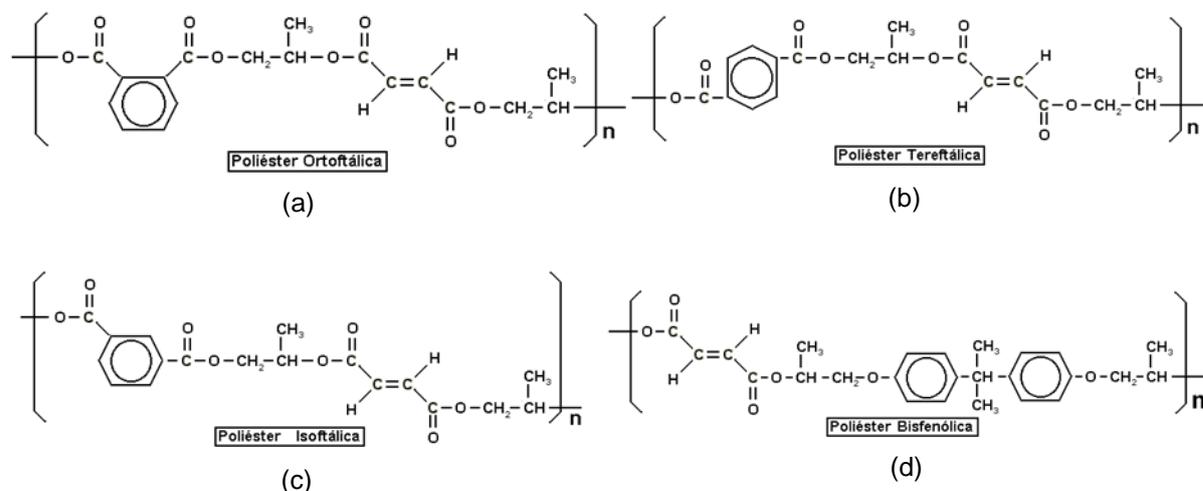


Figura 1 - Principais estruturas químicas das resinas poliésteres insaturadas. (a) poliéster ortoftálica, (b) poliéster tereftálica, (c) poliéster isoftálica e (d) poliéster bisfenólica [11].

A reação de cura ou de reticulação destas resinas ocorre através adição de um ou mais peróxidos orgânicos (iniciadores) que podem ser ativados pela temperatura ou por radiação, conforme apresentado na Figura 2. No decorrer do processo, a resina polimérica muda inicialmente do estado líquido para o estado gel (gelificação) liberando calor. A velocidade em que esta reação ocorre depende da

temperatura, da composição da resina e da quantidade e reatividade dos iniciadores. No estado gel, a resina passa a ser formada por um conjunto de moléculas poliméricas de baixo peso molecular que foram ligadas entre si por meio de ligações cruzadas, formando uma macromolécula de peso molecular médio que é insolúvel em qualquer solvente mesmo a temperaturas elevadas [11]. A fração de resina que não sofreu a gelificação permanece temporariamente no sistema e é solúvel a solventes.

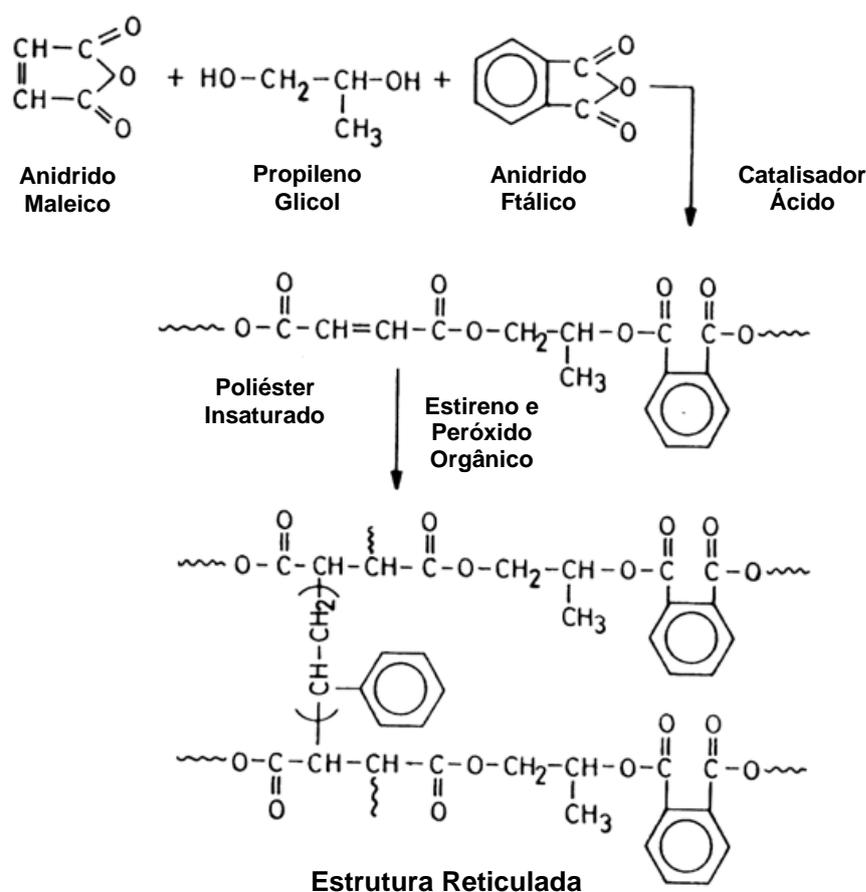


Figura 2 - Esquema do processo de obtenção e cura de uma resina poliéster insaturada [11].

Imediatamente após a gelificação, a resina passa por uma nova transformação, agora do estado gel para o estado sólido. Nesta etapa, ocorre a formação de uma rede polimérica insolúvel, sólida e irreversível que pode ser detectada experimentalmente por um aumento abrupto da viscosidade do sistema em um curto espaço de tempo e também pela diminuição na liberação de calor do sistema. O processo de formação das ligações cruzadas envolve a copolimerização do monômero de estireno com a ligação dupla da resina poliéster insaturada na

presença de um peróxido, que irá dissociar-se para formar um radical altamente reativo e reagir com as espécies presentes pra unir as cadeias poliméricas [11].

As propriedades das resinas poliésteres insaturadas são obtidas em função do número de ligações cruzadas que ocorre entre as cadeias poliméricas (densidade ou grau de reticulação) e do comprimento destas ligações. A densidade de reticulação, por sua vez, depende da quantidade relativa de ácidos saturados e insaturados que foram utilizados na síntese do pré-polímero. O comprimento das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas depende não só das quantidades relativas de pré-polímero e do monômero, mas também do comportamento da copolimerização das duas ligações duplas [11]. Por estas razões, as resinas poliésteres insaturadas apresentam diferentes características, conforme está descrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipos de resinas poliésteres insaturadas utilizadas na fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras e suas características [11].

Resina Poliéster	Características
Ortoftálica	Propriedades mecânicas e químicas inferiores às demais. São altamente sensíveis ao ataque químico.
Tereftálica	Desempenho similar às resinas isoftálicas quanto à resistência química, hidrólise e térmica. Baixa resistência a UV.
Isoftálica	Melhores características mecânicas, químicas e térmicas que as demais. Boa resistência ao impacto.
Isoftálica com NPG	Melhor resistência à hidrólise devido à substituição do glicol por Neopentil Glicol que origina baixo teor de hidroxilas livres.
Bisfenólica	Possui as boas características químicas e térmicas. Alta dureza.

Devido à facilidade de seu processamento e das diversas características intrínsecas que estas matrizes apresentam as resinas poliésteres insaturadas podem ser utilizadas em diferentes processos de fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras como pultrusão, *hand lay-up*, *spray-up*, enrolamento filamentar, moldagem por transferência de resina, entre outros. A escolha do processo de fabricação irá depender da complexidade e das dimensões

da peça que será produzida, assim como das limitações química da resina poliéster insaturada.

3.1.2.3 Fase Dispersa – Cargas de Enchimento e Aditivos

Matrizes poliméricas termorrígidas como as resinas poliésteres insaturadas podem ser convenientemente combinadas com pequenas partículas de natureza inorgânica (carbonatos, silicatos, talco, caulim, entre outros) ou orgânica (negro de fumo, grafite, entre outros). Estes componentes, chamados de cargas de enchimento, servem para reduzir os custos de fabricação do compósito, melhorar a sua aparência externa, aumentar a sua rigidez e dureza superficial, controlar a viscosidade do sistema e reduzir a contração da resina logo após a cura [12]. Grande parte das cargas de enchimento é inerte e auxiliam na compactação da matriz polimérica com as fibras de reforço, minimizando assim a formação de vazios e outros defeitos que possam surgir na fabricação dos compósitos poliméricos reforçados com fibras [5,13].

A eficiência de uma determinada carga de enchimento é determinada pela sua característica química [14], tamanho [15], geometria, peso, área e energia superficial [16] de suas partículas e principalmente pela sua adesão com a matriz polimérica. Assim, quando uma carga é adicionada ao sistema, é essencial que haja boa distribuição e dispersão de todas as partículas na resina. Esta condição criará uma forte interação entre a carga e a matriz que resultará em melhorias nas propriedades dos compósitos [13,17].

Alguns cuidados são importantes na seleção de cargas de enchimento. Contaminantes na forma de íons metálicos ativos tem a tendência de acelerar as reações de degradação da matriz. Cargas higroscópicas causam degradações hidrolíticas durante o processamento de alguns polímeros dificultando o processamento e interferindo na qualidade do compósito. Cargas abrasivas provocam desgastes nas matrizes de processamento. Por fim, cargas minerais contendo quartzo são altamente prejudiciais e devem ser evitadas [13].

Além das cargas de enchimento, vários aditivos também podem ser adicionados a matriz polimérica. Estes componentes servem para facilitar o processamento, melhorar o desempenho, atribuir cor e conferir propriedades específicas ao compósito [18]. São conhecidos como pigmentos, aceleradores, inibidores, retardantes, agentes anti-chama, plastificantes, estabilizadores, lubrificantes entre outros [13]. Cada aditivo possui uma característica própria e uma função específica que deve ser considerada cuidadosamente durante o processo de preparação da formulação.

A adição de cargas e aditivos altera a viscosidade inicial da resina polimérica [19] e interfere na molhabilidade e na capacidade de impregnação das fibras de reforço. Além disto, estes componentes influenciam na reação de cura do sistema refletindo diretamente nas propriedades do compósito [20,21]. Por esta razão é importante conhecer a função e as características de cada componente, de modo a poder selecionar e controlar adequadamente as propriedades que serão atribuídas ao compósito [13,22].

3.1.2.4 Fase Dispersa – Reforço por Fibra

Grande parte da fase dispersa de um compósito polimérico reforçado é composta por fibras na forma de fios contínuos ou descontínuos, mantas de reforço unidirecionais, bidirecionais ou multidirecionais e de véus de superfície. Estes reforços suportam a maior parte da carga que é aplicada sobre o compósito, fortalecendo a matriz polimérica e atribuindo elevada resistência mecânica ao material. Em vista disto, é essencial que ocorra a adesão entre a fase matriz e a fase dispersa e que a orientação, a concentração e a distribuição das fibras de reforço sejam adequadamente controladas [5,6].

Fibras de reforço podem ser de natureza polimérica (aramida, nylon, carbono, polietileno), cerâmica (vidro, boro, basalto, óxido de alumínio) ou natural (juta, linho, cânhamo, sisal, coco) [5,6]. As fibras poliméricas e cerâmicas são caracterizadas por apresentarem pequeno diâmetro filamentar, baixa densidade, elevada resistência à tração, alto módulo de elasticidade e pequena deformação elástica. Estas fibras são

utilizadas em aplicações que exigem do compósito, um desempenho elevado em relação à resistência mecânica e química. As fibras naturais, por outro lado, são conhecidas por serem biodegradáveis e recicláveis. Além disto, apresentam baixa densidade, pequena abrasividade e baixo custo em comparação com as fibras tradicionais [23,24]. Por estas razões, as fibras naturais estão sendo cada vez mais utilizadas principalmente na indústria automotiva na fabricação de painéis internos [25,26].

A fibra de vidro é o tipo de reforço mais utilizado na fabricação de compósitos poliméricos reforçados devido ao seu baixo custo em relação às demais fibras de reforço, facilidade de utilização em diferentes processos de fabricação, disponibilidade no mercado, alta resistência à tração, flexão e ao impacto, boa resistência a ataques químicos e excelentes propriedades de isolamento térmico e elétrico.

O vidro é um tipo de material cerâmico amorfo e isotrópico que é produzido através da combinação da sílica (SiO_2) com vários óxidos metálicos como o óxido de cálcio (CaO), magnésio (MgO), potássio, (K_2O), sódio (Na_2O), boro (B_2O_2), alumina (Al_2O_3) e algumas impurezas [4,5]. Vários tipos de vidros com propriedades diferentes podem ser fabricados em função da composição e do tipo de óxidos metálicos incorporados. Assim, as fibras de vidro do tipo E são destinadas para aplicações onde o isolamento elétrico é essencial. Fibras do tipo C servem para produzir materiais com alta resistência química a corrosão e as fibras do tipo S são utilizadas para conferir alta resistência mecânica ao compósito [5,6]. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades das principais fibras de vidro utilizadas.

Tabela 2 - Propriedades de diferentes tipos de fibras de vidro utilizadas na fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras [6].

Tipo de Vidro	Resistência a Tração (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Densidade (g/cm³)
S ^a	4,58	85,5	2,49
E ^b	3,45	72,4	2,54
C ^c	3,31	69,0	2,45

^a alta resistência mecânica. ^b alta resistência elétrica. ^c alta resistência química.

A fabricação da fibra de vidro é realizada misturando os óxidos metálicos com a sílica e outros componentes e fundindo a mistura em um forno refratário a 1500 °C. A massa fundida é então escoada para uma ou mais bandejas de platina que contém várias pequenas aberturas tubulares chamadas de fieiras. Pela ação da gravidade, uma força de tração é aplicada ao vidro fundido que escoar através destas aberturas formando filamentos contínuos cujos diâmetros variam de 3 μ a 33 μ aproximadamente. Após o resfriamento, um revestimento de proteção é aplicado aos filamentos antes que sejam unidos para formarem um cabo e serem enrolados em bobinas [4].

O revestimento protetor é uma mistura de lubrificantes, que impedem a abrasão entre os filamentos, agentes antiestáticos, que reduzem o atrito estático entre eles e um ligante que mantém os filamentos unidos na forma de um cabo único e contínuo. Em alguns casos, pequenas quantidades de um agente de acoplamento também podem ser utilizadas. Este componente, em particular, promove a adesão entre as fibras de reforço e a matriz polimérica, o que é fundamental para garantir que o compósito irá obter todas as características desejadas [5].

3.1.2.5 **Processamento de CPRF**

Existem diferentes tipos de processos de fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras. Cada método de processamento apresenta características próprias tais como, taxa de produção, custo operacional e de manutenção, geometria de peça, processabilidade do material, tamanho de equipamentos e moldes, entre outros. Todas estas características influenciarão nos critérios de seleção e utilização de um determinado processo [5,6].

Grande parte destes processos de fabricação utiliza um molde aberto (hand lay-up e spray-up), em que apenas um dos lados é moldado ou um molde fechado (moldagem por injeção, compressão, transferência, infusão a vácuo, entre outros), onde ambos os lados da matriz são moldados. Além destes, existem também os processos contínuos que envolvem a pultrusão e o enrolamento filamentar de perfis vazados. Por fim, existem ainda os processos que não se enquadram nestas

categorias [2,4]. O esquema genérico contendo os diferentes processos de fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras está apresentado na Figura 3.

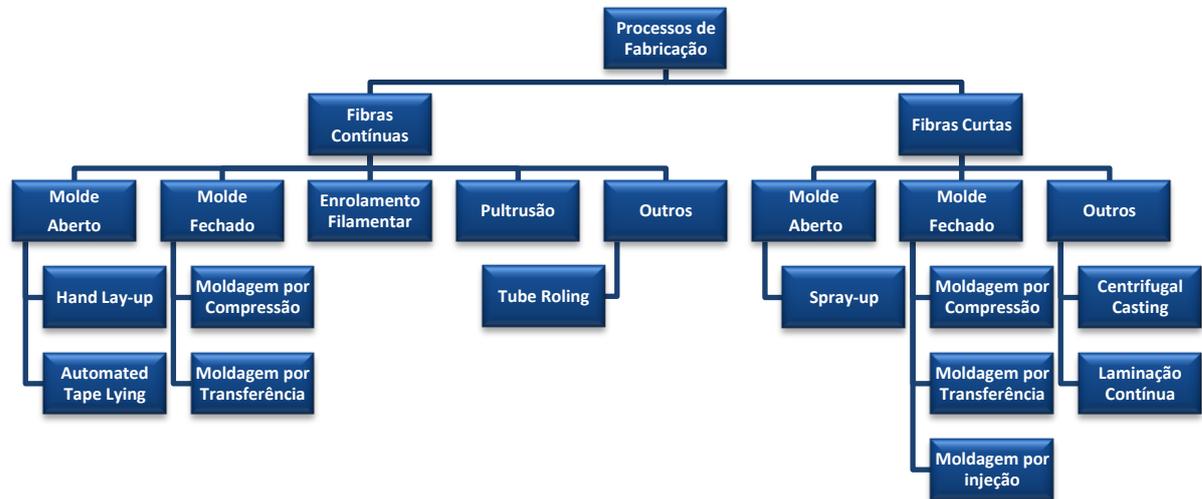


Figura 3 - Processos de fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibra [2,5].

O foco deste trabalho é apresentar as características do processo de pultrusão. Devido a sua importância, o próximo capítulo será destinado a investigar a dinâmica de operação, as variáveis de processo, as limitações, as vantagens e desvantagens e as aplicações dos compósitos pultrudados.

3.2 O PROCESSO DE PULTRUSÃO

3.2.1 Características e Aplicações

Pultrusão é um processo industrial automatizado e contínuo de fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras, de alto desempenho e de seção uniforme. Neste processo, um conjunto de fibras de reforço na forma de fios contínuos, mantas, tecidos e véus de superfície são tensionados e impregnados em um reservatório por uma resina polimérica termorrígida líquida que é combinada com diferentes aditivos. Posteriormente, as fibras impregnadas são direcionadas por um conjunto de placas de orientação para o interior de uma matriz fechada e aquecida, por meio de um tracionador a uma velocidade constante. No interior do molde, a resina polimérica reage quimicamente iniciando uma reação de natureza exotérmica e solidificando o produto na forma projetada [27,28]. Ao final do processo, uma serra circular de diamante corta os compósitos em tamanhos pré-determinados [29]. O esquema do processo de pultrusão convencional está apresentado na Figura 4.

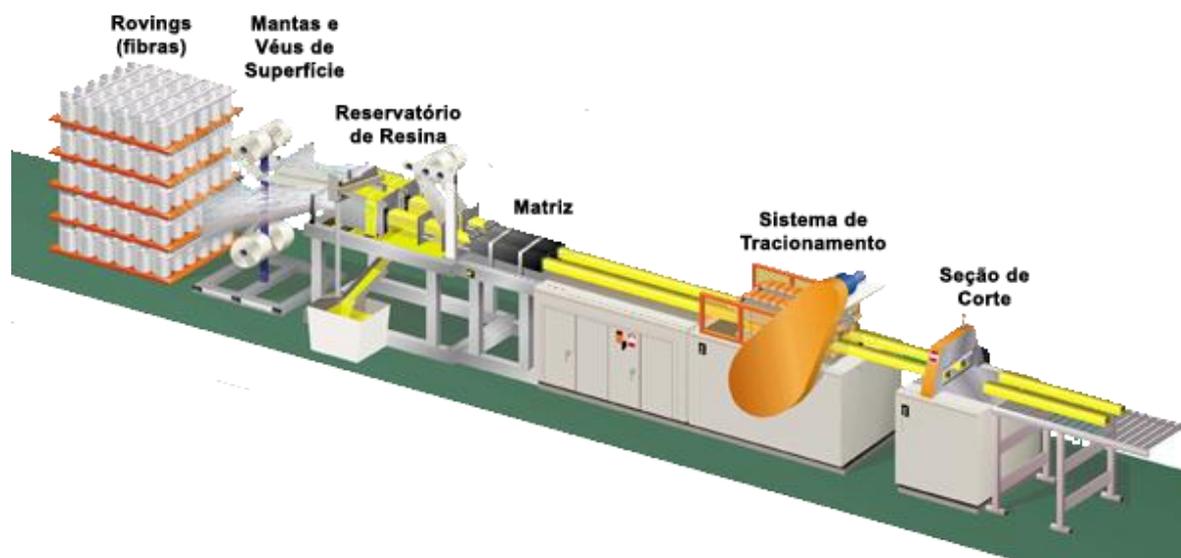


Figura 4 - Esquema ilustrativo do processo de pultrusão convencional (adaptado) [30].

O processo de pultrusão é conhecido por utilizar pouca mão de obra, ter baixa produção de resíduos, necessitar de pouco acabamento secundário e pela capacidade de produzir compósitos longos de forma contínua, além de ter a

flexibilidade de fabricar perfis sólidos ou vazados de várias formas e tamanhos. Inserções de metal, madeira e espuma podem ser incorporadas em todos os compósitos pultrudados. Estas características proporcionam grande economia em comparação a outros processos industriais que utilizam moldes ou matrizes de comprimento limitado e fixo. Além disto, os materiais pultrudados apresentam todas as características típicas dos compósitos poliméricos reforçados por fibra, tais como, alta relação resistência/peso, resistência à corrosão, isolamento elétrico e estabilidade dimensional [27,31].

Este processo também proporciona o maior potencial de volume de fibras alinhadas na direção longitudinal, conferindo assim, excelentes propriedades mecânicas a estes materiais. A alta resistência à tração e os altos valores do módulo de elasticidade tornam os produtos pultrudados altamente atrativos e competitivos, principalmente para a indústria de transporte, para a construção civil [32,33,34] e para o setor aeroespacial, onde o baixo peso e a alta resistência são requisitos fundamentais para a sua utilização. Compósitos pultrudados também são utilizados na indústria automotiva [35], no setor elétrico e petrolífero, na aviação, entre outras [27,31].

Os materiais utilizados para a produção dos perfis pultrudados não diferem daqueles empregados na maioria dos processos de fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras. A composição básica de um compósito pultrudado é composta por um conjunto de fios de fibra contínuos, normalmente de vidro ou de carbono, uma resina polimérica termorrígida (poliéster, epóxi ou ester-vinílica), cargas de enchimento e vários aditivos. O método de pultrusão é definido em função da capacidade do equipamento, da complexidade do perfil e da produtividade desejada [5,27].

O controle de qualidade ao longo de todo o processo de fabricação é fundamental. Este controle se estende desde a seleção das matérias-primas até a embalagem final do produto. Os custos operacionais de produção são pequenos em comparação a outros processos de fabricação de compósitos. Entretanto, a relação custo/benefício somada à praticidade do processo justifica a utilização destes

produtos no mercado. Custos adicionais podem ser necessários dependendo da complexidade e da aplicação dos compósitos pultrudados [27,31]. Informações adicionais sobre a projeção global atual e futura do processo de pultrusão podem ser obtidas na literatura [36,37,38].

3.2.2 Dinâmica de Operação

O processo de pultrusão apresenta uma dinâmica de operação que pode ser dividida em seis etapas conforme está representado na Figura 5. São elas: (1) alinhamento e orientação das fibras de reforço; (2) tensionamento e impregnação das fibras no interior do reservatório de resina; (3) orientação e retirada do excesso de resina sobre as fibras de reforço mais externas; (4) entrada das fibras impregnadas no interior da matriz e formação do compósito; (5) resfriamento gradual e contração volumétrica do perfil pultrudado sólido e (6) corte do compósito. As etapas (4) e (5) são as mais críticas do processo, pois envolvem a reação de cura da resina polimérica. As características e as propriedades dos compósitos pultrudados dependem da eficiência e da extensão desta reação. Por esta razão, é essencial analisar as transformações que ocorrem com o perfil pré-moldado no interior da matriz para então, poder definir adequadamente as condições de processamento [27,39].

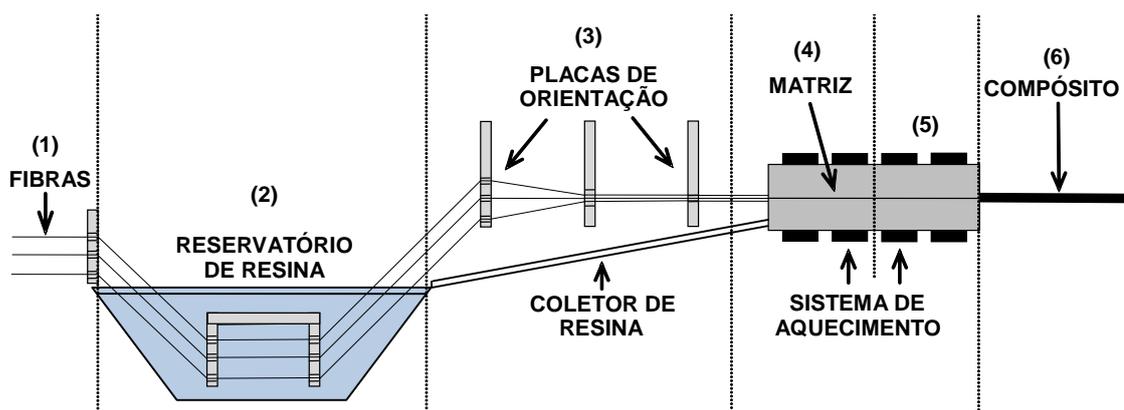


Figura 5 - Etapas do processo de pultrusão [27].

Os estágios de formação e solidificação de um compósito pultrudado, assim como as mudanças que ocorrem na viscosidade do sistema, na pressão e na

temperatura interna de um perfil pré-moldado no interior de uma matriz no decorrer do processo de pultrusão estão mostrados nas Figuras 6 e 7. Conforme pode ser observado na Figura 6, quando as fibras de reforço impregnadas aproximam-se da primeira zona da matriz **(a)** vindas do reservatório de resina, uma pressão é exercida por este material na entrada do molde. Devido à força de atrito criada entre as fibras de reforço e as paredes da matriz, o excesso de resina sobre as fibras mais externas do perfil pré-moldado é retirado, ao mesmo tempo em que uma força de cisalhamento é gerada sobre o material pelo tracionador **(e)**. Nesta etapa, é importante que a pressão na entrada do molde não seja muito elevada, caso contrário, haverá o rompimento das fibras e o travamento do perfil, inviabilizando o processo [27,31].

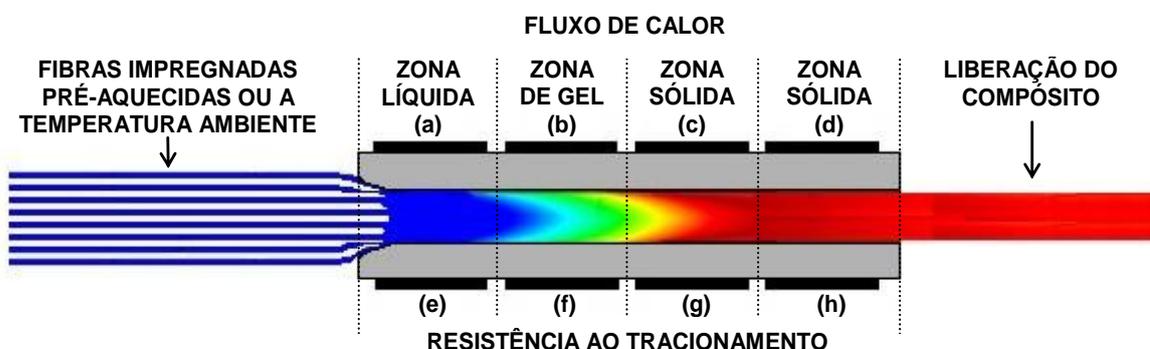


Figura 6 - Processo de formação e solidificação de um composto pultrudado no interior de uma matriz [27,31].

À medida que as fibras de reforço são tracionadas para o centro da matriz, o material começa a absorver calor da primeira zona de aquecimento **(b)**. A viscosidade do sistema diminui (ver Figura 7), favorecendo a impregnação das fibras mais internas do perfil pré-moldado e o seu acondicionamento definitivo no formato do molde. Quando a temperatura de ativação do iniciador for atingida, a reação de cura da matriz polimérica tem início. A reação ocorre na superfície externa do material e se propaga para o interior por condução, absorvendo calor das resistências que estão dispostas sobre a matriz (parte inferior e superior) e da reação exotérmica do sistema [40,41].

Durante esta etapa, a resina polimérica muda do estado líquido para o estado gel, elevando rapidamente a viscosidade do sistema, a pressão e a temperatura

interna do perfil pré-moldado, conforme mostrado na Figura 7. Como resultado, uma força adesiva é criada entre o material e as paredes da matriz **(f)** [42]. O comprimento desta zona de gel no interior da matriz irá depender da natureza e da taxa da reação de cura do sistema. Geralmente, é nesta região que ocorrem o travamento completo do perfil e a ruptura de fibras, devido à expansão térmica do material, da alta pressão interna e da força adesiva gerada entre o perfil pré-moldado e as paredes da matriz [31].

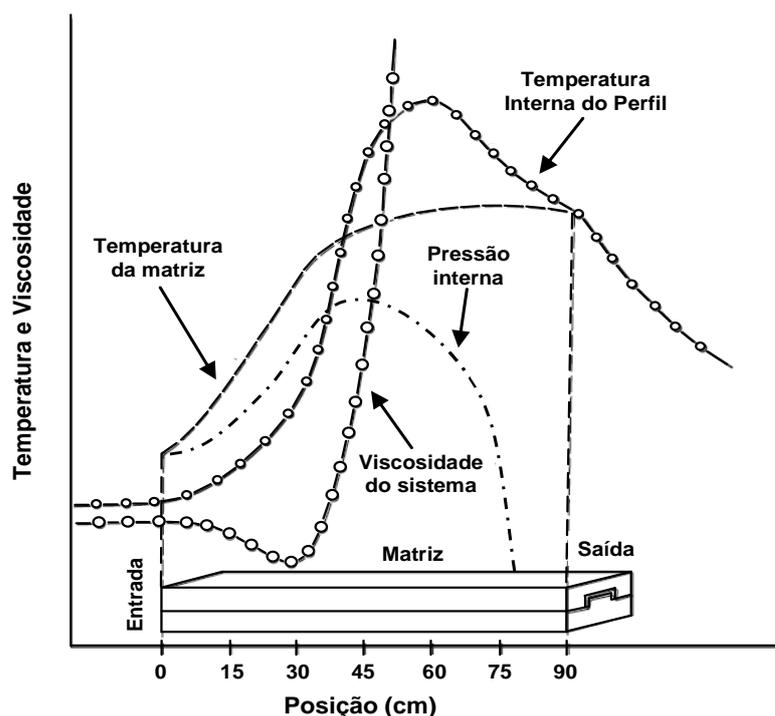


Figura 7 - Mudanças que ocorrem na viscosidade do sistema, na temperatura e na pressão interna de um perfil pré-moldado no interior de uma matriz [31,43].

Logo em seguida, a reação de cura é acelerada em função do calor adicional gerado no sistema, forçando a resina a mudar do estado gel para o estado sólido **(c)**. Quando a extensão da reação estiver próxima ou igual a 100%, a expansão térmica do perfil é interrompida. A velocidade da reação de cura diminui e o calor restante é dissipado por condução e por convecção por todo o material **(d)**. À medida que a temperatura interna do perfil diminui (ver Figura 7), a contração volumétrica do compósito **(g)** tem início, diminuindo a força de atrito com as paredes da matriz. Por esta razão e devido à baixa força de fricção existente **(h)**, o compósito pode ser puxado continuamente e sem restrições para fora da matriz [27,31].

3.2.3 Variáveis do Processo

O processo de pultrusão possui uma série de variáveis [43,44] que estão intrinsecamente correlacionadas entre si e que influenciam a dinâmica de operação [45], afetando a qualidade [46,47] e o desempenho dos produtos pultrudados [48,49]. As variáveis que regem este processo são a formulação, a velocidade de tracionamento [50,51] e o perfil de temperatura das zonas de aquecimento sobre a matriz [52,53]. Além destas, a viscosidade, a impregnação das fibras de reforço, o tempo de gel [54], o tempo de cura [55,56], o teor de fibra [57], a complexidade do perfil, a umidade e a temperatura do ambiente interferem nas variáveis principais e no desenrolar do processo. Na Figura 8 está apresentado um diagrama relacionando as variáveis do processo de pultrusão. As setas indicam a influência que uma variável exerce sobre outra.

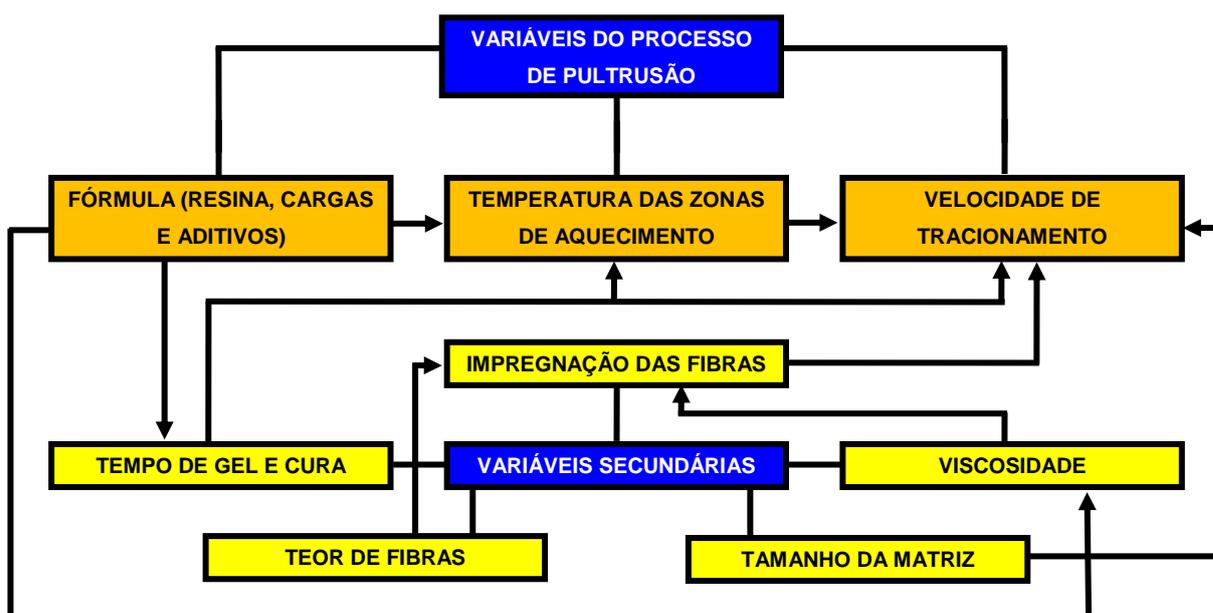


Figura 8 - Variáveis do processo de pultrusão e sua relação com a dinâmica de operação.

Devido à complexa relação existente entre estas variáveis, é extremamente importante compreender a função que cada uma desempenha no processo de pultrusão, relacionado-a com as demais [58]. Desta forma, será possível determinar adequadamente as condições de operação, definindo a melhor formulação, a velocidade de tracionamento e o perfil de temperatura das zonas de aquecimento da matriz [27,47].

3.2.3.1 Viscosidade e Eficiência de Impregnação das Fibras

Quando uma matriz polimérica é combinada com cargas de enchimento e aditivos, a mistura resultante irá apresentar uma viscosidade específica que é dependente da temperatura e que pode ser medida ao longo do tempo. A viscosidade do sistema influencia a qualidade de impregnação das fibras de reforço e a pressão que será exercida pelas fibras impregnadas na entrada da matriz [59]. Além disto, a viscosidade da mistura serve de parâmetro para determinar a velocidade de processamento [60].

Este conceito está baseado na relação de proporcionalidade proposta por Sumerak e Martin [43] e descrita na Equação (1). Esta relação mostra que a eficiência de impregnação, ou seja, a capacidade de um sistema polimérico permear homogeneamente sobre as fibras de reforço de um compósito pré-moldado (I) depende da viscosidade inicial da mistura resultante de todos os componentes da formulação (η), do tempo de imersão das fibras (t), da temperatura do sistema (T) e da quantidade de trabalho (tensão) aplicada sobre as fibras durante o processo (w).

$$I \propto \frac{T \cdot w \cdot t}{\eta} \quad (1)$$

Deste modo, a eficiência de impregnação das fibras de reforço pode ser melhorada, controlando a viscosidade da mistura reacional, através da escolha adequada dos componentes que serão utilizados na formulação, aumentando a temperatura do sistema no reservatório de resina, quando for permitido ou diminuindo a velocidade de processamento, de modo a conferir um tempo de impregnação maior das fibras. Cabe salientar, no entanto, que pequenas variações na viscosidade causadas pela mudança de temperatura onde o equipamento de pultrusão está localizado ou pela liberação de componentes voláteis da mistura influenciarão a qualidade de impregnação das fibras. Por esta razão é importante que o processo seja realizado em local com baixa variação na temperatura ambiente [43].

De modo geral, sistemas poliméricos cuja viscosidade esteja entre 500 mPa.s e 7000 mPa.s podem ser utilizados no processo de pultrusão [43]. No entanto, na maioria dos casos, a viscosidade da mistura varia de 1000 mPa.s a 3000 mPa.s [31]. Esta faixa de viscosidade permite que as fibras sejam adequadamente impregnadas pela matriz polimérica e que a pressão exercida pelas fibras impregnadas na entrada do molde seja suficiente para não haver o rompimento das fibras nem o travamento do perfil [27].

A viscosidade de um sistema polimérico pode ser monitorada e constantemente medida em função do tempo e da temperatura, utilizando um viscosímetro de copo Ford ou um equipamento mais sofisticado, como o Brookfield. O monitoramento da viscosidade antes e durante o processo de pultrusão é essencial para garantir a continuidade do processo e para conferir as melhores propriedades aos compósitos [27,31].

3.2.3.2 Reatividade do Sistema – Tempo de Gel e Cura

A reatividade de qualquer sistema polimérico influencia na velocidade de processamento e na temperatura das zonas de aquecimento da matriz [61]. Esta reatividade geralmente é avaliada em função do tempo de gel e do tempo de cura que estes sistemas utilizam, quando aquecidos, para completarem a sua reação de cura no interior da matriz. O tempo de gel (t_{gel}) pode ser definido como o período de tempo, a partir da mistura de todos os componentes da formulação até o momento em que ocorre a gelificação do sistema [62]. A passagem do estado líquido para o gel pode ser observada experimentalmente através do aumento abrupto da viscosidade da mistura, conforme mostrado anteriormente na Figura 7 [11].

O tempo de cura (t_{cura}), por outro lado, pode ser definido como o intervalo de tempo logo após a adição de todos os componentes na resina, até o ponto onde pode ser observada a formação de uma rede polimérica tridimensional, rígida e sem alteração na viscosidade do sistema [62]. No decorrer deste período, a temperatura interna do compósito aumenta até atingir um pico máximo, que pode ser medido experimentalmente. Logo em seguida, a temperatura interna decai rapidamente,

indicando que a reação de cura do sistema foi completada (ver Figura 7, seção 3.2.2). O tempo de gel e o tempo de cura do sistema dependem da temperatura, da concentração e da natureza química dos componentes combinados com a resina polimérica [11].

A maneira mais simples para determinar a reatividade de um sistema polimérico é monitorando a evolução da reação de cura a várias temperaturas e tempos [63,64]. Através deste método, o tempo de gel, o tempo de cura e a temperatura máxima ($T_{máxima}$) atingida pelo sistema no decorrer da reação de reticulação podem ser determinados através da análise de um conjunto de curvas exotérmicas. Outra maneira que pode ser usada para determinar estes parâmetros é utilizando um calorímetro, que é um equipamento sofisticado que permite determinar, com exatidão, o tempo, o grau de conversão, a cinética da reação de cura, os intervalos de temperatura em que a reação de cura da resina ocorre e a temperatura onde o sistema apresenta a sua maior taxa de reação [65,66]. Devido à sofisticação deste equipamento, as informações obtidas são altamente confiáveis, permitindo assim, ter um controle mais adequado do processo de pultrusão [67].

3.2.3.3 Tamanho da Matriz e Teor de Fibras

A velocidade de tracionamento no processo pultrusão também é influenciada pelo tamanho e pela complexidade da matriz. Dependendo das suas dimensões, o tempo de residência, ou seja, o tempo de permanência das fibras de reforço no interior do molde pode ser controlado, garantindo um processo mais homogêneo e a fabricação de perfis com melhores propriedades e menos defeitos. O comprimento das matrizes utilizadas na maioria dos processos de pultrusão varia de 0,9 m a 1,5 m [27,31]. Contudo, é possível utilizar tamanhos diferenciados, dependendo da reatividade do sistema e das dimensões e complexidades do perfil.

Matrizes com comprimento superior a 1,0 m são geralmente utilizadas para sistemas de pultrusão que apresentam baixa reatividade, ou seja, onde o tempo o tempo de gel e o tempo de cura são longos. É o caso, por exemplo, de processos que utilizam resina epóxi como matriz polimérica. Matrizes longas também são

adequadas para perfis cuja cavidade do molde é complexa ou espessa, onde o transporte de calor para todas as partes do perfil é dificultado [27,31]. Para sistemas cuja reatividade é alta, como no caso das resinas poliésteres e éster-vinílicas, matrizes com até 1,0 m de comprimento podem ser empregadas, atendendo uma grande variedade de perfis, desde que sua forma seja simples e pouco espessa. A velocidade de processamento, nestes casos, pode chegar a 3,5 m/min [31]. É importante salientar, no entanto, que quanto maior o comprimento e a complexidade da matriz, maior é o custo de sua fabricação e maior será o custo do compósito pultrudado [27].

O teor de fibras do compósito é outra variável importante neste processo. A quantidade e o tipo de fibra utilizada é o fator que garante a integridade estrutural, o acabamento superficial e a obtenção das propriedades mecânicas nestes materiais [68]. Além disto, o teor de fibras influencia na eficiência de impregnação destas fibras [69] e na velocidade de processamento.

A quantidade de fibra de reforço que será incorporada ao compósito pode ser calculada em função das dimensões do perfil, das características mecânicas desejadas e do volume disponível na cavidade do molde. Quantidades elevadas de fibras de reforço geralmente desfavorecem a sua impregnação, devido à dificuldade de permeação da matriz polimérica pelas fibras. Além disto, teores elevados de fibra podem causar o travamento do perfil e/ou o rompimento de fibras no decorrer do processo. Por outro lado, pequenos volumes de fibra, levam a formação de um perfil com alta porosidade, baixa resistência mecânica e péssimo acabamento superficial [27,31].

3.2.3.4 Temperatura Ambiente e Umidade

As condições ambientais do espaço físico onde o processo de pultrusão é realizado podem interferir e limitar a qualidade e o desempenho dos compósitos pultrudados. A presença de umidade no ar, por exemplo, é apontada como uma das principais causas de defeitos na integridade estrutural destes materiais, devido ao

fato de que as características químicas de algumas matrizes poliméricas são afetadas pela presença de água [70].

Durante a etapa de impregnação das fibras, alterações químicas provenientes da reação das moléculas de água do ar com os agentes de compatibilização das fibras de reforço, a resina polimérica e outros reagentes, interferem na molhabilidade das fibras, na aderência entre as fases e na formação do perfil pultrudado. Como resultado, as propriedades mecânicas e dimensionais do compósito são comprometidas. Situações como estas podem acontecer em sistemas que utilizam resinas poliésteres [71]. Nestes casos, o efeito da absorção de umidade do ar leva a degradação da região de interface entre a fibra e a matriz polimérica resultando na perda de propriedades e numa possível falha do material [72,73].

A maneira pela qual os compósitos absorvem água antes de estarem completamente formados depende de vários fatores, tais como, a temperatura, o tipo, o teor e a orientação das fibras, dos agentes de acoplamento incorporados a estas fibras, da área das superfícies expostas, da ligação interfacial, da adesão entre as fibras e a matriz, da difusão das moléculas de água entre as fases, e do teor de vazios [70,74]. Após serem formados, os compósitos pultrudados absorvem umidade basicamente por três mecanismos: (a) por difusão das moléculas de água no interior de pequenos espaços existentes entre as cadeias poliméricas reticuladas; (b) pelo transporte destas moléculas por capilaridade entre as falhas e vazios criados na interface entre a matriz e as fibras de reforço e (c) pelo transporte de microfissuras na matriz polimérica devido ao inchamento das fibras [72].

A temperatura ambiente é outro fator que influencia na viscosidade da mistura e nas demais variáveis de processo. Pequenos aumentos na temperatura do local onde o processo está sendo realizado causam alterações na viscosidade do sistema e na permeabilidade da mistura sobre as fibras de reforço. A pressão exercida pelas fibras impregnadas na entrada da matriz também é alterada podendo causar vários defeitos superficiais visíveis no compósito [31]. Por estas razões, é necessário controlar adequadamente os fatores ambientais do local onde o processo de pultrusão é realizado assim como as variáveis que regem todas as etapas de

fabricação destes compósitos. Desta forma, será possível produzir materiais com boa qualidade e alto desempenho para as mais diversas aplicações.

3.2.4 Histórico e Pesquisas Recentes

O processo de pultrusão tem sido foco de estudo no mundo inteiro graças ao trabalho desenvolvido por W. Brant Goldsworthy que patenteou a primeira planta industrial nos Estados Unidos nos anos 50. No entanto, as pesquisas acerca da dinâmica de operação, das relações entre as variáveis de processo, da otimização destas variáveis para a produção de compósitos com boas características e propriedades, foram divulgadas amplamente a partir dos anos 80, através de uma série de artigos científicos, livros e outros materiais escritos por J. E. Sumerak [43,44,46,63,64]. Graças a estes estudos e aqueles realizados por vários outros pesquisadores ao longo dos anos, o processo de pultrusão passou a ser mundialmente conhecido, tornando-se hoje um dos processos de fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras de alto desempenho mais utilizados em diversas aplicações.

Na década de 90, as pesquisas sobre pultrusão foram centradas no desenvolvimento de novos equipamentos que fossem capazes de fabricar perfis complexos, com grande dimensão e em altas taxas de produção. Além disto, várias pesquisas começaram a ser desenvolvidas em relação à otimização do processo, utilizando simulações computacionais de perfis pultrudados simples e pouco espessos [75]. Neste período também foi introduzido um novo tipo de processo de fabricação de compósito, que ficou conhecida como pultrusão termoplástica. Este processo permitiu a criação de um novo tipo de material e um novo horizonte para a indústria de fabricação de compósitos [76].

Entre os anos 2000 e 2010, foram desenvolvidas novas resinas poliméricas que permitiram a fabricação de materiais pultrudados de alto desempenho e não inflamáveis [77,78] que foram utilizados na construção civil [32,33,34], na indústria de transportes [56,79] e no setor aeroespacial. Simulações computacionais [40,80,81] e a criação de ferramentas e métodos de otimização dos parâmetros da

reação de cura de sistemas contendo vários tipos de resinas poliméricas foram aprofundadas e os resultados foram relacionados com as variáveis de processo e as propriedades dos compósitos [48,82,83]. Foi neste período que surgiu também o processo de pultrusão em curva, que permitiu fabricar perfis pultrudados com ângulos e curvas [84].

Atualmente, as pesquisas que envolvem o processo de pultrusão estão direcionadas para a redução no consumo de energia [52,53], a criação de equipamentos mais sofisticados e eficientes [35,56] e para a utilização de ferramentas e métodos que auxiliem na dinâmica do processo e na fabricação de perfis com maior qualidade e desempenho. Além disto, existe uma forte preocupação dos pesquisadores e transformadores no que diz respeito ao descarte e a reutilização de rejeitos que são gerados neste processo, de modo a minimizar o seu efeito ao ambiente e diminuir os custos de produção [85,86]. Estudos mais recentes tratam da avaliação da fadiga dos materiais pultrudados em diferentes situações [87,88,89,90,91].

O presente trabalho surge então, dentro deste contexto, como uma contribuição positiva para o aperfeiçoamento da tecnologia de fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibras por meio do processo de pultrusão. Este estudo propõe a utilização de ferramentas e métodos que permitem reduzir os custos de produção, aperfeiçoar o processo de impregnação das fibras de reforço e definir com precisão os parâmetros que serão utilizados no processo. O resultado desta investigação, conforme será mostrado adiante, será o aumento da qualidade e do desempenho dos materiais pultrudados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 EQUIPAMENTO DE PULTRUSÃO

O equipamento de pultrusão utilizado neste estudo foi uma pultrusora da marca Pultrotec com capacidade para três toneladas de força de tracionamento e velocidade máxima de 2,10 m/min, conforme está mostrado na Figura 9. O tipo de perfil selecionado foi uma barra circular sólida de 13 mm de diâmetro que foi obtida utilizando uma matriz fechada, cujas dimensões são 100 mm x 100 mm x 960 mm (largura x altura x comprimento), fabricada em aço P-20 de alta resistência ao calor e com cavidade interna cromada.



Figura 9 - Equipamento de pultrusão utilizado neste estudo. (a) Estantes com rolos de fibra de vidro; (b) Placas de orientação das fibras; (c) Alinhamento inicial das fibras; (d) Reservatório de resina; (e) Matriz aberta com quatro resistências de aquecimento na parte inferior; (f) Tracionador tipo esteira.

O controle da temperatura do processo foi realizado por meio de quatro pares de resistências de 20 cm x 20 cm que estão dispostas na parte superior e inferior da matriz conforme mostrado na Figura 9 (e). Desta forma foi possível criar quatro zonas distintas e independentes de aquecimento sobre o molde. As temperaturas selecionadas foram 90 °C, 110 °C, 130 °C e 110 °C e permaneceram constantes no decorrer de todos os experimentos. O perfil de temperatura escolhido foi baseado

em dados experimentais que foram obtidos previamente por intermédio de um calorímetro exploratório de varredura ao analisar a reatividade do sistema polimérico proposto.

A velocidade de tracionamento foi definida em função da reatividade do sistema polimérico, do tamanho do molde e da posição do pico exotérmico dos compósitos no interior da matriz. Para fins práticos, a velocidade foi ajustada para 0,46 m/min de forma que o pico exotérmico coincidissem exatamente com o final da matriz. Assim, quaisquer alterações nesta posição causada pelo aumento da temperatura do reservatório de resina poderão ser claramente detectadas e medidas. Não houve alteração na velocidade de tracionamento no decorrer dos experimentos. O reservatório de resina tem capacidade para 20 litros e possui um sistema de aquecimento próprio que permite elevar a temperatura do sistema polimérico até 120 °C.

4.2 MATERIAIS UTILIZADOS

As barras sólidas pultrudadas foram produzidas utilizando uma resina poliéster insaturada isoftálica (ARAZYN AZ 12.0, ARA QUÍMICA S.A.) [92], peróxido de benzoíla (Akzo Nobel Polymer Chemicals) e monômero de estireno (Innova S.A.). Além destes reagentes foram adicionados carbonato de cálcio (Mineração São Judas), estearato de zinco (Mineração São Judas) e dióxido de titânio (Millennium Chemicals do Brasil S.A.). As composições de cada um dos componentes da formulação padrão foram pesadas de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 - Formulação padrão utilizada no processo de pultrusão.

Componentes	Partes (p/p)	% Peso
Resina Poliéster Insaturada	100	67,34
Carbonato de Cálcio	30	20,21
Estearato de Zinco	3	2,02
Dióxido de Titânio	2	1,35
Peróxido de Benzoíla	3,5	2,35
Monômero de Estireno	10	6,73

Para a investigação da influência da temperatura do reservatório de resina nas propriedades mecânicas das barras pultrudadas foram utilizados 60 cabos contínuos de fibra vidro na forma de rovings do tipo 30, modelo 111A 2200, fornecido pela Owens Corning [93]. Experimentos adicionais foram realizados alterando o número de cabos de fibra de vidro e a quantidade de carbonato de cálcio adicionado ao sistema. Para a investigação da influência do teor de fibra de vidro nas propriedades mecânicas das barras, foram utilizados respectivamente 60, 65 e 70 cabos contínuos de fibra. Para a análise da influência do teor de carbonato de cálcio, a quantidade de carga adicionada ao sistema foi 7,78 %, 14,44 %, 20,21 %, 25,24 % e 29,67 %. Estes percentuais correspondem a uma variação de 10 a 50 partes de carbonato de cálcio por 100 partes por peso de resina poliéster insaturada.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE RESINA

4.3.1 Análise Viscosimétrica

Medidas de viscosidade foram obtidas utilizando um viscosímetro rotacional digital da marca Brookfield, modelo HBDV II+ com banho térmico acoplado. A análise seguiu os procedimentos descritos na norma ISO 2884-1 [94]. O cone utilizado foi o CP-52, cujo ângulo é de 3,0 °. As temperaturas selecionadas para este estudo variaram de 30 °C a 70 °C e medidas regulares da viscosidade do sistema polimérico foram realizadas e armazenadas pelo registrador de dados do viscosímetro. Todos os testes foram realizados com torque mínimo de 10 %.

4.3.2 Análise da Impregnação das Fibras

A análise da impregnação das fibras foi realizada utilizando a relação de proporcionalidade sugerida por Sumerak e Martin [43] que foi descrita anteriormente na Equação (1). Neste estudo, o tempo de imersão (t) e a quantidade de trabalho aplicado sobre as fibras (w) permaneceram constantes no decorrer do processo. Deste modo, a eficiência de impregnação das fibras (I) irá depender exclusivamente

da temperatura do reservatório de resina (T) e da viscosidade inicial do sistema (η) conforme mostrado na equação (2):

$$I\alpha \frac{T}{\eta} \quad (2)$$

Os resultados foram dispostos na forma gráficos utilizando o software OriginPro 2015, versão 92SE.

4.3.3 Grau de Conversão da Reação de Cura

O grau de conversão ou a extensão da reação de cura foi investigado por meio da técnica de calorimetria exploratória de varredura (DSC), onde um conjunto de experimentos isotérmicos e não isotérmicos foi empregado com o objetivo de medir a entalpia de reação total e parcial a diferentes temperaturas e tempos de cura [66]. Todas as análises deste estudo foram realizadas utilizando um calorímetro da marca TA Instruments, modelo DSC 2010. A calibração de potência e temperatura foi realizada para a faixa de 0 °C a 300 °C de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D5028 [95]. Todas as varreduras foram realizadas a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min⁻¹ em cápsulas de alumínio hermeticamente fechadas e sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 56 mL/min.

Experimentos não isotérmicos de amostras não curadas foram realizadas por intermédio de uma varredura dinâmica variando a temperatura de 25 °C até 200 °C. Logo após o surgimento do pico exotérmico e a estabilização da linha de base, que pode ser verificada pelo não aparecimento de mudanças drásticas na capacidade calorífica (C_p) do material, as amostras foram submetidas a um resfriamento rápido a uma taxa constante de 50 °C/min⁻¹ até atingirem 0 °C. Para garantir que a reação de cura foi totalmente completa, as amostras foram novamente aquecidas até 200 °C. A não existência de entalpia residual indica que não ocorreram reações secundárias e que as amostras foram totalmente curadas.

Experimentos isotérmicos foram conduzidos para quatro diferentes temperaturas, 90 °C, 110 °C, 130 °C e 150 °C. Estas temperaturas foram selecionadas em função dos resultados obtidos no experimento dinâmico. Os tempos de cura sugeridos foram 60 s, 150 s, 300 s e 450 s. Os testes foram realizados aquecendo cerca de 5-10 mg de amostras não curadas a partir de 25 °C até uma das temperaturas de análise sugerida. As amostras foram mantidas nesta temperatura por diferentes períodos de tempo, onde então foram novamente aquecidas até 200 °C. Logo após o aparecimento do pico exotérmico e a nova estabilização da linha de base, as amostras foram rapidamente resfriadas até 0 °C a uma taxa constante de 50 °C/min⁻¹. Por fim as amostras foram novamente aquecidas até 200 °C para verificar a existência ou não de calor residual da reação. Este procedimento foi repetido para todas as temperaturas e tempos selecionados.

As áreas sob as curvas foram quantificadas traçando uma linha entre os pontos de temperatura onde foi constatada a alteração da linha de base em cada experimento. Desta forma, a entalpia de reação total e parcial das amostras foi determinada. Todos os cálculos e procedimentos foram realizados utilizando o software que acompanha o equipamento de DSC.

4.3.4 Reatividade do Sistema Polimérico

O tempo de gel e o tempo de cura parciais do sistema polimérico foram determinados por meio de um conjunto de experimentos exotérmicos que seguiram o procedimento proposto por Sumerak e Martin [63,64] e a norma ASTM D7029 [96]. De acordo com a metodologia, cerca de 20 g de amostra contendo a resina e os demais componentes da formulação padrão foram colocados em um tubo de vidro que foi imediatamente imerso em um banho ultrassônico da marca Thornton, modelo T7 por 5 minutos a temperatura ambiente, a fim de retirar as bolhas de ar que surgiram no momento da mistura. Um termopar foi então inserido no interior do tubo, exatamente em seu centro, de modo a ter contato somente com a amostra no decorrer do experimento. Em seguida, o tubo foi devidamente selado e o conjunto foi imerso em um banho de óleo que foi aquecido em uma das temperaturas de análise

sugeridas. Deste modo, a temperatura interna do sistema foi monitorada à medida que a resina polimérica realizava a sua reação de cura em função do tempo. O aparato utilizado nesta investigação está apresentado na Figura 10.

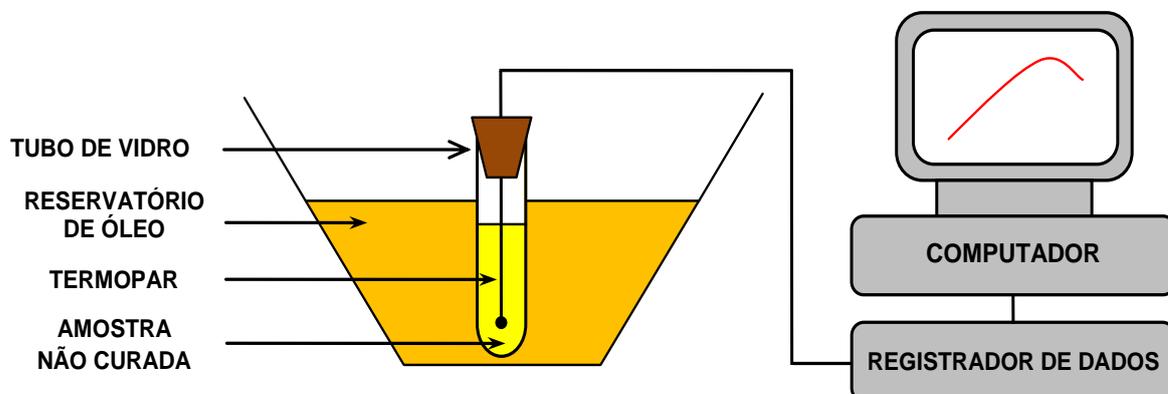


Figura 10 - Equipamentos utilizados para avaliar a reatividade do sistema polimérico.

As temperaturas de análise escolhidas foram 90 °C, 110 °C, 130 °C e 150 °C e foram definidas em função de dados experimentais obtidos previamente por intermédio de uma varredura dinâmica do sistema, utilizando um calorímetro exploratório de varredura. O banho de óleo utilizado é da marca Haake, modelo W46. A temperatura interna da amostra foi medida regularmente a cada segundo usando um registrador eletrônico de dados da marca Cole Parmer, modelo 89000-10. Os dados coletados foram analisados utilizando o software Scanlink, versão 2.0. O termopar utilizado foi do tipo J, cuja faixa de medição é de -50 °C a 760 °C.

O tempo de gel do sistema foi determinado calculando o período de tempo para amostra aumentar sua temperatura interna de 65,5 °C até 87,8 °C. O tempo de cura foi definido calculando o período de tempo para a amostra elevar sua temperatura interna de 65,5 °C até atingir seu pico exotérmico, que corresponde à temperatura máxima atingida pelo sistema durante a reação de cura [96].

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PERFIS PULTRUDADOS

4.4.1 Temperatura Interna do Compósito

A temperatura interna das barras pultrudadas foi monitorada no decorrer do processo de pultrusão utilizando um termopar de sacrifício que foi inserido no centro do perfil pré-moldado, entre as fibras impregnadas, antes de atingirem a entrada da matriz, conforme mostrado na Figura 11. A temperatura interna do material foi medida pelo termopar a cada segundo, enquanto as fibras impregnadas percorreram o interior da matriz. A coleta dos dados foi realizada utilizando um registrador eletrônico da marca Field Logger, modelo 06042053, fornecido pela Novus Produtos Eletrônicos Ltda.

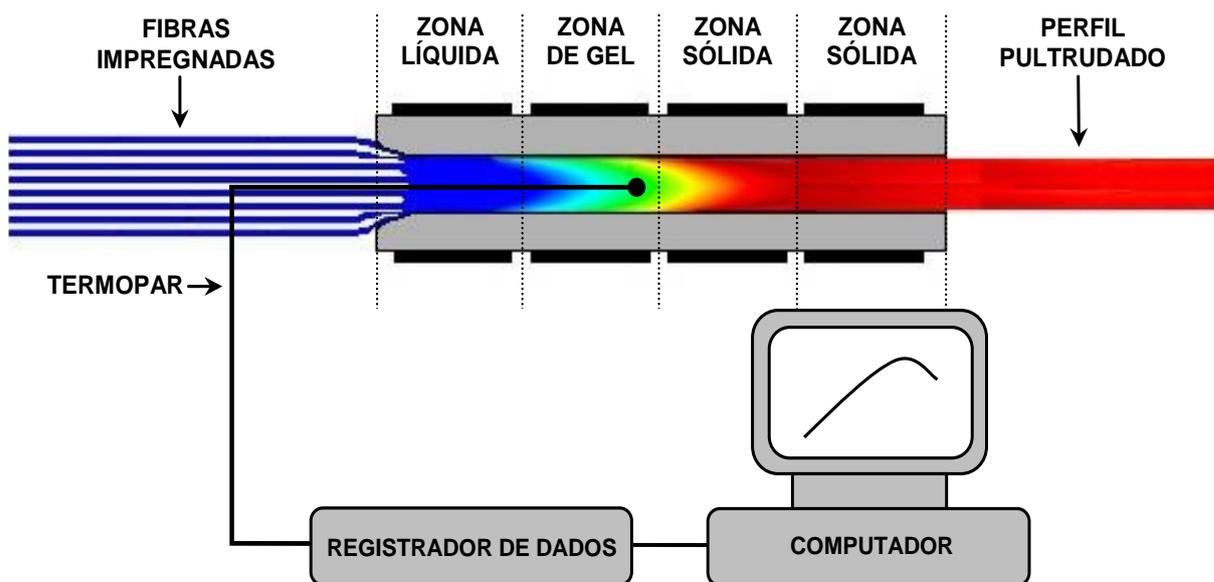


Figura 11 - Equipamentos utilizados para monitorar a temperatura interna das barras pultrudadas no decorrer do processo de pultrusão.

Os dados foram analisados e dispostos na forma de gráficos utilizando o software Field Chart 8C, versão 1.57. O termopar de sacrifício escolhido foi do tipo J, cuja faixa de medição é de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $760\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os experimentos foram realizados variando a temperatura do reservatório de resina de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ em intervalos de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para este experimento, a temperatura das zonas de aquecimento da

matriz e a velocidade de tracionamento do processo permaneceram constantes no decorrer de todas as análises. A temperatura do pico exotérmico foi determinada como a maior temperatura medida pelo registrador durante a formação das barras pultrudadas no interior da matriz e a posição em centímetros desde a entrada do termopar na matriz até o ponto onde esta temperatura foi registrada foi considerada como a posição do pico exotérmico.

4.4.2 Densidade das Barras Pultrudadas

A densidade das barras sólidas foi medida de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D792, método de teste A [97]. Neste experimento, cinco amostras de barras que foram fabricadas em cada uma das temperaturas utilizadas (30 °C, 40 °C e 50 °C) para aquecer o reservatório de resina, com volume médio de 1 cm³, foram cortadas perpendicularmente à direção das fibras de reforço. Os corpos de prova foram medidos com um micrômetro e pesados em uma balança semianalítica, modelo METTLER TOLEDO PR503 à temperatura ambiente. As amostras foram então imersas em água e a massa aparente de cada corpo de prova foi medida. A partir destes resultados, a densidade média das barras sólidas foi calculada.

4.4.3 Teor dos Constituintes do Compósito

As frações volumétricas da fibra de vidro, da resina poliéster e dos vazios das barras pultrudadas fabricadas a diferentes temperaturas do reservatório de resina foram calculadas de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D3171 [98]. Neste experimento, cinco amostras de barras que foram fabricadas em cada uma das temperaturas utilizadas (30 °C, 40 °C e 50 °C) para aquecer o reservatório de resina, com massa mínima de 1 g e volume maior ou igual a 1 cm³, foram cortadas perpendicularmente à direção das fibras de reforço. Os corpos de prova foram pesados e a sua densidade foi determinada de acordo com a norma ASTM D792 [97]. Posteriormente, as amostras (secas) foram acondicionadas em cadinhos de cerâmica que foram previamente pesados e cada conjunto foi aquecido a 900 °C

por 5 horas de modo a calcinar totalmente a matriz polimérica. Logo após este período, os cadinhos contendo as fibras de reforço e cinzas foram resfriados em um dissecador. Os materiais resultantes da calcinação foram então lavados com água utilizando um funil de vidro sinterizado e vácuo. Ao final do experimento, as fibras de reforço foram secas em estufa e pesadas. As frações volumétricas de fibra de vidro, matriz polimérica e vazios das barras pultrudadas foram então calculadas utilizando as equações (3) e (4):

$$FV_{(f,m)} = \left[\frac{m_{(f,m)}}{m_{(c)}} \times \frac{\rho_{(c)}}{\rho_{(f,m)}} \right] \times 100 \quad (3)$$

$$FV_{(vazios)} = 100 - (FV_{(fibra)} + FV_{(matriz)}) \quad (4)$$

onde, $FV_{(f,m)}$ corresponde a fração volumétrica de fibra de vidro ou de matriz polimérica, $m_{(f,m)}$ as respectivas massas de fibra de vidro ou de matriz polimérica, $m_{(c)}$ a massa do compósito, $\rho_{(c)}$ a densidade do compósito e $\rho_{(f,m)}$ a densidade de fibra de vidro ou de matriz polimérica, ambas expressas em g/cm^3 . O valor da densidade da fibra de vidro utilizada foi $2,54 \text{ g/cm}^3$.

4.4.4 Análise Micrográfica

A morfologia dos vazios (tamanho e forma) e a distribuição das fibras de reforço das barras pultrudadas foram investigadas por microscopia ótica e de varredura (MEV) seguindo os procedimentos utilizados para a análise metalográfica [99]. Para esta investigação, amostras de barras pultrudadas que foram fabricadas a diferentes temperaturas do reservatório de resina foram cortadas e cuidadosamente lixadas usando uma politriz circular da marca Arotec, modelo APL-4 e lixas de água com gramaturas 200, 400, 600, 1200 e 1500. Em seguida, os corpos de prova foram polidos com pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$ de tamanho de partícula diluída em água. Ao final deste processo, as amostras foram fixadas em uma superfície de vidro plano de dimensões $2 \text{ cm} \times 0,3 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ (largura \times espessura \times comprimento) com resina epóxi. A superfície dos corpos de prova foi então analisada utilizando um microscópio ótico da marca Zeiss, modelo Axio Scope A1 Brightfield. As imagens

foram captadas e analisadas utilizando o software Axio Vision versão 4.7.2. Além disto, as amostras também foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo 6060. A intensidade do feixe de elétrons utilizada foi 10 kV.

4.4.5 Dureza de Barcol

Medidas de dureza da superfície externa das barras pultrudadas foram realizadas utilizando um durômetro de Barcol da marca Wulstest, modelo 934-1. Todos os testes foram realizados de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D2583 [100]. Neste experimento, amostras de barras pultrudadas de 1 m de comprimento que foram fabricadas em cada uma das temperaturas utilizadas (30 °C, 40 °C e 50 °C) para aquecer o reservatório de resina foram cortadas e analisadas. Em cada corpo de prova foram realizadas 16 medidas de dureza, de forma aleatória, em diferentes pontos ao longo da barra. A dureza superficial dos compósitos foi determinada calculando a média das medidas obtidas em cada barra pultrudada.

4.4.6 Ensaio Mecânicos

Testes de tração das barras pultrudadas foram realizados utilizando uma máquina de ensaios universal da marca Kratos que possui uma célula de carga com capacidade para 200 kN de força. Todos os ensaios seguiram os procedimentos descritos na norma ASTM D3916 [101]. Suportes especiais de alumínio foram construídos para este experimento a fim de minimizar as forças de compressão sobre as extremidades das barras circulares e evitar a ruptura prematura dos corpos de prova durante os ensaios. Os suportes foram fixados nas extremidades das barras e um extensômetro foi acoplado entre eles a fim de medir o alongamento sofrido pelas amostras no decorrer dos testes de tração. As dimensões dos suportes utilizados neste experimento e a montagem dos corpos de provas estão mostradas em detalhes na Figura 12.

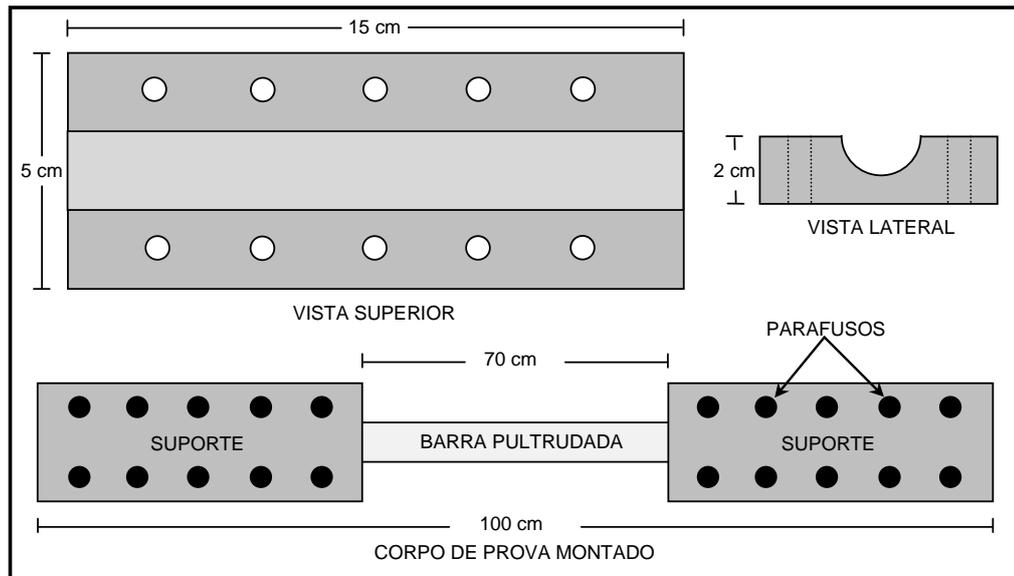


Figura 12 – Dimensões dos suportes especiais de alumínio e montagem dos corpos de prova.

O corpo de prova montado foi então fixado na máquina de ensaios através de seus agarradores conforme mostra a Figura 13. Os dados coletados foram analisados utilizando o software Catman, versão 4.01.

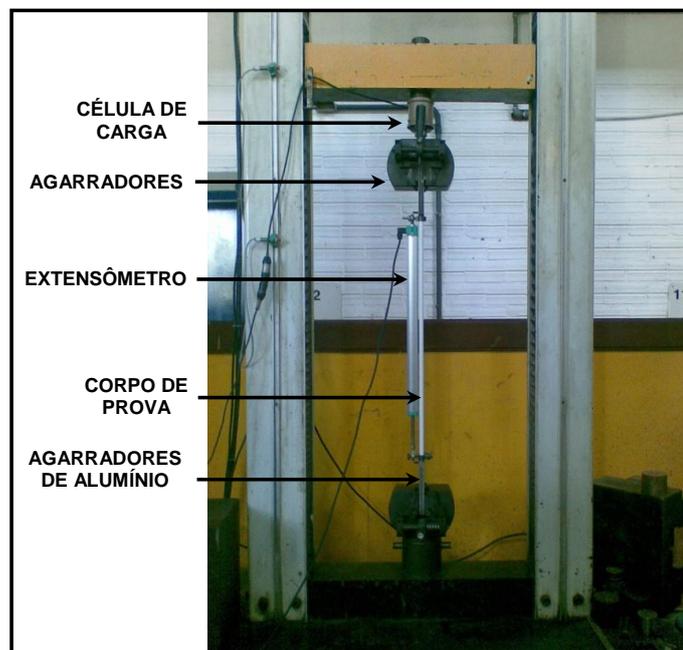


Figura 13 - Fixação do corpo de prova com o extensômetro na máquina de ensaios universal.

A velocidade nominal utilizada foi de 5 mm/min. Todos os ensaios onde a ruptura do corpo de prova ocorreu próxima aos suportes ao invés do centro das barras foram descartados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE RESINA

5.1.1 Influência da Viscosidade na Impregnação das Fibras

A viscosidade do sistema polimérico influencia na impregnação das fibras de reforço e na pressão exercida pelas fibras de reforço na entrada da matriz. Além disto, fatores intrínsecos ao sistema, tais como a quantidade de carbonato de cálcio, a perda de estireno em função do tempo e a temperatura da mistura (resina e aditivos) causam alterações na sua viscosidade inicial, comprometendo a eficiência do processo e a qualidade das barras pultrudadas. Devido a sua importância, cada fator será analisado individualmente.

5.1.1.1 Efeito do Carbonato de Cálcio

A Figura 14 mostra a variação da viscosidade e da eficiência de impregnação das fibras de reforço em função da quantidade de carbonato de cálcio de amostras não curadas que foram analisadas a temperatura ambiente. Conforme pode ser observado, aumentando a quantidade de CaCO_3 de 7,78 % até 29,67 %, a viscosidade do sistema polimérico foi alterada de 895 mPa.s para 1500 mPa.s, enquanto que a eficiência de impregnação das fibras foi reduzida de 0,028 para 0,017.

O aumento na viscosidade inicial do sistema já era esperado, tendo em vista que a mobilidade das cadeias poliméricas da resina poliéster com os demais componentes da mistura irá diminuir com a adição de CaCO_3 . Além disto, devido a maior quantidade de material particulado adicionado na formulação e ao aumento do atrito entre os componentes do sistema, a eficiência de impregnação das fibras de reforço será comprometida. Como consequência, a mistura não conseguirá permear de forma homogênea entre todas as fibras de reforço, mas ficará depositada, na sua

maior parte, sobre as fibras mais externas do perfil pré-moldado. Apenas uma pequena fração da mistura conseguirá atingir as fibras mais internas que estão localizadas no centro do perfil.

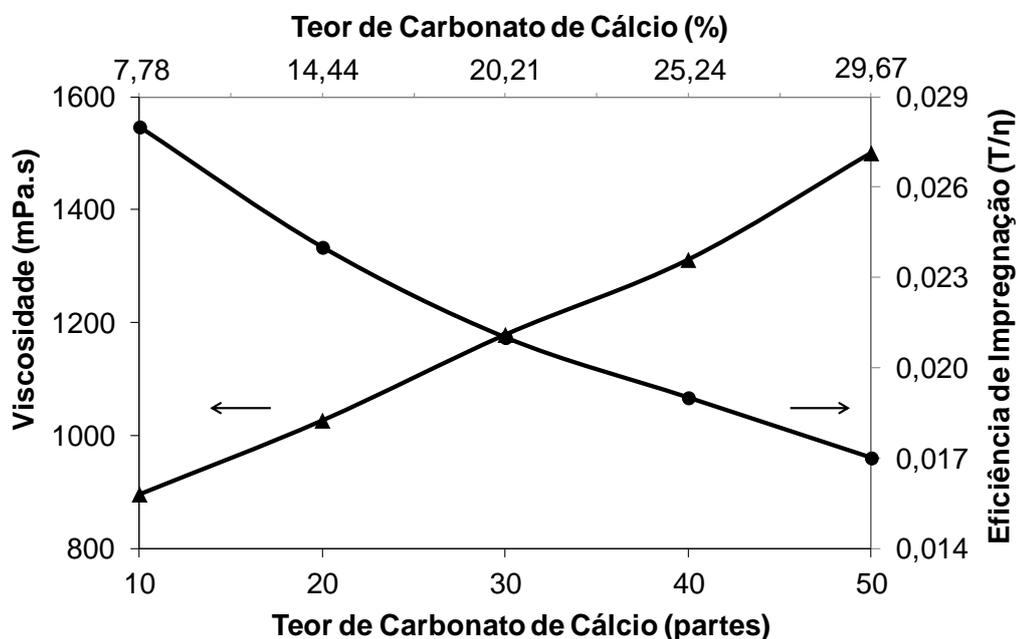


Figura 14 - Viscosidade e eficiência de impregnação das fibras em função do teor de CaCO_3 de amostras não curadas a temperatura ambiente. (▲) Viscosidade; (●) Eficiência de Impregnação.

O excesso de material polimérico depositado sobre as fibras de reforço mais externas no perfil pré-moldado irá aumentar a pressão exercida pelas fibras na entrada da matriz, podendo causar o travamento do perfil e/ou o rompimento de fibras. O resultado será a descontinuidade do processo e a fabricação de perfis pultrudados com variações nas suas características, principalmente nas propriedades mecânicas [27,31]. Por estas razões, é essencial que a impregnação das fibras ocorra de forma homogênea a fim de garantir que todas as fibras do compósito serão impregnadas e que o excesso de material seja retirado antes que as fibras impregnadas entrem na matriz. No decorrer dos experimentos, foi observado o travamento do perfil e o rompimento de fibras nas barras pultrudadas que foram fabricadas com 29,67 % de CaCO_3 . Devido aos problemas apresentados, este percentual de carga foi descartado do estudo.

A viscosidade inicial do sistema pode ser devidamente controlada diminuindo a quantidade de CaCO_3 na mistura. Desta forma, a eficiência de impregnação das

fibras de reforço poderá ser melhorada, permitindo uma permeabilidade mais eficiente e homogênea da mistura, sobre as fibras de reforço do compósito. No entanto, se a viscosidade inicial for muito baixa, parte da mistura não conseguirá permanecer aderida as fibras e será escoada ao longo do tempo. Como consequência, o perfil pré-moldado terá pouco material polimérico presente na sua estrutura. Além disto, a pressão exercida pelas fibras de reforço impregnadas na entrada do molde será menor, comprometendo a dinâmica do processo e favorecendo a fabricação de barras com vários defeitos estruturais visíveis [31,102], conforme mostrado na Figura 15. Estes defeitos afetam as características e a qualidade das barras conforme descrito por Huang e Talreja [7], Hagstrand et al. [8] e Hong-yan et al. [9].

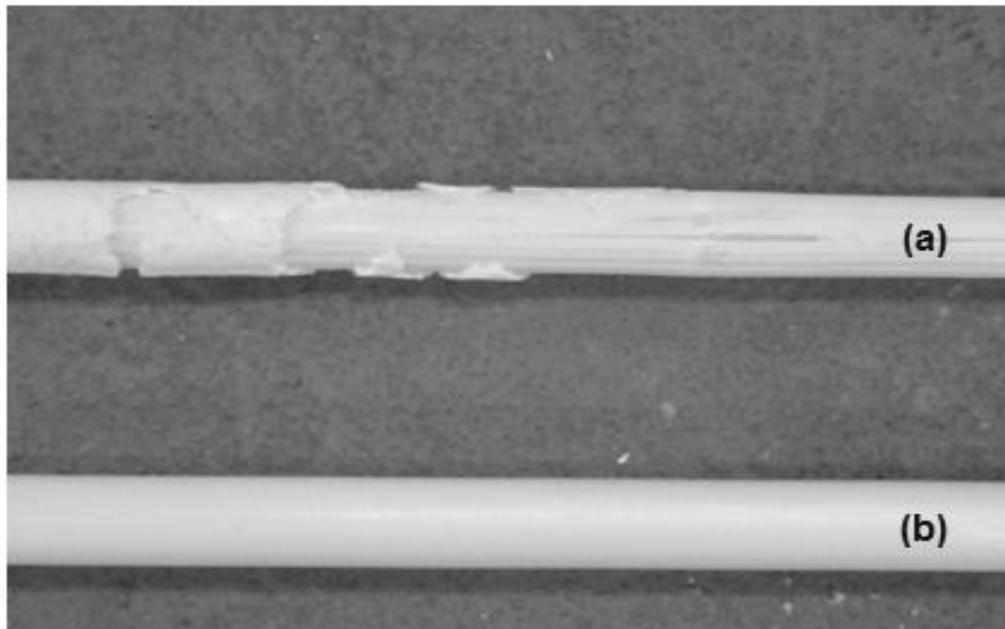


Figura 15 - Fotografias da superfície externa de barras pultrudadas. (a) Perfil apresentando escamações com a exposição das fibras de reforço. (b) Perfil sem defeitos superficiais aparentes.

No decorrer dos experimentos realizados, foi observado que todos os perfis fabricados com 7,78 % de CaCO_3 apresentaram perda dimensional (redução no diâmetro) na sua estrutura. Também foi observado em alguns casos, a presença de escamações e delaminações com a exposição de fibras, exatamente como mostrado na Figura 15. Devido a estes defeitos, esta quantidade de CaCO_3 também foi descartada deste estudo.

A quantidade de carga utilizada nos processos de pultrusão convencionais depende das características que serão atribuídas ao compósito, do custo do processo, das dimensões do perfil e do teor de fibra de vidro. De modo geral, quanto maior a quantidade de fibra de reforço no compósito, menor deverá ser a quantidade de carga que será adicionada na mistura [27,31]. No entanto, as formulações típicas de pultrusão que envolvem uma resina poliéster insaturada e CaCO_3 utilizam normalmente entre 15 % a 25 % de carga em sua formulação [27]. Estas informações estão de acordo com os resultados obtidos neste estudo.

No decorrer dos experimentos, não foram observados problemas de processamento nem defeitos aparentes nas barras pultrudadas que continham entre 14,44 % e 25,24 % de CaCO_3 . Assim, qualquer quantidade de CaCO_3 nesta faixa poderia ser utilizada no processo. No entanto, para evitar a possibilidade do surgimento de qualquer um dos problemas mencionados anteriormente, a formulação contendo 20,21 % de CaCO_3 foi escolhida para ser a padrão. Com este percentual de carga, a viscosidade inicial do sistema medida foi 1178 mPa.s e a eficiência de impregnação 0,021. Além disto, a quantidade de CaCO_3 foi adequada, de forma que o processo de pultrusão ocorreu sem interrupções e os perfis produzidos não apresentaram defeitos superficiais aparentes.

5.1.1.2 Efeito do Estireno

A quantidade de estireno na formulação é outro fator que afeta a viscosidade do sistema e, por consequência, a impregnação das fibras. No decorrer das etapas iniciais do processo de pultrusão que envolvem a preparação da mistura, o tempo de repouso do sistema, o ajuste do equipamento e a impregnação das fibras, parte do estireno presente na resina poliéster insaturada é perdida em função do tempo, devido ao seu baixo ponto de fulgor, que é em torno de 30 °C. Esta perda de estireno modifica a viscosidade inicial da mistura, influenciando nas características das barras pultrudadas.

Na Figura 16 está mostrada a variação que ocorre na viscosidade do sistema e na eficiência de impregnação das fibras de reforço em função do tempo de uma

amostra não curada contendo 20,21 % de CaCO_3 que foi mantida em repouso logo após a sua preparação, por 8 horas a temperatura ambiente. Conforme pode ser observado, a viscosidade da mistura tende a aumentar com o tempo. Nas primeiras 4 horas, a viscosidade do sistema foi alterada de 1178 mPa.s para 1456 mPa.s, o que corresponde a 86 % do total observado em 8 horas. Em contrapartida, a eficiência de impregnação das fibras foi reduzida de 0,021 para 0,017.

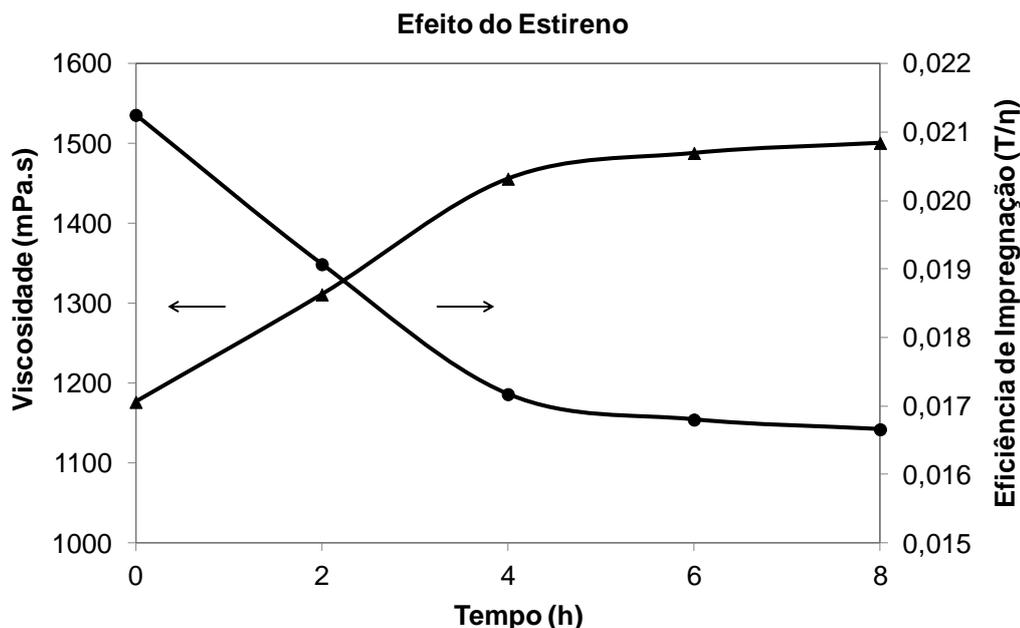


Figura 16 - Viscosidade e eficiência de impregnação das fibras em função do tempo e do estireno de uma amostra não curada contendo 20,21% de CaCO_3 a temperatura ambiente. (▲) Viscosidade; (●) Eficiência de Impregnação.

A redução da eficiência de impregnação das fibras eleva a quantidade de material que é aderido às fibras mais externas do perfil pré-moldado. Por esta razão, é comum adicionar estireno na formulação para compensar a perda inicial e garantir uma densidade de reticulação elevada durante a reação de cura da resina. Além disto, roletes ajustáveis e placas de orientação com determinados ângulos são normalmente utilizados para retirar o excesso de resina que permaneceu aderida sobre as fibras mais externas do perfil pré-moldado e forçar a impregnação das fibras de reforço que estão no centro.

A Figura 16 mostra ainda que entre 4 e 8 horas, a perda de estireno no sistema foi praticamente estabilizada. A variação na viscosidade observada neste

período foi equivalente a 14 %, que é bem menor do que a encontrada nas primeiras 4 horas e não alterou significativamente a eficiência de impregnação das fibras de reforço. Esta condição, somada ao fato que o estireno presente na mistura no decorrer do processo irá ser consumido rapidamente durante a reação de cura da resina poliéster favorece o processo de pultrusão, tornando-o mais estável e permitindo uma boa impregnação das fibras de reforço, além de diminuir a pressão exercida pelas fibras impregnadas na entrada do molde. O resultado será a fabricação de perfis com boas características internas e externas.

5.1.1.3 Efeito da Temperatura do Reservatório de Resina

O fator que mais interfere na viscosidade do sistema é a temperatura. A Figura 17 mostra a variação da viscosidade e da eficiência de impregnação das fibras em função da temperatura do reservatório de resina para o sistema contendo 20,21 % de CaCO_3 . Conforme o esperado, a viscosidade da mistura diminuiu com o aumento da temperatura, atingindo valores abaixo de 400 mPa.s a 70 °C. Nesta temperatura, a eficiência de impregnação das fibras atingiu seu valor mais alto que foi 0,185. Esta condição deveria ser excelente para o processo de pultrusão, visto que as fibras de reforços seriam muito bem impregnadas com a mistura. No entanto de acordo com Sumerak e Martin [43], em sistemas com baixíssima viscosidade (inferior a 400 mPa.s), as fibras de reforço não são adequadamente impregnadas pela mistura e a pressão exercida por estas fibras na entrada da cavidade do molde não é grande o suficiente para garantir a produção de perfis com baixa porosidade e boa qualidade.

A principal razão para ocorrer baixa impregnação é a alta fluidez da mistura sobre as fibras de reforço devido à baixa viscosidade do sistema. Como resultado, a força de adesão entre as fases será comprometida, fazendo com que grande parte da mistura seja escoada através das fibras e deixando o perfil pré-moldado com pouco material polimérico incorporado a sua estrutura. Por esta razão, temperaturas superiores a 65 °C não são adequadas para serem utilizadas neste processo devido à baixa viscosidade do sistema.

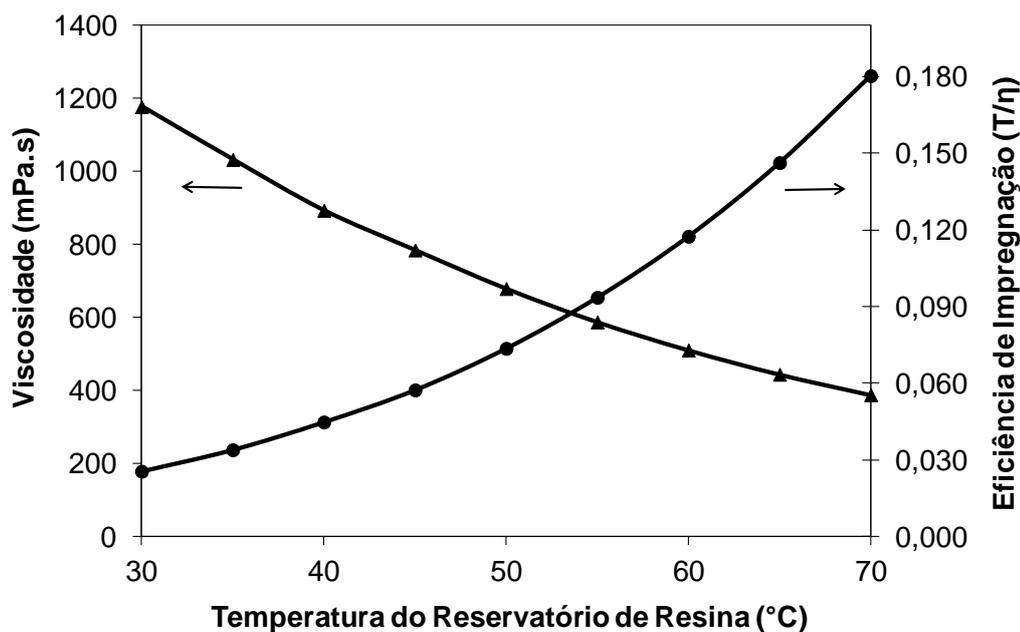


Figura 17 - Viscosidade e eficiência de impregnação das fibras em função da temperatura do reservatório de resina de uma amostra não curada contendo 20,21 % de CaCO_3 . (▲) Viscosidade; (●) Eficiência de Impregnação.

Controlar a viscosidade do sistema através da temperatura é um processo que melhora a impregnação das fibras, mas afeta o tempo de bancada da mistura. O tempo de bancada é definido como o tempo que uma resina pode ser processada após a adição do iniciador [27]. Quando a temperatura do reservatório de resina aumenta, a viscosidade do sistema diminui conforme está mostrado na Figura 17. No entanto, o tempo de bancada da mistura diminui drasticamente, se a temperatura do sistema se aproximar da temperatura de dissociação do peróxido de benzoíla, que é em torno de 60 °C [11]. Por esta razão, a temperatura do reservatório de resina não pode atingir temperaturas iguais ou superiores a 60 °C.

Deste modo, para evitar que a reação de cura da resina poliéster insaturada inicie antes das fibras impregnadas entrarem na matriz, a temperatura máxima do reservatório de resina não pode ultrapassar 50 °C. Assim, os limites de temperatura permitidos para serem utilizados neste estudo devem estar entre 30 °C e 50 °C. Neste intervalo, a viscosidade do sistema atinge valores entre 1178 mPa.s e 679 mPa.s, enquanto que a eficiência de impregnação ficará entre 0,025 e 0,074. Estes parâmetros permitem que o processo de impregnação das fibras de reforço seja aperfeiçoado sem grandes alterações no tempo de bancada do sistema.

5.1.2 Determinação da Extensão da Reação de Cura

A extensão da reação de cura do sistema foi investigada através de um conjunto de experimentos isotérmicos e não isotérmicos onde a entalpia da reação total e parcial foi medida. Na Figura 18 o termograma de DSC de uma amostra não curada contendo 20,21 % de CaCO_3 que foi analisada entre 0 °C e 200 °C está apresentado. Conforme pode ser observado, no decorrer do primeiro aquecimento há a formação de um pico exotérmico simples e bem definido, iniciando a aproximadamente 91 °C e encerrando a 170 °C. A temperatura máxima medida foi 110,83 °C. Este valor corresponde à temperatura onde a reação de reticulação da resina poliéster insaturada ocorreu com a sua maior velocidade cinética. Além disto, o intervalo de temperatura onde esta reação foi detectada servirá de parâmetro para determinar as temperaturas que serão utilizadas na análise da entalpia residual das amostras nos experimentos isotérmicos e na seleção do perfil de temperatura das zonas de aquecimento da matriz no decorrer do processo de pultrusão.

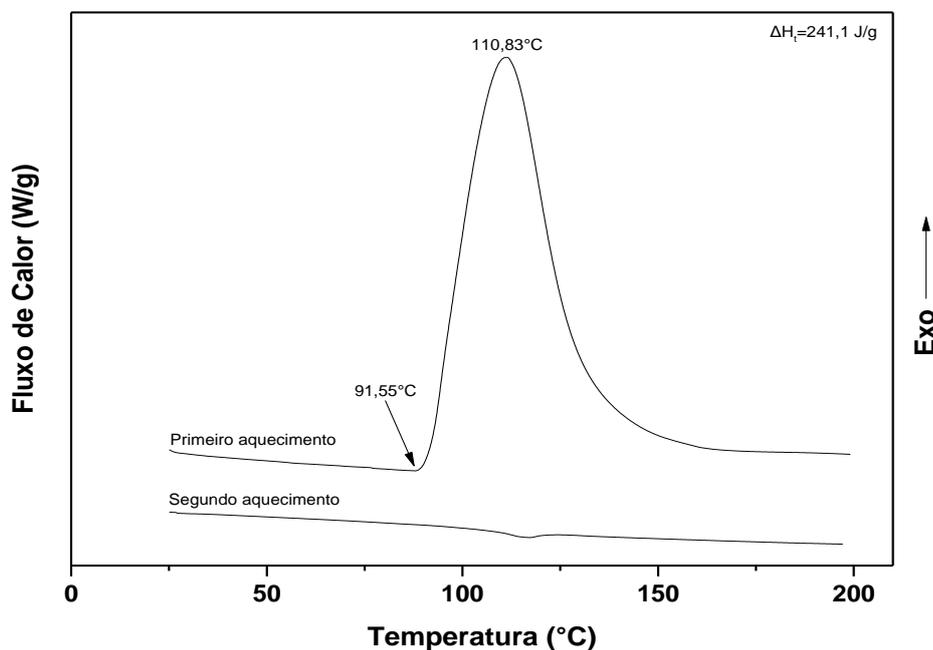


Figura 18 - Termograma de DSC da reação de cura de uma amostra não curada contendo 20,21 % de CaCO_3 .

A presença de um único pico no termograma da Figura 18 sugere ainda que a reação de cura do sistema ocorreu em uma única etapa, sem reações secundárias

ou intermediárias detectáveis pelo equipamento. Além disto, nenhuma alteração significativa da linha de base foi observada no decorrer do segundo aquecimento, indicando desta forma, que a reação de cura do sistema atingiu a máxima conversão possível durante o primeiro aquecimento. Esta afirmação é válida assumindo que todo o calor liberado adveio da reação de reticulação que é de natureza exotérmica e irreversível. Além disto, é importante ressaltar que nenhuma reação ocorreu antes do início do experimento e que não houve perda significativa de estireno que pudesse interferir na análise da reação de cura do sistema.

A entalpia total da reação (ΔH_t), definida como a quantidade de calor total liberada pelo sistema durante a reação de cura, foi obtida integrando a área abaixo da curva gerada, dentro dos limites de temperatura onde o pico exotérmico foi observado. O valor calculado foi 241,1 J/g. Este valor corresponde ao calor total liberado pela fração de grupos reativos que conseguiu reagir para formar a rede polimérica tridimensional em um determinado período de tempo e não de todos os grupos reativos presentes na amostra. Isto acontece porque surgem limitações físicas que impedem que alguns grupos sejam incorporados à rede polimérica. A mobilidade da rede assim como os espaços para os grupos reativos serem alojados tende a diminuir com o avanço da reação de reticulação, impedindo desta forma, que ocorra 100 % de conversão para qualquer polímero termorrígido [66].

Para os experimentos isotérmicos, amostras contendo 20,21 % de CaCO_3 foram submetidas a uma temperatura específica por um intervalo de tempo definido e logo em seguida foram analisadas pelo equipamento de DSC em uma varredura até 200 °C, a fim de verificar a existência de entalpia residual. As temperaturas isotérmicas selecionadas para este estudo foram 90 °C, 100 °C, 110 °C, 130 °C e 150 °C. Os intervalos de tempo para cada isoterma foram 60 s, 150 s, 300 s e 450 s. Na Figura 19 estão mostrados os termogramas obtidos para a isoterma de 90 °C nos intervalos de tempo propostos. O mesmo procedimento foi realizado para as demais temperaturas e os resultados encontram-se no Anexo I.

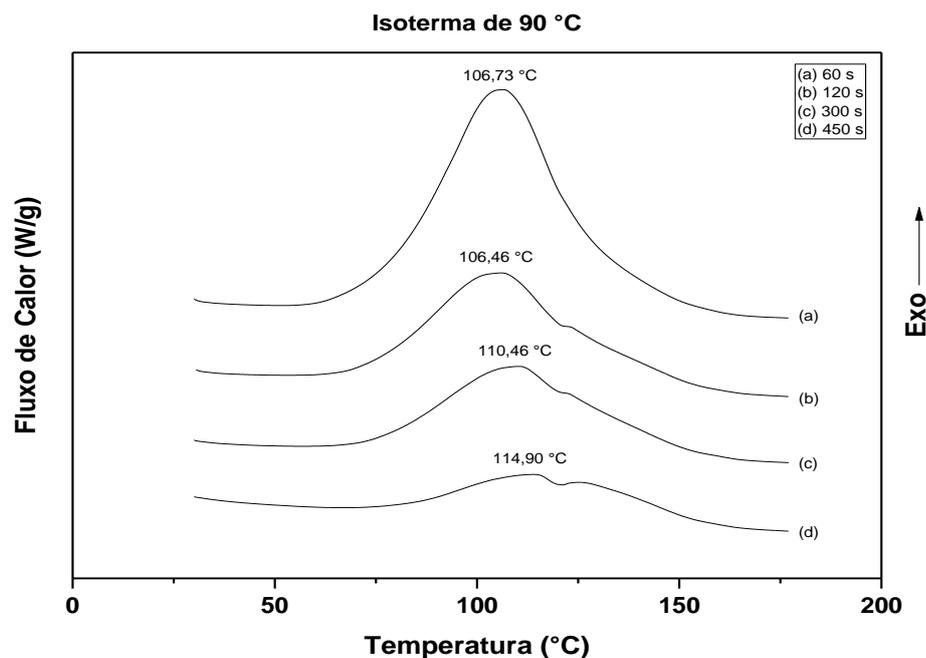


Figura 19 - Termograma de DSC isotérmico de amostras contendo 20,21 % de CaCO_3 que foram parcialmente curadas a 90 °C em diferentes intervalos de tempo.

A entalpia residual (ΔH_r) das amostras foi calculada integrando a área abaixo das curvas geradas nos intervalos de temperatura onde o pico exotérmico foi observado e os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Entalpia residual (ΔH_r)^a de amostras submetidas a diferentes condições tempo-temperatura.

Tempo (s)	Temperatura Isotérmica (°C)				
	90	100	110	130	150
60	172,70	70,86	38,13	0,15	0,00
150	98,08	49,40	13,49	0,00	0,00
300	71,87	23,81	5,23	0,00	0,00
450	40,02	13,45	2,14	0,00	0,00

^a valores em J/g.

A partir do valor da entalpia total da reação que foi obtida na varredura dinâmica e dos valores das entalpias parciais extraídas dos experimentos isotérmicos, a extensão da reação de cura do sistema foi calculada utilizando a Equação 5:

$$\alpha = \left[\frac{(\Delta H_t - \Delta H_r)}{\Delta H_t} \times 100 \right] \quad (5)$$

onde, α corresponde a extensão da reação do sistema, ΔH_t a entalpia total da reação e ΔH_r a entalpia residual de uma amostra parcialmente curada. Os resultados estão apresentados na Figura 20, que mostra a extensão da reação de cura do sistema em função da temperatura de amostras não curadas contendo 20,21 % de CaCO_3 .

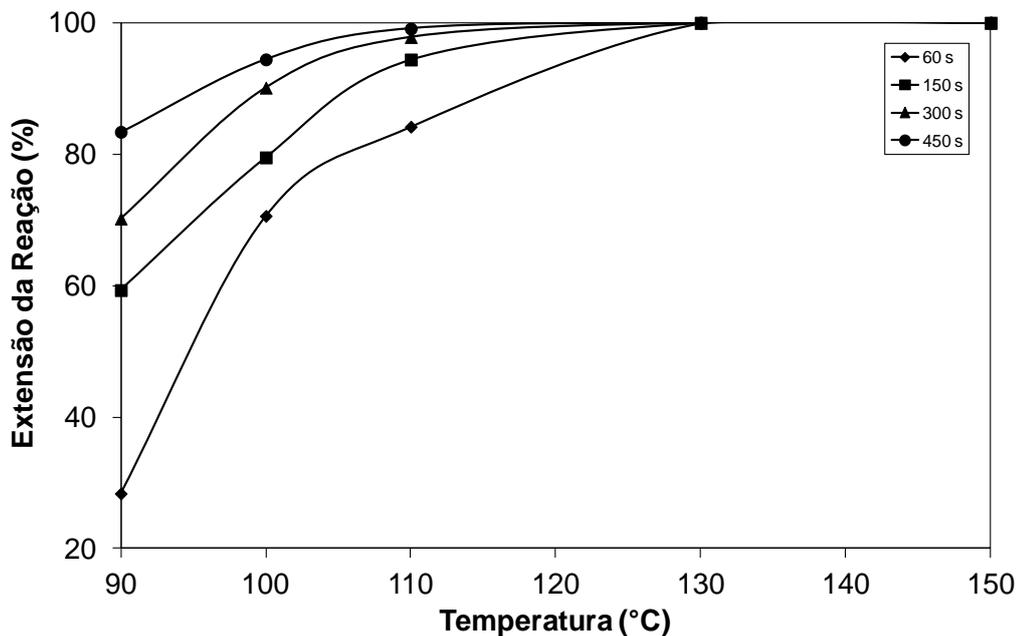


Figura 20 - Extensão da reação de cura (α) do sistema em função da temperatura.

Conforme o esperado, aumentando a temperatura, a extensão da reação de reticulação do sistema aumentou, chegando a atingir 100 % de conversão para temperaturas iguais ou superiores a 130 °C. Esta temperatura em particular serve, portanto, como referência para ser utilizada no processo de pultrusão, tendo em vista o percentual de conversão obtido pelas amostras em um curto período de tempo. Por esta razão, torna-se desnecessário utilizar temperaturas superiores a esta no processo, pois o tempo utilizado pelo sistema para atingir 100 % de conversão é praticamente idêntico (menor que 60 s) ao encontrado a 130 °C.

Diminuindo a temperatura, a cinética de reação de cura diminui e o tempo utilizado para as amostras atingirem 100 % de conversão aumenta. A 110 °C, por

exemplo, o grau de conversão do sistema apresentou uma variação de 84 % a 99 % entre 60 s e 450 s de análise. Para as demais temperaturas, o percentual máximo de conversão obtido pelas amostras nos mesmos intervalos de tempo foi equivalente a 83 % para 90 °C e 94 % para 100 °C. Estes resultados indicam que as maiores taxas de conversão do sistema, ou seja, acima de 80 % foram obtidas entre 110 °C e 130 °C.

Os resultados apresentados na Figura 20 podem ser claramente compreendidos analisando as informações contidas na Figura 21, que mostra a extensão da reação de cura do sistema em função do tempo de isoterma. Assim, para temperaturas iguais ou superiores a 130 °C são utilizados no máximo 60 s para o sistema atingir 100 % de conversão. Em contrapartida, a 90 °C e a 100 °C não foi possível obter o mesmo percentual de conversão nos intervalos de tempo sugeridos, indicando desta forma, que a reação de cura não pode ser completada nas condições de tempo e temperatura analisadas. Por fim, a 110 °C, conversões superiores a 90 % foram obtidas somente a partir de 150 s de isoterma.

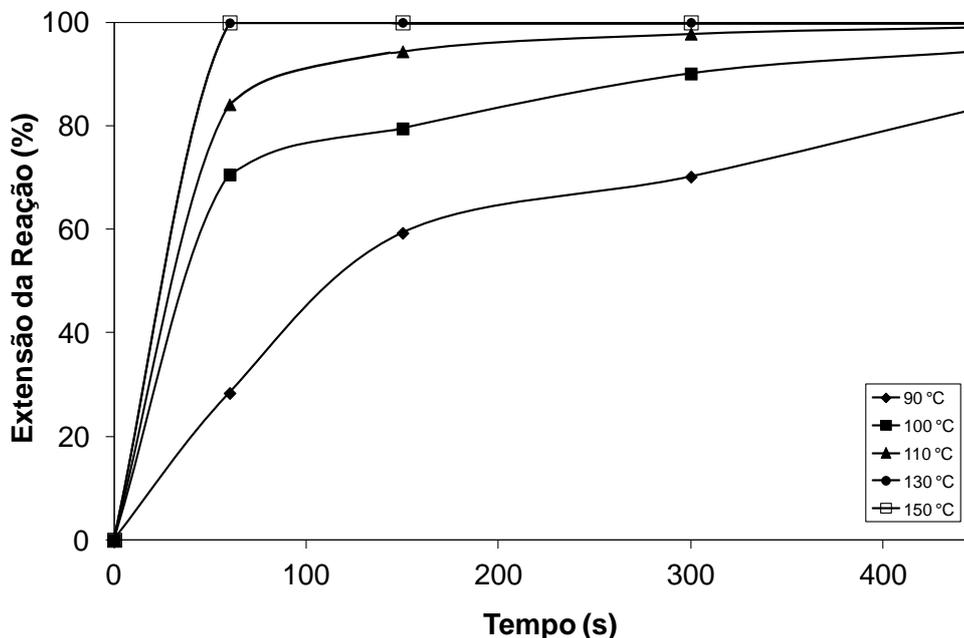


Figura 21 - Extensão da reação de cura (α) do sistema em função do tempo. As curvas a 130 °C (●) e a 150 °C (□) estão sobrepostas por apresentarem o mesmo comportamento.

O comportamento observado nas amostras investigadas pode ser explicado em função da cinética da reação de cura do sistema que é dependente da

temperatura e do calor gerado durante a reação de reticulação da resina. Assim, aumentando a temperatura, a velocidade desta reação aumenta, diminuindo o tempo de cura das amostras. Por outro lado, para baixas temperaturas (90 °C e 100 °C), a cinética da reação diminui, de modo que apenas uma fração dos grupos reativos consegue ser organizada até não ser mais possível formar a rede polimérica, devido à falta de calor no sistema. Nestes casos, a reação de cura não atinge 100 % de conversão comprometendo as características da matriz polimérica.

As informações sobre a extensão da reação de cura do sistema podem ser validadas analisando os dados da Figura 22, que mostra a entalpia residual das amostras em função da temperatura ao longo dos intervalos de tempo propostos. De acordo com os resultados apresentados, não foi constatada entalpia residual nas amostras que foram submetidas a temperaturas iguais ou superiores a 130 °C, confirmando que a reação de cura foi completa com 100 % de conversão em menos de 60 s. Da mesma forma, a existência da entalpia residual nas amostras analisadas a 90 °C, 100 °C e 110 °C indica que os intervalos de tempo sugeridos não foram suficientes para garantir a cura completa das amostras, embora tenha sido observada uma conversão superior a 90 % nas amostras analisadas a 110 °C, a partir de 150 s.

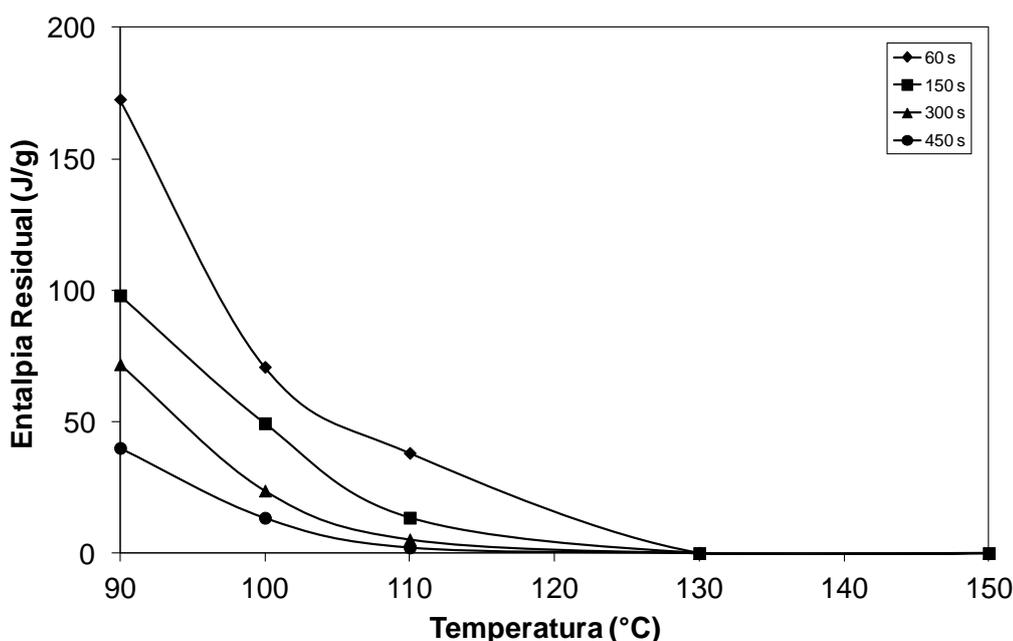


Figura 22 - Entalpia residual de reação de cura do sistema em função temperatura.

Os resultados apresentados acerca da extensão de cura do sistema servem de base para determinar os parâmetros de velocidade e temperatura que serão utilizadas no processo de pultrusão.

5.1.2.1 Análise dos Parâmetros do Processo

O cálculo da extensão da reação de cura do sistema permite, além de determinar as temperaturas e o intervalo de tempo para obter os maiores percentuais de conversão, prever a velocidade que será utilizada no processo de pultrusão, assim como o perfil de temperatura das zonas de aquecimento sobre a matriz.

A velocidade de tracionamento no processo de pultrusão é geralmente calculada em função do tamanho da matriz e do tempo utilizado pelo sistema para obter o maior percentual de conversão possível a certa temperatura [27,31]. Assim, para uma matriz de 96 cm de comprimento, como a utilizada neste estudo e considerando que as quatro zonas de aquecimento sobre a matriz tenham a mesma temperatura, a velocidade máxima de processo pode ser obtida. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Velocidade máxima em função da temperatura e do comprimento da matriz.

T (°C) ^a	α (%)	t (s)	V ₍₉₆₎ (m/min) ^b	V ₍₇₂₎ (m/min) ^c
90	83	450	0,13	0,10
100	94	450	0,13	0,10
110	94	150	0,38	0,29
130	100	60	0,96	0,72
150	100	60	0,96	0,72

^a Temperatura média das zonas de aquecimento. ^b Comprimento da matriz = 96 cm. ^c Comprimento da matriz = 72 cm.

Conforme discutido anteriormente, para que os perfis pultrudados tenham a qualidade e as características desejadas, é necessário que a reação de cura do sistema ocorra completamente e de forma gradual no interior da matriz. Assim, um grande número de grupos reativos será incorporado à rede polimérica aumentando a densidade de reticulação da resina poliéster. Por estas razões, é essencial que as

temperaturas utilizadas nas zonas de aquecimento sejam diferentes, de modo que as fibras impregnadas possam adquirir calor gradualmente das resistências para solidificar o compósito no interior do molde. Além disto, é importante que a velocidade de processamento seja adequada para que o perfil pré-moldado consiga realizar 100 % da sua reação de cura a uma distância equivalente a $\frac{3}{4}$ (72 cm) da entrada da matriz, de modo a evitar o travamento do perfil ou a descontinuidade do processo [27,31].

Avaliando os dados da Tabela 5 e considerando que o processo de pultrusão deve ser realizado em um curto espaço de tempo, com uma taxa de conversão elevada, é proposto que as temperaturas 90 °C, 110 °C, 130 °C e 110 °C sejam utilizadas para criar quatro zonas distintas de aquecimento sobre a matriz. A razão para utilizar 90 °C na primeira zona de aquecimento é prevenir que o sistema atinja a fase gel logo na entrada da matriz, o que levaria ao travamento do perfil e ao rompimento de fibras. Da mesma forma, a utilização de 110 °C na última zona tem por objetivo, garantir que as barras sólidas consigam realizar o processo de encolhimento e sejam tracionadas para fora da matriz sem aderirem às paredes internas do molde. A temperatura de 130 °C está posicionada na terceira zona, permitindo assim que a reação de cura do sistema será realizada com 100 % de conversão nesta região, conforme discutido anteriormente.

Considerando que a reação de cura da resina poliéster deve ocorrer com a maior taxa de conversão no intervalo de comprimento igual a 72 cm, as três maiores temperaturas das zonas de aquecimento, 110 °C, 130 °C e 110 °C e as suas respectivas velocidades máximas (ver Tabela 5), a velocidade de tracionamento do processo de pultrusão foi obtida calculando a média das velocidades máximas encontradas em cada uma destas temperaturas. O resultado obtido sugere que a velocidade de processamento deve estar entre 0,4 m/min e 0,5 m/min.

5.1.3 Avaliação da Reatividade Relativa do Sistema

A reatividade do sistema foi determinada analisando a variação da temperatura interna da mistura (resina e aditivos) em função do tempo de amostras

contendo 20,21 % de CaCO_3 que foram submetidas a diferentes temperaturas. O resultado deste experimento foi o surgimento de um conjunto de curvas exotérmicas que descrevem as diferentes etapas pelas quais o sistema percorreu até a cura total. A partir da análise destas informações, foi possível calcular o tempo de gel (t_{gel}), o tempo de cura (t_{cura}) e a temperatura máxima ($T_{\text{máxima}}$) das amostras durante a reação de reticulação do sistema polimérico.

De acordo com o método de investigação proposto, a contagem do tempo para o cálculo do tempo de gel e do tempo de cura inicia a $65,5\text{ °C}$ [63,96]. Esta temperatura é suficiente para dissociar o peróxido de benzoíla e iniciar a reação de cura do sistema a certa velocidade [11]. Por esta razão, os parâmetros t_{gel} e t_{cura} obtidos por este método são relativos, em função da temperatura de dissociação do peróxido. Além disto, o intervalo de tempo utilizado pelas amostras desde o início do experimento até as mesmas atingirem $65,5\text{ °C}$ foi desconsiderado da análise dos parâmetros de reatividade, mas foi utilizado para a construção das curvas exotérmicas que estão mostradas na Figura 23.

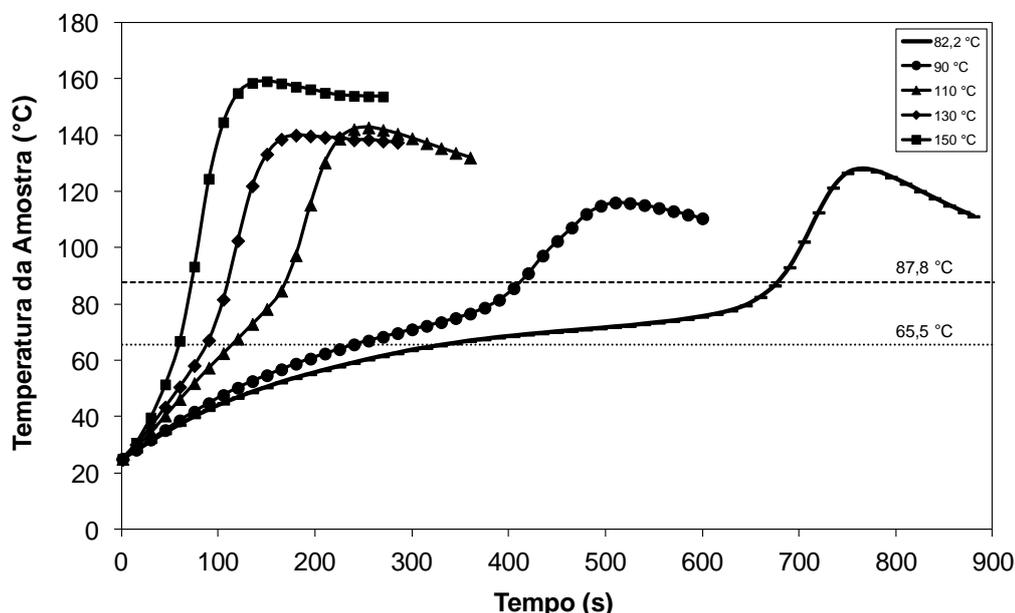


Figura 23 - Curvas exotérmicas de amostras não curadas contendo 20,21 % de CaCO_3 submetidas a diferentes temperaturas isotérmicas.

A curva exotérmica padrão ou de referência é a que foi obtida a $82,2\text{ °C}$ [63,96]. Nesta temperatura, a reação de cura do sistema ocorreu de forma lenta e

gradual, à medida que o calor foi sendo adicionado à amostra pelo reservatório de óleo e pela reação de reticulação. O perfil desta curva indica três estágios distintos pelas quais as amostras percorrem até atingirem a máxima conversão possível. O detalhamento destas etapas e a determinação dos parâmetros de reatividade do sistema estão exemplificados na Figura 24.

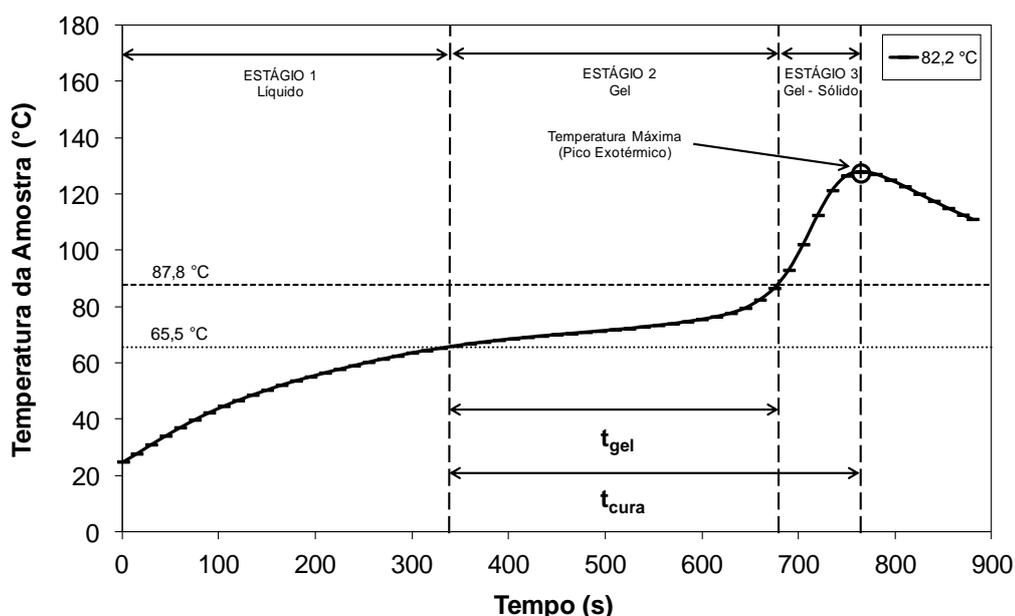


Figura 24 - Estágios da reação de cura do sistema e determinação dos parâmetros de reatividade de uma amostra não curada contendo 20,21 % de CaCO_3 submetida a uma isoterma de 82,2 °C.

O primeiro estágio (líquido) é identificado como o período de tempo utilizado pela amostra para elevar a sua temperatura interna da ambiente até 65,5 °C. Durante esta etapa ocorre a redução da viscosidade do sistema devido ao aumento da temperatura. O segundo estágio (gel) é identificado pelo intervalo de tempo utilizado para aumentar a temperatura interna da amostra de 65,5 °C até 87,8 °C. Nesta etapa ocorre o início da reação de cura do sistema, devido à dissociação do peróxido de benzoíla. Além disto, a viscosidade da mistura aumenta rapidamente em função das ligações de reticulação que começam a ser formadas. Este intervalo de tempo é utilizado para a determinação do t_{gel} do sistema.

O terceiro e último estágio (gel-sólido) envolve o encerramento da reação de cura do sistema, a solidificação da amostra e a contração volumétrica da resina. Esta etapa é identificada pelo intervalo de tempo utilizado pela amostra para elevar

sua temperatura interna de 87,8 °C até o pico exotérmico, que é mais alta temperatura medida durante a reação de reticulação da resina poliéster insaturada. Este é o intervalo de tempo utilizado para o cálculo do t_{cura} da amostra [63,96]. O procedimento de análise utilizado para a curva exotérmica obtida a 82,2 °C foi realizado também para as demais amostras que foram submetidas a diferentes isotermas e os resultados dos parâmetros de reatividade encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Tempo de gel, tempo de cura e temperatura máxima de amostras contendo 20,21 % de $CaCO_3$ que foram submetidas a diferentes temperaturas isotérmicas.

Parâmetros	Temperatura do Reservatório de Óleo (°C)				
	82,2	90	110	130	150
Tempo de gel (s)	344	172	56	22	14
Tempo de cura (s)	433	274	143	94	92
Temperatura Máxima (°C)	128	116	142	140	159

Analisando as informações da Tabela 6 é possível observar que aumentando a temperatura do reservatório de óleo, a reatividade relativa do sistema aumentou, diminuindo o tempo necessário para as amostras percorrerem os estágios 2 e 3 (gel e gel-sólido). Além disto, também foi constatado que a $t_{máxima}$ do pico exotérmico aumentou com a elevação da temperatura. Este comportamento pode ser explicado considerando o aumento da reatividade do sistema e a liberação de calor durante a reação de cura que foi ocasionada pelo aumento da temperatura.

Nos processos de pultrusão convencionais, o t_{gel} é o parâmetro mais importante a ser considerado para a escolha das condições de operação. Sistemas com t_{gel} longos precisam mais tempo no interior da matriz para completarem a reação de cura. Conseqüentemente, a velocidade de processamento será menor, assim como a taxa de produção, conforme mencionado por Sumerak [27,31]. Este é o caso, por exemplo, da amostra que foi submetida a 90 °C e utilizou 172 segundos na sua fase gel. Assim, esta temperatura serve para a primeira zona de aquecimento da matriz a fim de iniciar a reação de cura do sistema, mas não para obter uma alta taxa de produção em um curto espaço de tempo.

Situação diferente ocorreu com as amostras analisadas a 130 °C e a 150 °C. Em ambos os casos, o t_{gel} foi relativamente curto (22 s e 14 s), indicando a alta reatividade do sistema e a possibilidade da utilização de velocidades de processamento mais elevadas. Além disto, estes resultados sugerem que não houve diferença significativa no tempo utilizado para as amostras realizarem a sua reação de cura, embora a $t_{máxima}$ do pico exotérmico tenha aumentado. O fato do t_{gel} e do t_{cura} serem semelhantes para 130 °C e 150 °C sugere ainda a velocidade de reticulação atinge um limite que independe da temperatura conferida ao sistema [11]. Esta constatação indica que não há a necessidade de utilizar temperaturas superiores a 130 °C, pois a reatividade do sistema não está sendo afetada de forma significativa com o aumento da temperatura. Esta constatação também foi obtida analisando os resultados do DSC.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PERFIS PULTRUDADOS

5.2.1 Análise do Pico Exotérmico

A temperatura interna das barras sólidas circulares foi monitorada no decorrer do processo de pultrusão, introduzindo um termopar no centro do perfil pré-moldado entre as fibras de reforço impregnadas, antes do conjunto (fibra e resina) entrar na matriz. Desta forma, a evolução da reação de cura do sistema em função do tempo e da temperatura do reservatório de resina foi registrada *in loco*, durante o processo de formação e solidificação do compósito. Os dados gerados no experimento serviram de base para a construção de várias curvas exotérmicas conforme apresentado na Figura 25. A partir destes resultados, foi possível determinar a temperatura máxima atingida pelas barras, a posição do pico exotérmico no interior da matriz e o tempo utilizado pelo material para completar a reação de cura e formar definitivamente as barras sólidas [27,63].

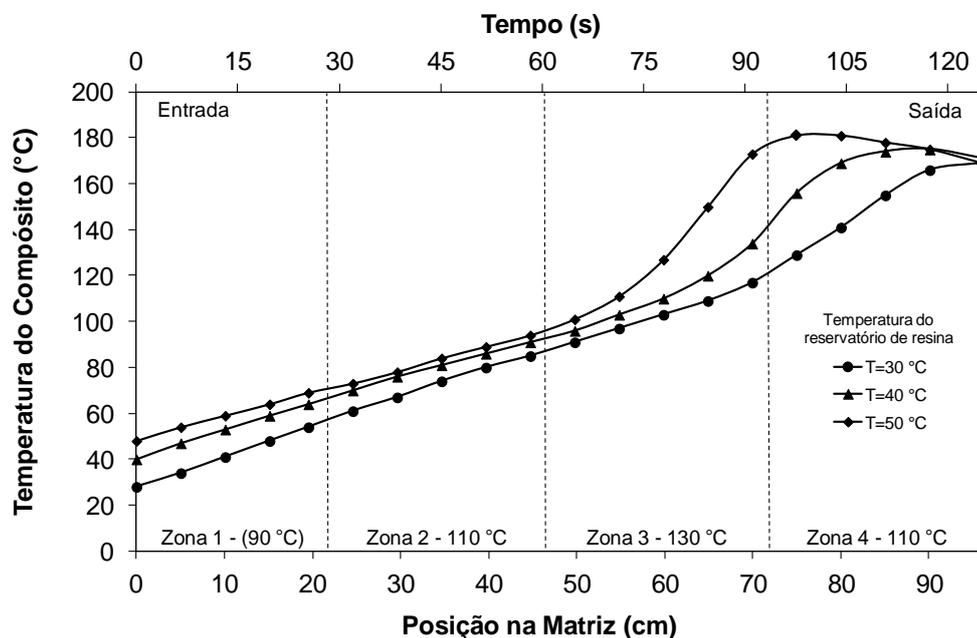


Figura 25 - Curvas exotérmicas descrevendo a temperatura interna das barras pultrudadas no interior da matriz em função do tempo e da temperatura do reservatório de resina.

A determinação da temperatura e da posição do pico exotérmico no interior da matriz foi realizada experimentalmente, traçando uma reta vertical e outra horizontal

sobre o ponto na curva, a uma determinada temperatura do reservatório de resina, onde foi registrada a maior temperatura. O deslocamento do pico exotérmico foi medido calculando o intervalo em centímetros, entre a posição do pico exotérmico exibida na condição inicial (temperatura do reservatório a 30 °C) e as demais temperaturas de estudo. O tempo de cura foi determinado medindo o intervalo de tempo desde a entrada das fibras impregnadas na matriz até o material atingir o pico exotérmico. A Figura 26 mostra um exemplo do procedimento que utilizado para a obtenção dos parâmetros mencionados.

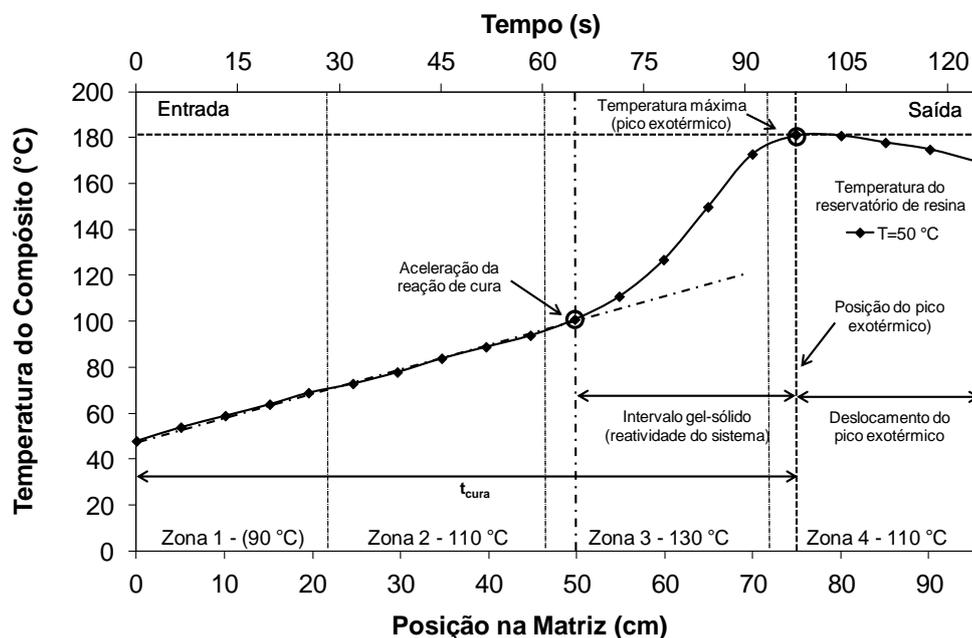


Figura 26 - Determinação da temperatura máxima, da posição do pico exotérmico e do tempo de cura de barras pultrudadas fabricadas a 50 °C.

Analisando as Figuras 25 e 26 é possível observar que aumentando a temperatura do reservatório de resina, a temperatura do pico exotérmico assim como a sua posição no interior da matriz foram alteradas. A 30 °C, por exemplo, a posição do pico exotérmico está localizada exatamente na saída da matriz, a 96 cm da entrada. Neste ponto, a temperatura máxima atingida pelo material foi 169 °C. O perfil da curva obtido somada a posição em que se encontra o pico exotérmico e a não existência visual de queda na temperatura interna do material logo após o mesmo ter atingido a temperatura máxima sugerem fortemente que a reação de cura do sistema não ocorreu completamente no interior da matriz. De acordo com Sumerak [31], quando a reação de cura de um compósito é incompleta, geralmente

os perfis pultrudados apresentam aparência superficial opaca, baixa dureza e propriedades físicas deficientes. Estas características foram observadas nos experimentos realizados e serão discutidos posteriormente.

Situações como estas não são desejáveis no processo de pultrusão, uma vez que é esperado que haja tempo suficiente para que ocorra uma transferência gradual de calor entre as paredes da matriz e a superfície do perfil, de modo que reação de cura possa ser completada antes do compósito sair da matriz [64,31]. Normalmente, este problema pode ser resolvido alterando as condições do processo de pultrusão, através da redução na velocidade tracionamento ou da elevação da temperatura das zonas de aquecimento [27]. Outra solução, proposta neste estudo, foi trabalhar com a temperatura do reservatório de resina mantendo a velocidade de tracionamento e as temperaturas das zonas de aquecimento sobre a matriz constante. Este procedimento favorece o deslocamento da posição do pico exotérmico em direção à entrada da matriz, garantindo desta forma, que a reação de cura da resina poliéster insaturada será finalizada com maior taxa de conversão antes do compósito sair da matriz [63].

Este deslocamento pode ser visto claramente na Figura 25, à medida que a temperatura do reservatório de resina aumentou de 30 °C a 50 °C. A 40 °C, a posição do pico exotérmico estava localizada a 90 cm da entrada da matriz, gerando um deslocamento de 6 cm em relação a saída da matriz. A temperatura interna do compósito aumentou de 169 °C para 175 °C. Este aumento pode ser explicado em função da quantidade extra de energia térmica que foi adicionada ao material no reservatório de resina durante o processo. Deslocamento mais pronunciado pode ser observado quando a temperatura do reservatório foi elevada para 50 °C. Neste caso, a temperatura interna da barra sólida aumentou para 181 °C e o pico exotérmico sofreu um deslocamento de 21 cm em relação à saída da matriz (aumento de 350 %).

Os deslocamentos observados do pico exotérmico em função do aumento da temperatura do reservatório de resina são extremamente significativos e úteis para o processo de pultrusão, pois eles garantem que a resina poliéster insaturada irá curar

totalmente e com maior taxa de conversão antes do compósito sair da matriz. Este processo melhora a densidade de reticulação da resina e conseqüentemente a qualidade e o desempenho das barras pultrudadas [27,31].

Além das informações sobre o pico exotérmico, o experimento também permitiu avaliar alguns parâmetros de reatividade do sistema, como o tempo de cura, o ponto de aceleração da reação de cura e o intervalo entre a gelificação e a solidificação das barras pultrudadas. Analisando a Figura 25 é possível observar que o tempo de cura dos compósitos foi modificado em função do aumento da temperatura do reservatório de resina. O intervalo gel-sólido permaneceu praticamente constante no decorrer dos experimentos, mas o ponto de aceleração da reação de cura foi deslocado para o início da matriz. Estas observações estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos através da análise da temperatura interna das barras pultrudadas fabricadas a diferentes temperaturas do reservatório de resina.

Parâmetros	Temperatura do Reservatório de Resina (°C)		
	30	40	50
Temperatura do pico exotérmico (°C)	169	175	181
Posição na matriz (cm)	96	90	75
Variação de temperatura (°C) ^a	60	50	40
Intervalo gel-sólido (s)	35	35	33
Ponto de aceleração da reação de cura(s)	90	80	65
Tempo de cura (s)	125	115	98

^a Diferença de temperatura entre o reservatório de resina e a primeira zona de aquecimento.

O comportamento destes parâmetros de reatividade pode ser explicado em função da diferença de temperatura entre o reservatório de resina e a primeira zona de aquecimento da matriz que foi reduzida em 33,33 % com o aumento da temperatura do reservatório. Tendo em vista o calor adicional gerado no processo pelo reservatório, o tempo utilizado pelo sistema (t_{cura} e ponto de aceleração) para completar a reação de cura e solidificar as barras pultrudadas no interior da matriz também diminuiu. De acordo com a tabela 7, o tempo de cura das barras pultrudadas foi reduzido em 21,6 % enquanto que o ponto de aceleração foi reduzido em 27,77 % com o aumento da temperatura do reservatório de resina.

Os resultados obtidos mostraram claramente que a temperatura do reservatório de resina influenciou positivamente no pico exotérmico e no tempo de cura utilizado pelo sistema no interior da matriz. Através do controle de temperatura do reservatório de resina, foi possível diminuir a diferença de temperatura entre a etapa de impregnação das fibras e a primeira zona de aquecimento da matriz. Este processo garantiu que a reação de cura do sistema ocorresse completamente e de forma gradual no interior da matriz. Por esta razão, esta técnica pode ser utilizada para estabelecer as melhores condições de operação do processo de pultrusão e para manter a produção a um nível desejado.

5.2.2 Teor de Vazios, Fibra de Vidro e Matriz Polimérica

A qualidade das barras pultrudadas fabricadas em diferentes temperaturas do reservatório de resina foi investigada calculando a fração volumétrica de vazios, de fibra de vidro e de matriz polimérica, de acordo com os procedimentos e métodos descritos nas normas ASTM D792 [97] e ASTM D3171 [98]. Para obter estas informações, foi necessário calcular inicialmente a densidade e as frações mássicas de fibra de vidro e matriz das barras sólidas. Os resultados destas análises encontram-se nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Densidade média e frações mássicas (FM) médias de fibra de vidro e matriz polimérica das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.

Parâmetros	Temperatura do Reservatório de Resina (°C)		
	30	40	50
Densidade (g/cm ³)	1,904 ± 0,004	1,849 ± 0,004	1,800 ± 0,005
FM de Fibra de Vidro (%)	67,17 ± 0,2	64,30 ± 0,5	62,97 ± 0,6
FM de Matriz Polimérica (%)	32,84 ± 0,2	35,70 ± 0,5	37,03 ± 0,6

Conforme pode ser observado na Tabela 8, à medida que a temperatura do reservatório de resina foi elevada de 30 °C a 50 °C, a densidade das barras sólidas foi reduzida de 1,90 g/cm³ para 1,80 g/cm³. A fração mássica de fibra de vidro foi reduzida em 6,25 % e a fração mássica de matriz aumentou em 12,76 %. Os resultados obtidos para as frações mássicas sugerem que a quantidade de material polimérico distribuído entre as fibras de reforço das barras pultrudadas durante a

etapa de impregnação e da entrada do material na matriz aumentou com a elevação da temperatura do reservatório de resina.

Tendo em vista que não houve adição nem o rompimento de fibras no decorrer do processo (volume de fibra de vidro constante), a justificativa para o aumento na fração mássica de matriz está na melhoria do processo de impregnação das fibras. Esta afirmação está de acordo com o que foi discutido anteriormente na seção 5.1.1, onde foi comprovado experimentalmente que houve aumento da eficiência de impregnação das fibras em função do aumento da temperatura do reservatório de resina. Por esta razão, a fração mássica de fibra de vidro nas barras pultrudadas diminuiu com o aumento da quantidade de material polimérico que foi incorporado ao compósito.

Outro aspecto importante a ser discutido é a variação na densidade dos perfis pultrudados. Os resultados apresentados na Tabela 8 e o fato de não ter havido a adição nem o rompimento de fibras no decorrer dos experimentos, sugerem que a densidade das amostras diminuiu provavelmente devido ao aumento na porosidade das barras sólidas. Esta condição geralmente está atrelada ao aumento da fração volumétrica de vazios [8]. Visto que somente a matriz polimérica pode ser substituída por vazios, quanto maior o seu teor, menor será a densidade das barras. A comprovação destas afirmações pode ser obtida, analisando os resultados apresentados na Tabela 9, onde foi verificado que a fração volumétrica de vazios das barras pultrudadas aumentou de 5,58 % para 8,05 % em função da temperatura do reservatório de resina.

Tabela 9 - Teor de vazios, fibra de vidro e matriz polimérica das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.

Parâmetros	Temperatura do Reservatório de Resina (°C)		
	30	40	50
Teor de Vazios (Vol %)	5,58 ± 0,01	6,59 ± 0,19	8,05 ± 0,23
Teor de Fibra de Vidro (Vol %)	50,30 ± 0,02	46,79 ± 0,15	44,74 ± 0,17
Teor de Matriz Polimérica (Vol %)	44,12 ± 0,03	46,61 ± 0,05	47,21 ± 0,06

De acordo com Huang [7], o teor de vazios em um compósito está relacionado

com o mecanismo de formação destas vacâncias e com o processo de fabricação utilizado. Especificamente no processo de pultrusão, fatores tais como, a temperatura de processamento, a viscosidade do sistema, a eficiência na impregnação das fibras, a pressão exercida pelas fibras de reforço impregnadas na entrada da matriz, a espessura do perfil e a velocidade de tracionamento influenciam diretamente na quantidade e na morfologia dos vazios que serão criados [7].

A formação de vazios no processo de pultrusão ocorre normalmente em função do ar que é aprisionado entre as fibras durante a etapa de impregnação, pelos espaços gerados durante a liberação de compostos voláteis como o estireno e água, absorvida da umidade do ar, pelas fibras e pela mistura e também pelas características da reação de cura (densidade de ligações cruzadas) do sistema [7,8]. Quando a reação de reticulação é iniciada no interior do molde, a matriz polimérica expande à medida que as ligações cruzadas vão sendo formadas. Esta expansão ocorre ao mesmo tempo em que os componentes voláteis se difundem entre as fibras de reforço, na mesma direção em que elas estão alinhadas, devido a menor resistência. A pressão exercida pelas paredes da matriz sobre o perfil durante o processo de expansão do compósito e a liberação de grande parte dos componentes voláteis pelo centro do perfil durante a reação de cura do sistema favorecem a formação dos vazios e a redução das imperfeições e defeitos superficiais externos das barras pultrudadas [7,27].

Quando a reação de cura do sistema é finalizada, a contração do compósito aprisiona o ar que foi deixado após a liberação dos componentes voláteis, assim como os espaços vazios que foram gerados durante a formação da rede polimérica tridimensional, em uma série de pequenos espaços (poros de formatos e dimensões diferentes) distribuídos ao longo das barras sólidas [7]. Devido a este mecanismo de formação de vazios, a pressão exercida pelas paredes do molde sobre o perfil, à forma circular e a pouca espessura das barras sólidas, é possível que uma grande parte dos vazios (macrovazios) esteja concentrada mais ao centro dos perfis pultrudados enquanto que uma pequena fração (microvazios) estaria localizada na parte mais externa. Este aspecto em particular será discutido em detalhes na próxima seção.

A Tabela 9 mostra ainda que a fração volumétrica de fibra de vidro das barras pultrudadas reduziu em 11,05 % enquanto que a fração volumétrica de matriz aumentou em 7,00 % com o aumento da temperatura do reservatório de resina. Este comportamento pode ser compreendido analisando as equações (6) a (8), que descrevem a dependência da fração volumétrica de fibra e/ou matriz polimérica ($FV_{(f,m)}$) em função das frações mássicas das fases constituintes, da densidade destas fases e da densidade do perfil pultrudado. Tendo em vista que as densidades da fibra de vidro e da matriz polimérica são constantes, os únicos componentes que irão de fato, influenciar no teor de fibra e matriz neste caso, serão as frações mássicas das fases e a densidade do compósito, conforme mostra a equação (5).

$$FV_{(f,m)} = \frac{V_{(f,m)}}{V_{\text{compósito}}} \quad (6)$$

$$V_{(f,m)} = \left[\frac{m_{(f,m)}}{\rho_{(f,m)}} \right] \text{ e } V_{\text{compósito}} = \left[\frac{m_{(c)}}{\rho_{(c)}} \right] \quad (7)$$

$$FV_{(f,m)} = \left[\frac{\left[\frac{m_{(f,m)}}{m_{(c)}} \right]}{\left[\frac{\rho_{(c)}}{\rho_{(f,m)}} \right]} \right] \quad (8)$$

Assim, tendo em vista que a fração mássica de fibra de vidro e a densidade das barras sólidas foram reduzidas (ver Tabela 8) em função da temperatura do reservatório de resina, o teor de fibra de vidro dos compósitos pultrudados diminuiu de 50,30 % para 44,74 %. É importante salientar, no entanto, que o volume de fibra de vidro utilizado para a fabricação das barras permaneceu constante em todos os experimentos, não havendo a adição nem o rompimento de fibras no decorrer do processo. Abordagem semelhante pode ser realizada em relação ao teor de matriz polimérica, com a diferença neste caso, que a fração mássica de matriz aumentou enquanto que a densidade do compósito diminuiu (ver Tabela 8) em função da temperatura do reservatório de resina. O resultado destas observações foi o aumento de 44,12 % para 47,21 % no teor de matriz polimérica nas barras.

Os resultados apresentados sugerem novamente que houve uma melhora na impregnação das fibras no decorrer do processo, que culminou no aumento da quantidade de material polimérico sobre as fibras e na alteração das frações volumétricas das fases. Tendo em vista que o volume de fibra de vidro permaneceu

constante no decorrer do processo, o espaço disponível na cavidade do molde que não foi preenchido com as fibras será ocupado e distribuído entre a matriz polimérica e os vazios que foram formados.

5.2.3 Morfologia dos Vazios

A morfologia e a localização dos vazios formados durante a reação de cura da resina poliéster no interior da matriz foram investigadas utilizando o microscópio ótico e o eletrônico de varredura (MEV). Os resultados destas análises estão apresentados nas Figuras 27 a 29. Na Figura 26 estão mostradas as micrografias da parte central da seção transversal das barras pultrudadas que foram fabricadas a diferentes temperaturas do reservatório de resina. Os vazios observados nas amostras podem ser classificados como micro e macro vazios de forma geralmente esférica, podendo em alguns casos apresentar a forma elíptica ou a combinação (fusão de vazios) destas. Estas vacâncias estão localizadas em regiões ricas de material polimérico por todo o compósito e estão identificadas nas micrografias como pontos escuros perpendiculares a direção das fibras. A estrutura e a forma destes vazios estão diretamente ligadas ao processo em questão, mas especificamente as condições de operação que foram utilizadas para a fabricação das barras [7,9].

Analisando as micrografias da Figura 27, é possível observar que as fibras de reforço em todas as amostras parecem estar bem impregnadas e envoltas pela matriz polimérica. A distribuição das fibras de vidro está uniforme por toda a região observada e não há indícios de regiões específicas onde às fibras formem grandes aglomerados. A principal razão para esta boa distribuição está no seu alinhamento que foi controlado no decorrer do processo pelas placas de orientação, desde a etapa de impregnação até a entrada das fibras na matriz. Outro fator que contribuiu para esta distribuição uniforme foi à forma cilíndrica das barras, que não possui ângulos para forçar as fibras a serem alocadas em certas regiões mais do que outras. Além disto, a Figura 27 mostra ainda que existem certas regiões ricas de matriz polimérica que poderiam ser substituídas parcialmente por fibras de vidro. Esta possibilidade sugere que as propriedades das barras pultrudadas podem ser aprimoradas elevando o teor de fibra de vidro nas amostras.

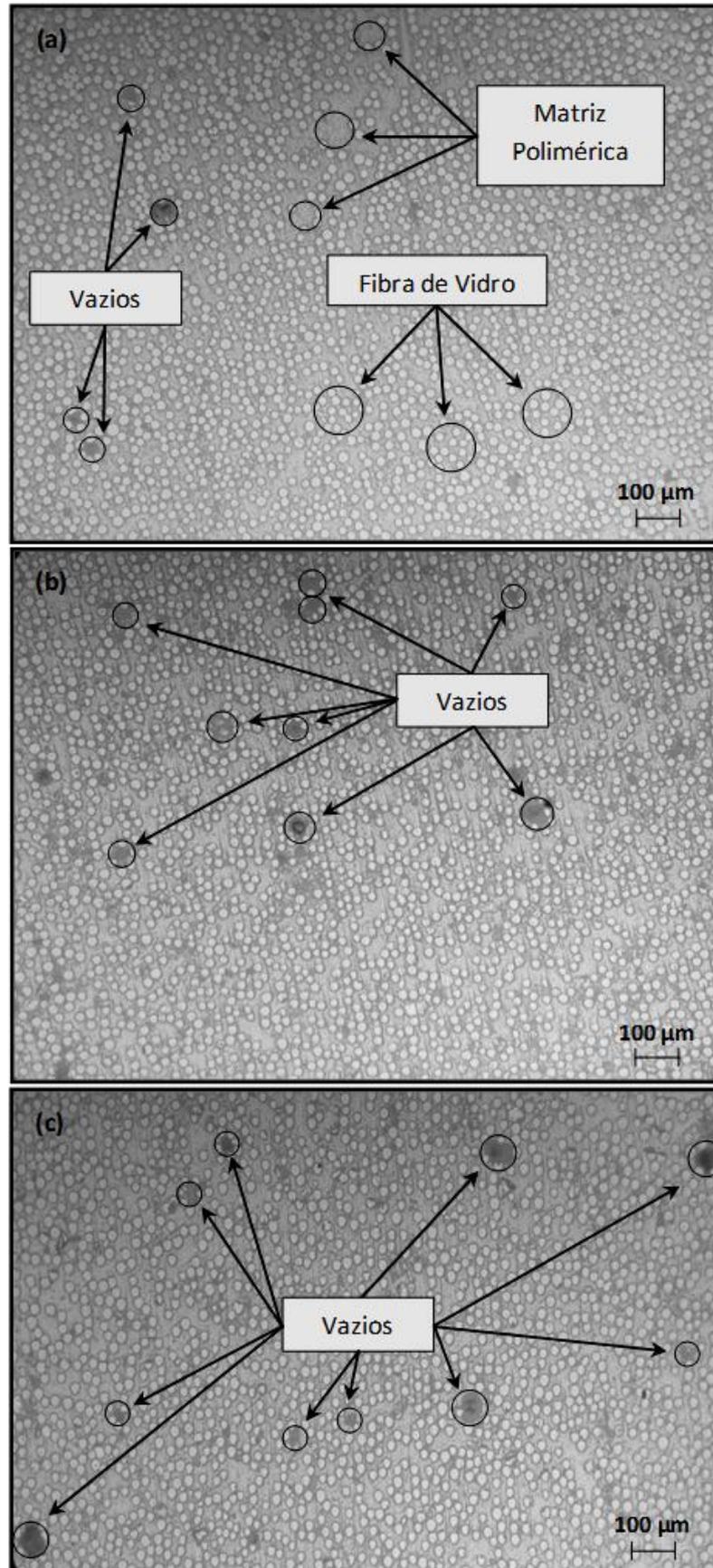


Figura 27 - Micrografias óticas da parte central da seção transversal de barras pultrudadas fabricadas a diferentes temperaturas do reservatório de resina. (a) $T_{res} = 30\text{ °C}$; (b) $T_{res} = 40\text{ °C}$; (c) $T_{res} = 50\text{ °C}$.

Quando os vazios são formados no decorrer do processo de pultrusão, as fibras de reforço são afastadas da região em que se encontram para dar lugar aos vazios que se formaram. Todas as fibras permanecem no compósito e continuam contínuas, porém um pouco mais aglomeradas ao redor do espaço vazio [7,8]. A Figura 28 mostra a micrografia (MEV) de um macrovazio de forma alongada devido à fusão de dois ou mais vazios que está localizado no centro da barra pultrudada. Conforme pode ser observado, as fibras foram levemente afastadas de sua orientação inicial e a matriz polimérica foi substituída para dar lugar ao vazio que se formou durante a reação de cura do sistema. Além disto, algumas fibras estão concentradas em certas regiões mais do que em outras. Situações como esta se repetem por toda a estrutura do compósito, porém o tamanho, a quantidade e a localização dos vazios variam em função do seu mecanismo de formação e das características dimensionais do perfil [9].

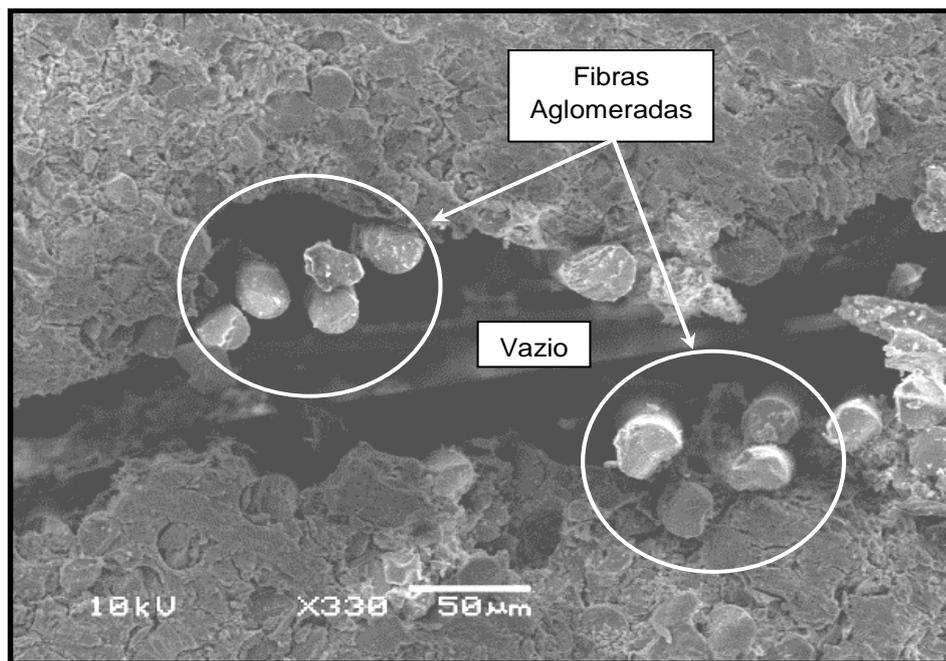


Figura 28 - Micrografia (MEV) de um macrovazio localizado no centro da seção transversal de uma barra pultrudada.

Devido às características do mecanismo de formação de vazios, a pressão exercida pelas paredes da matriz sobre o material (fibra e resina) durante o processo de expansão do compósito, à forma circular e a espessura dos perfis, é possível que grande parte dos vazios (macrovazios) esteja localizada no centro das barras

enquanto que uma pequena fração estaria localizada na sua superfície externa [12,45]. A principal justificativa para esta suposição está no fato de que a reação de cura dos perfis pultrudados irá ocorrer de forma gradual no interior da matriz, iniciando na superfície externa que está em contato com as paredes da matriz aquecida e finalizando no centro, à medida que o calor vai sendo transportado pelo interior do material. Por esta razão, a liberação dos componentes voláteis e a formação dos macrovazios serão favorecidas e ampliadas mais intensamente no centro das barras, deixando a sua superfície externa livre de vazios ou com uma quantidade muito pequena [7,31]. Parte desta suposição pode ser observada na Figura 29 que mostra a micrografia (MEV) de parte da superfície externa da seção transversal de uma barra pultrudada.

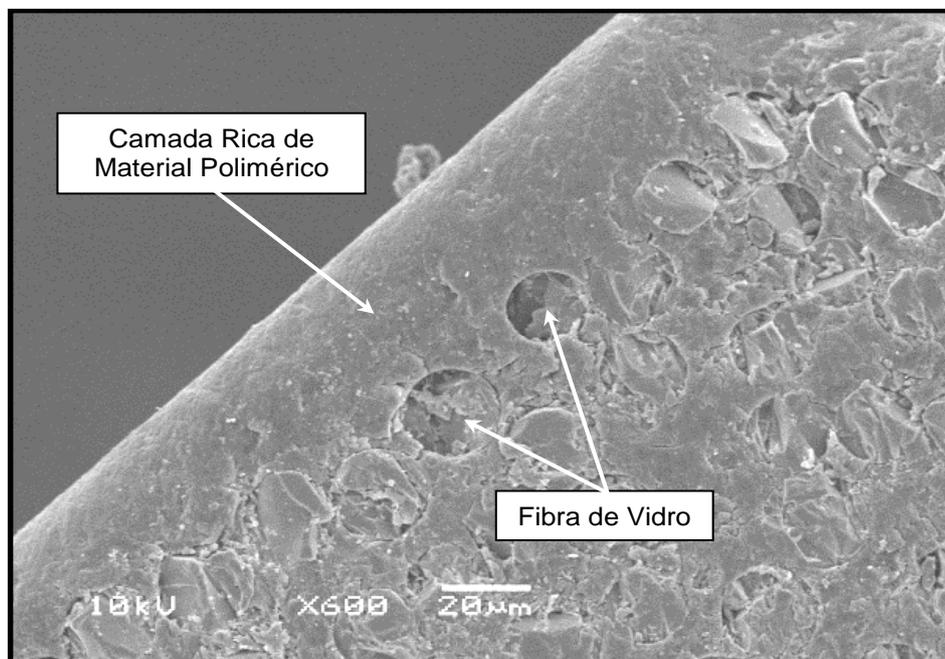


Figura 29 - Micrografia (MEV) parcial da superfície externa da seção transversal de uma barra pultrudada.

Conforme pode ser observado, a superfície externa das barras é composta por uma camada rica de material polimérico sem a presença de fibra de vidro e sem vazios ou fraturas aparentes. As microfissuras, se houver, são imperceptíveis dentro da magnitude de ampliação selecionada. Esta característica é decorrente da boa impregnação realizada sobre as fibras, mas principalmente pela pressão exercida pelas paredes da matriz sobre o material, no decorrer da reação de cura da resina

poliéster. Por esta razão, o vapor gerado pelos componentes voláteis será de certa forma, empurrado para o interior das barras para então ser liberado na mesma direção em que as fibras estão alinhadas, devido a menor resistência nesta direção [12,45].

5.2.4 Influência da Temperatura nas Propriedades Mecânicas

Conforme discutido anteriormente, a temperatura do reservatório de resina interfere na viscosidade do sistema polimérico, na eficiência de impregnação das fibras de reforço e na reatividade da resina poliéster. Como consequência, as propriedades das barras pultrudadas também são afetadas. Nas Figuras 30 a 33 os resultados da resistência a tração, do módulo de elasticidade, da elongação até a ruptura e da dureza superficial de amostras contendo 20,21 % de CaCO_3 fabricadas a diferentes temperaturas do reservatório de resina estão apresentados. Os ensaios de tração referentes a estes resultados estão mostrados no Anexo II.

Na Figura 30, o resultado do módulo de elasticidade das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina está apresentado. Analisando as informações é possível observar que a temperatura do sistema influenciou no módulo de elasticidade das barras, reduzindo em 9,83 % o seu valor ao elevar a temperatura do reservatório de resina de 30 °C até 50 °C. Este comportamento pode ser compreendido considerando o processo de fratura na qual os perfis pultrudados foram submetidos durante os testes de tração e na relação de dependência do módulo de elasticidade dos compósitos com as frações volumétricas das fases constituintes e seus respectivos módulos de elasticidade [103,104].

Quando as barras pultrudadas são submetidas a testes de tração, algumas modificações ocorrem na sua estrutura interna. O resultado destas alterações é a fratura do compósito de forma frágil. O processo de fratura na maioria dos compósitos poliméricos inicia com o estiramento das ligações químicas entre as cadeias poliméricas reticuladas da resina poliéster, assim como das ligações interfaciais entre as fibras de vidro de reforço e a matriz polimérica. Este estiramento é causado pela ação da força de tração que é aplicada sobre as barras. Durante

esta etapa, o espaçamento entre os átomos aumenta gerando uma deformação elástica nas barras pultrudadas que é agravada pelo teor de vazios, mas principalmente pela redução na razão de fibra/matriz [103,104]. No decorrer deste processo, nenhuma ligação química é rompida e a rigidez do material pode ser corretamente medida.

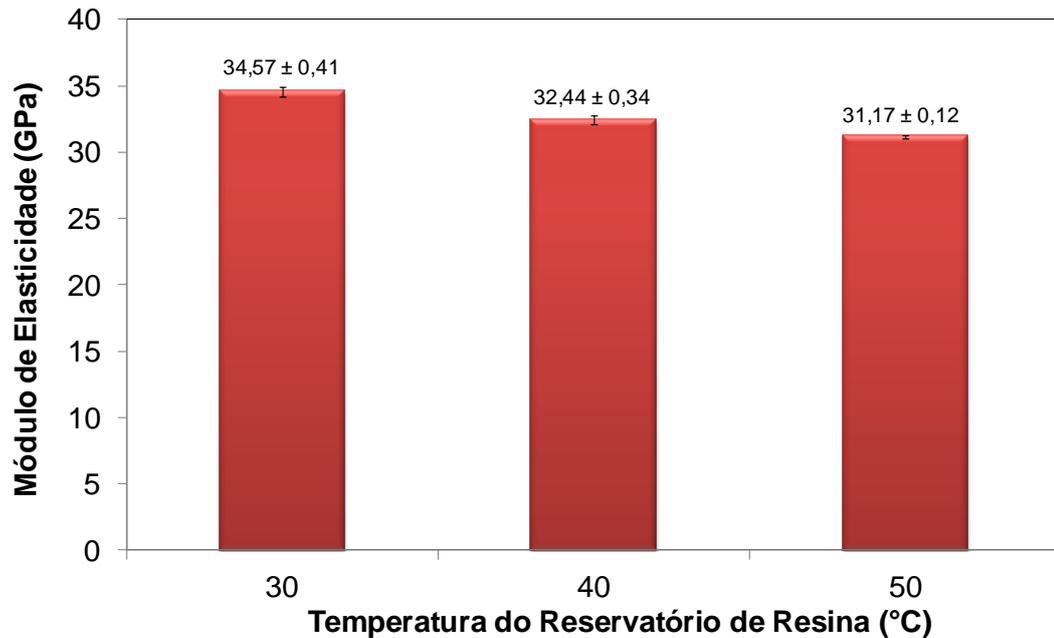


Figura 30 - Módulo de elasticidade das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.

Tendo em vista que o teor de vazios das barras pultrudadas aumentou e que a razão entre as frações volumétricas de fibra de vidro e matriz polimérica diminuiu (ver dados da Tabela 9 na seção 5.2.2) com a elevação da temperatura do reservatório de resina, é justificável e compreensível que o módulo de elasticidade das barras pultrudadas tenha diminuído de 34,57 GPa para 31,17 GPa.

O fato do módulo de elasticidade estar diminuindo com o aumento da temperatura do sistema não significa que a resistência à tração das barras pultrudadas irá seguir o mesmo comportamento. Na verdade, ocorre o contrário. Na Figura 31, o resultado da resistência à tração dos perfis em função da temperatura do reservatório de resina está apresentado. Conforme pode ser observado, aumentando a temperatura do sistema, a resistência à tração das amostras

aumentou em 31,32 %. Este aumento na resistência das barras pode ser justificado considerando o desenrolar do processo de fratura das amostras, mas especificamente a melhoria na impregnação das fibras de reforço, somada ao aprimoramento da reação de cura da resina poliéster no interior da matriz.

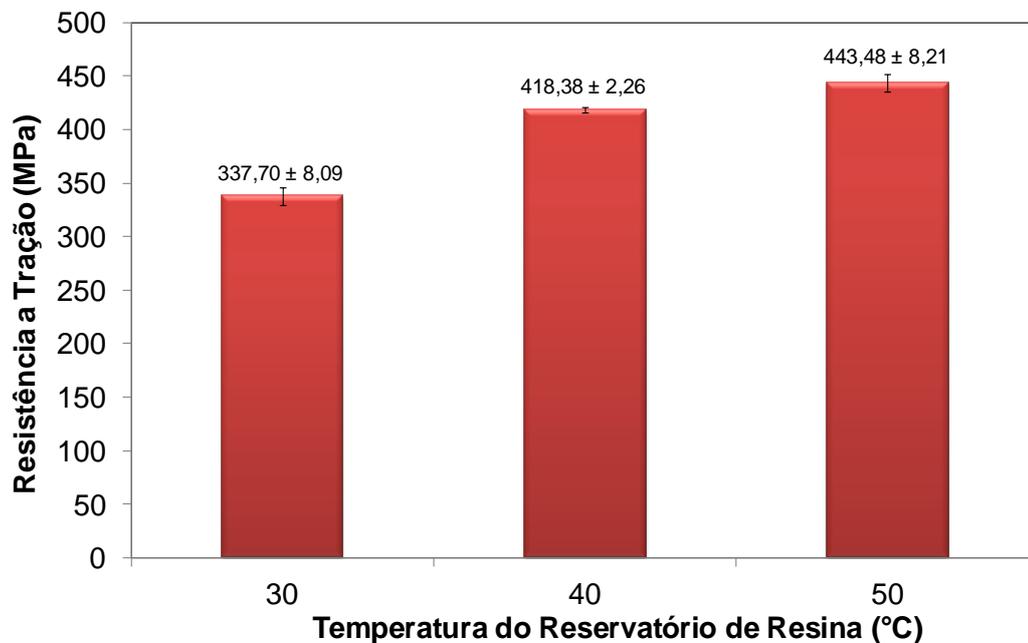


Figura 31 - Resistência à tração das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.

O processo de fratura das barras pultrudadas envolve além do estiramento das ligações químicas dos constituintes dos compósitos, a propagação de microfissuras e microtrincas que foram criadas durante o processo de fabricação dos perfis e aquelas criadas no decorrer do tracionamento das barras. Durante esta etapa, ligações químicas são rompidas gerando uma deformação permanente que levará a ruptura das barras. Devido à resina poliéster apresentar uma deformação menor do que a da fibra de vidro, ela irá falhar antes que as fibras de reforço. Assim, a carga que antes era suportada pela matriz polimérica será transferida para as fibras de reforço [5,6]. Portanto, a resistência à tração das barras pultrudadas irá depender exclusivamente da força das ligações interfaciais entre as fibras de reforço e a resina poliéster, das ligações de reticulação criadas durante a reação de cura da resina poliéster insaturada e da magnitude da carga transmitida para as fibras pela matriz polimérica [48,83].

Os resultados discutidos anteriormente neste estudo confirmaram que aumentando a temperatura do reservatório de resina, a eficiência de impregnação das fibras de vidro e a reação de cura da resina poliéster foram melhoradas. Além disto, foi comprovado que o teor de matriz polimérica nas barras pultrudadas aumentou enquanto que o volume de fibra permaneceu constante no decorrer do processo. Estes resultados sugerem que a magnitude das ligações de reticulação entre as cadeias poliméricas da resina poliéster e as forças adesivas criadas entre as fibras de reforço e a matriz polimérica também foram melhoradas. Por estas razões é razoável pensar que a propagação das microfissuras e microtrincas nas barras pultrudadas durante os testes de tração foi restringida pela matriz polimérica, que funcionará como uma barreira temporária contra a deformação e a falha total do compósito. Desta forma, a resistência à tração das barras pultrudadas irá aumentar assim como o seu alongamento até a ruptura, conforme mostrado na Figura 32.

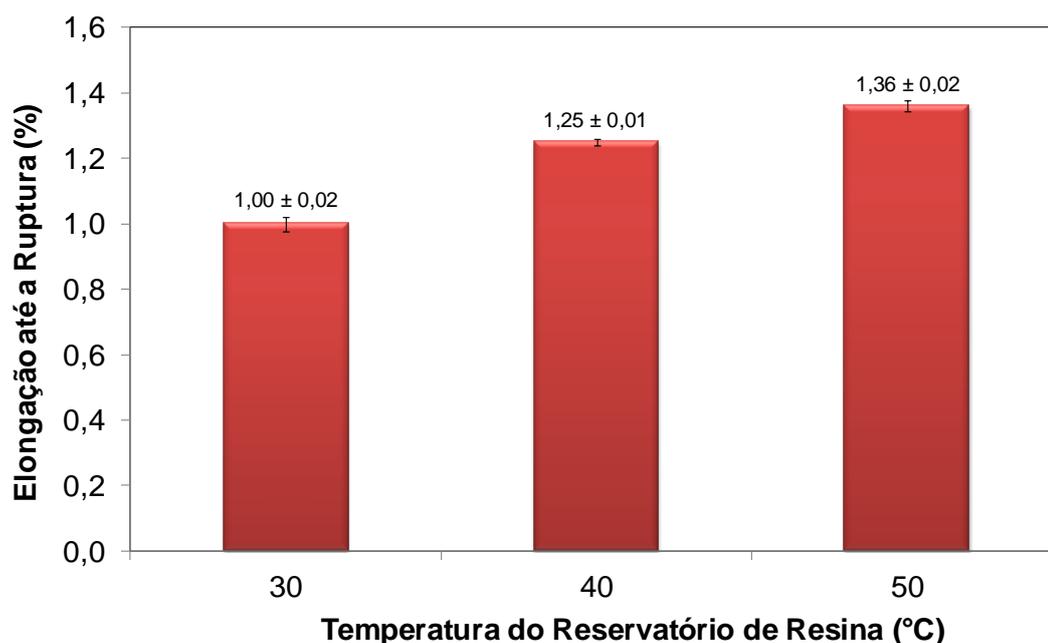


Figura 32 - Elongação até a ruptura das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.

A dureza superficial das barras pultrudadas é outra propriedade que também é afetada pela temperatura do reservatório de resina. Na Figura 33 o resultado da dureza em função da temperatura está mostrado. Analisando as informações, é possível observar que aumentando a temperatura do sistema, a dureza superficial das amostras aumentou em 24,07 %.

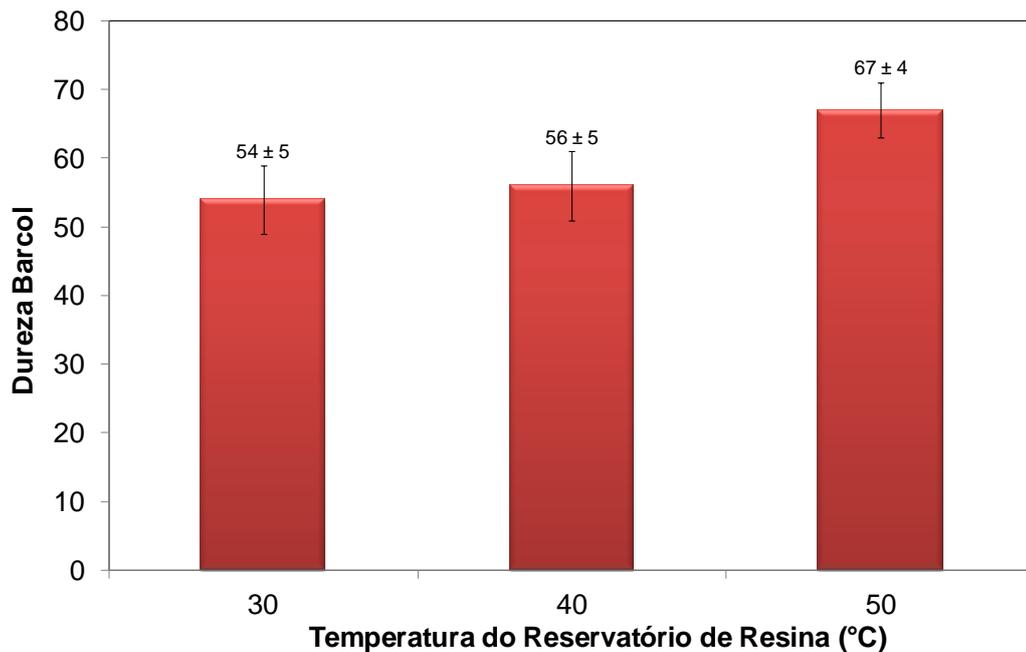


Figura 33 - Dureza superficial das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.

O fato da dureza superficial das amostras estar aumentando pode ser compreendido considerando a evolução da reação de cura da resina poliéster no interior da matriz e a forma circular do perfil. Conforme discutido anteriormente, a reação de cura da matriz polimérica inicia na superfície externa das barras que está em contato com as paredes da matriz e se propaga gradualmente até o centro. Durante este processo, a liberação dos componentes voláteis será favorecida e ampliada mais ao centro das barras do que na sua superfície externa. Devido à alta pressão exercida pelas paredes da matriz sobre o perfil pultrudado durante a sua expansão térmica, o vapor gerado pelos componentes voláteis será forçado para o interior das barras, para então ser liberado na mesma direção em que as fibras de vidro estão alinhadas, devido a menor resistência nesta direção [12,45]. O resultado deste processo é a fabricação de compósitos que terão uma camada ou superfície externa rica de material polimérico, sem a presença de vazios, trincas ou fissuras [7,31]. Por esta razão, a dureza superficial das barras pultrudadas irá aumentar com o aumento da temperatura do reservatório de resina.

Os resultados apresentados mostraram que aumentando a temperatura do reservatório de resina, as propriedades mecânicas das barras pultrudadas foram

afetadas. Embora o módulo de elasticidade tenha sido reduzido em função do aumento no teor de vazios e na redução na razão entre as frações volumétricas de fibra de vidro/matriz polimérica, a resistência à tração das barras sólidas foi elevada assim como a dureza superficial. Este aumento nestas propriedades foi ocasionado graças ao aprimoramento da eficiência de impregnação das fibras de reforço e da otimização da reação de cura do sistema no interior da matriz que foram geradas através do aumento da temperatura do reservatório de resina.

5.2.5 Influência do Carbonato de Cálcio nas Propriedades Mecânicas

A adição de CaCO_3 na matriz polimérica também influencia na viscosidade do sistema, na eficiência de impregnação das fibras de reforço, na reatividade da resina poliéster insaturada e conseqüentemente, nas propriedades e no desempenho dos compósitos [105,106]. Os resultados da resistência a tração, do módulo de elasticidade e da elongação até a ruptura das barras pultrudadas contendo 60 cabos de fibra de vidro em função do teor de CaCO_3 estão mostrados nas Figuras 34 a 36. No Anexo II, estão apresentados os gráficos de tensão e deformação referente aos ensaios de tração destas amostras que foram realizados a temperatura ambiente.

Na Figura 34, o resultado do módulo de elasticidade em função do teor de CaCO_3 das barras pultrudadas está apresentado. Analisando cuidadosamente os dados, é possível observar que aumentando o teor de carga na resina poliéster insaturada, o módulo de elasticidade das barras parece permanecer constante. Este comportamento sugere que as características e a quantidade de CaCO_3 utilizado neste estudo nas condições propostas, não interfere na rigidez destes materiais. Além disto, o módulo de elasticidade em compósitos poliméricos reforçados com fibras na direção longitudinal é uma propriedade que depende basicamente das frações volumétricas das fases constituintes das barras e de seus respectivos módulos de elasticidade [103,104]. Desta forma, é coerente afirmar que o CaCO_3 adicionado a resina não foi capaz de mudar significativamente a fração volumétrica de matriz polimérica das barras, o que manteve o valor do módulo praticamente constante.

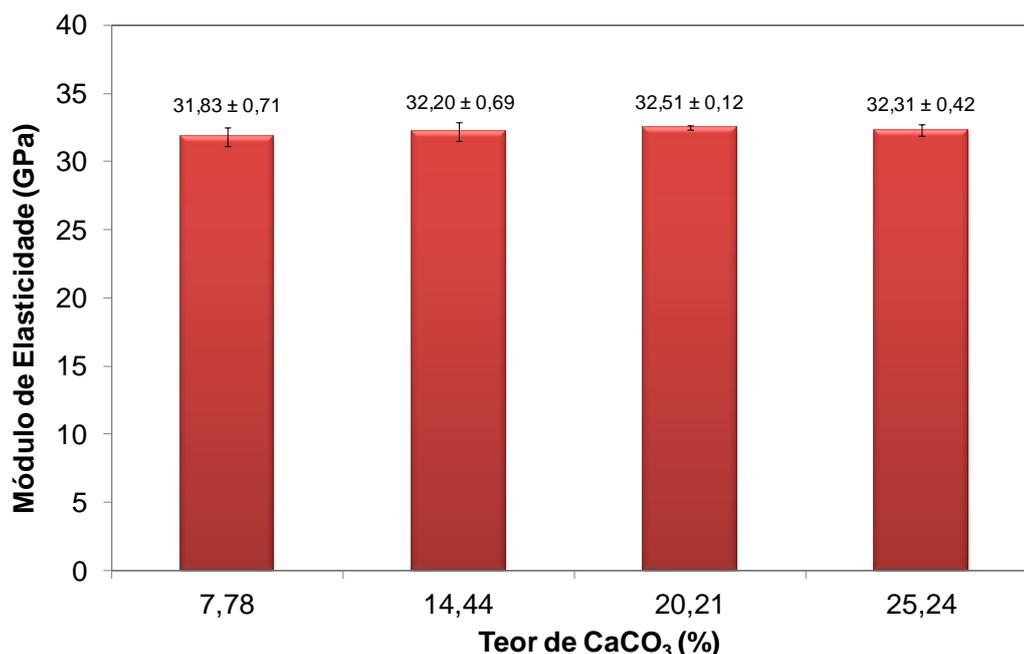


Figura 34 - Módulo de elasticidade das barras pultrudadas em função do teor de CaCO₃.

Apesar do módulo de elasticidade permanecer constante em função do teor de CaCO₃, o mesmo não ocorre em relação a resistência a tração. Na Figura 35 o resultado da resistência a tração das barras pultrudadas em função do teor de CaCO₃ está mostrado. Conforme pode ser observado, aumentando o teor de carbonato de cálcio à resina, a resistência à tração das barras foi levemente reduzida de 410,53 MPa para 348,56 MPa, apesar do alto desvio padrão encontrado entre as amostras. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que a resistência à tração dos compósitos depende, além de outros fatores, da forma, do tamanho, das características superficiais e do grau de dispersão da carga com a matriz polimérica [22,105,107].

Tendo em vista que o CaCO₃ convencional é um tipo de carga particulada, de forma cristalina, sem tratamento superficial e inerte em relação a outros componentes da mistura, a sua dispersão na resina poliéster pode ser comprometida quando utilizado em altas quantidades. Os maiores obstáculos que restringem ou impedem esta carga de ter uma boa dispersão na matriz polimérica são a sua forma cristalina, a sua área superficial e o seu tamanho médio de partícula

[22,105]. Além disto, por ser um material inerte, o CaCO_3 não gera ligações químicas com a resina poliéster. Assim, quando a resina polimérica realiza a sua reação de cura, é possível que uma parte do CaCO_3 fique alojado nos espaços existentes da rede tridimensional reticulada, enquanto que outra parte estaria dispersa e circundada pela resina [108]. Esta situação em particular pode gerar pontos de alta concentração de tensão na matriz polimérica e diminuir a força de ligação interfacial entre a resina poliéster e as fibras de reforço.

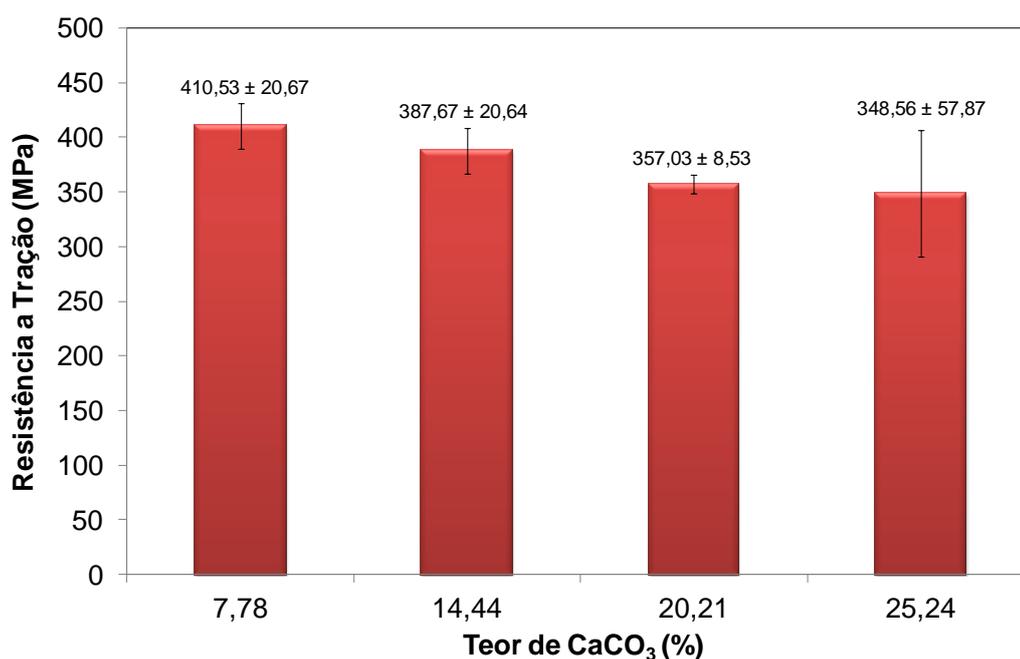


Figura 35 - Resistência à tração das barras pultrudadas em função do teor de CaCO_3 .

A adição de CaCO_3 também gera problemas na impregnação das fibras de vidro de reforço, fazendo com que não haja uma boa permeabilidade da mistura entre as fibras que fazem parte das barras pultrudadas. Conseqüentemente, a pressão exercida por estas fibras impregnadas na entrada da matriz é elevada, podendo ocorrer o rompimento de fibras, a fabricação de compósitos com defeitos superficiais aparentes (exposição de fibras, escamações, perda dimensional), o travamento do perfil no interior da matriz e a redução de propriedades das barras pultrudadas [31]. Por todas estas razões apresentadas, a resistência à tração das barras pultrudadas diminuiu [22,106].

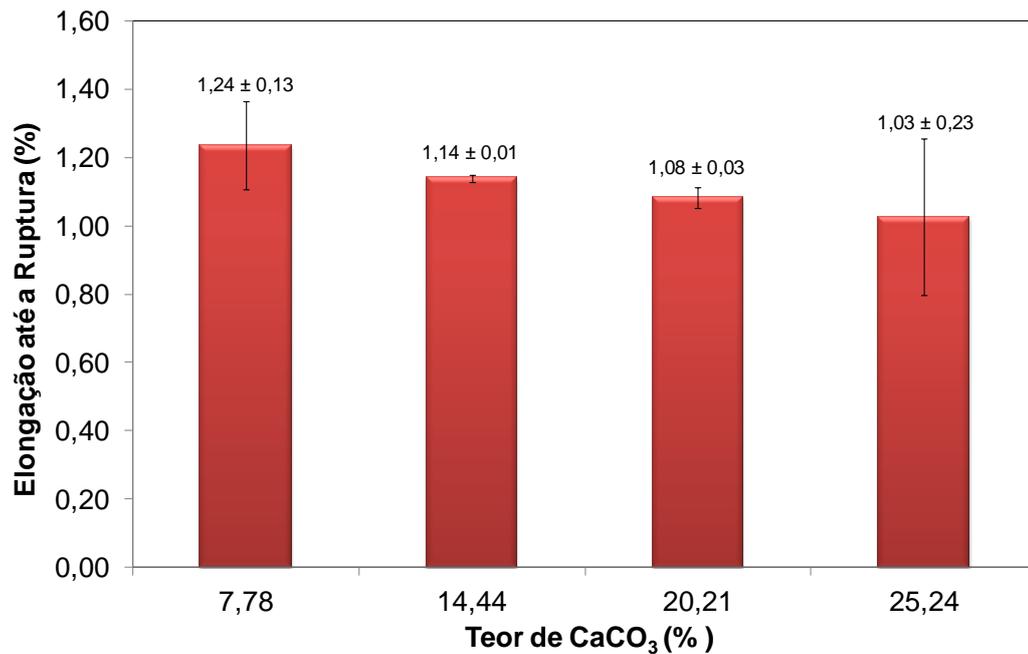


Figura 36 - Elongação até a ruptura das barras pultrudadas em função do teor de CaCO₃.

Uma vez que o módulo de elasticidade das barras permaneceu constante em função do teor de CaCO₃ e que a resistência a tração dos perfis pultrudados foi reduzida, é coerente supor que a elongação até a ruptura dos compósitos irá diminuir, a medida que a carga particulada é adicionada na mistura. De fato, é o que pode ser observado na Figura 36, que mostra a elongação sofrida pelas barras pultrudadas em função da quantidade de CaCO₃ misturada a resina poliéster.

5.2.6 Influência do Teor de Fibra de Vidro nas Propriedades Mecânicas

A fase dispersa das barras pultrudadas é composta principalmente por fibras de vidro de reforço na forma de fios ou cabos contínuos [93]. A função principal destas fibras, conforme discutido anteriormente, é suportar a maior parte da carga que é aplicada sobre o compósito, fortalecendo a resina poliéster insaturada de modo a conferir maior rigidez e resistência mecânica ao material [5,6]. Os resultados da resistência à tração, do módulo de elasticidade e da elongação até a ruptura em função da fração mássica de fibra de vidro das barras pultrudadas contendo 20,21 % de CaCO₃, fabricadas a temperatura ambiente estão apresentados nas Figuras 37 a 39. As respectivas curvas de tensão e deformação que originaram estes resultados encontram-se no Anexo II.

É importante ressaltar, que o percentual de fibra utilizado para esta análise foi obtido considerando o peso médio das barras sólidas e o peso de um único cabo de fibra de vidro na extensão equivalente a 1 metro, conforme a especificação do produto [93]. Desta forma, calculando o peso de 60, 65 e 70 cabos e subtraindo o valor obtido do peso médio das barras pultrudadas, o percentual de fibra de vidro no compósito foi determinado.

Na Figura 37, os resultados do módulo de elasticidade das barras pultrudadas estão apresentados. Conforme pode ser observado, aumentando a quantidade de fibra de vidro o módulo de elasticidade aumentou em 7,06 %. Analisando o desvio padrão das amostras é possível afirmar que a fibra de vidro adicional contribuiu positivamente para elevar a rigidez das barras pultrudadas. Este comportamento já era esperado, tendo em vista que o módulo de elasticidade das barras sólidas na direção longitudinal é dependente das frações volumétricas e do módulo de elasticidade tanto da fibra de vidro como da matriz polimérica (com aditivos) [103,104]. Por esta razão, o resultado do aumento da quantidade de fibra de vidro nas barras pultrudadas será o aumento na razão de fibra/matriz e a obtenção de um compósito mais rígido com baixa elongação até a ruptura.

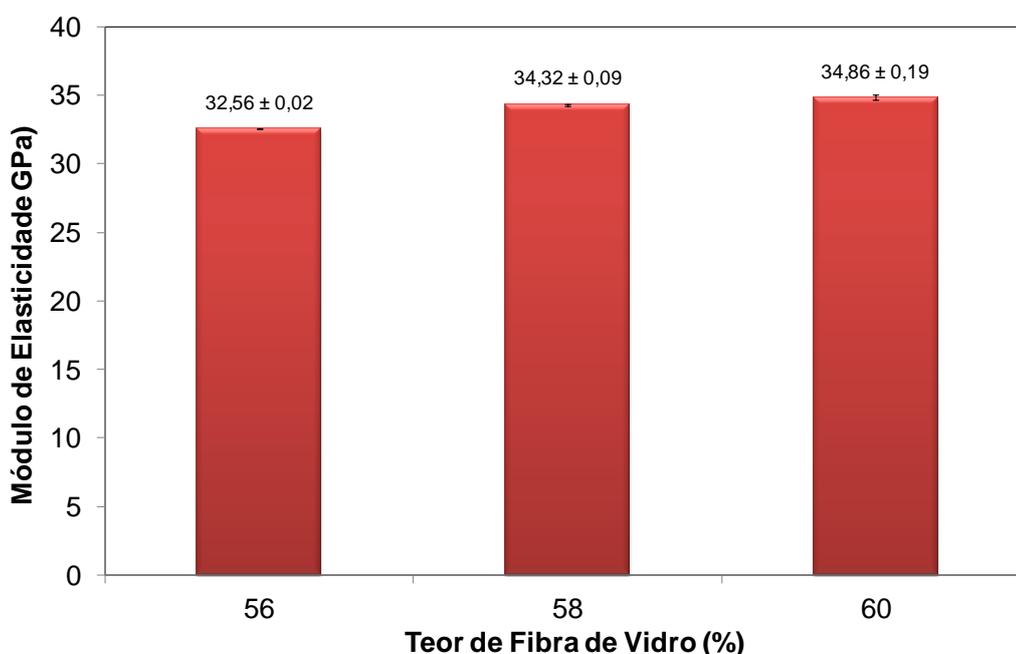


Figura 37 - Módulo de elasticidade das barras pultrudadas em função do teor de fibra de vidro.

Esta baixa alongação até a ruptura ocasionada pelo aumento da quantidade de fibra de vidro nos compósitos pode ser claramente observada na Figura 38, que mostra os resultados da alongação até a ruptura das barras pultrudadas. De acordo com as informações apresentadas, as amostras não sofreram alteração significativa na sua alongação ao variar o percentual de fibra de vidro de 56 % para 58 %. No entanto, ao elevar este percentual para 60 % foi constatada a redução de 40 % na alongação das barras antes do rompimento. Estes resultados corroboram com as informações descritas anteriormente acerca do módulo de elasticidade.

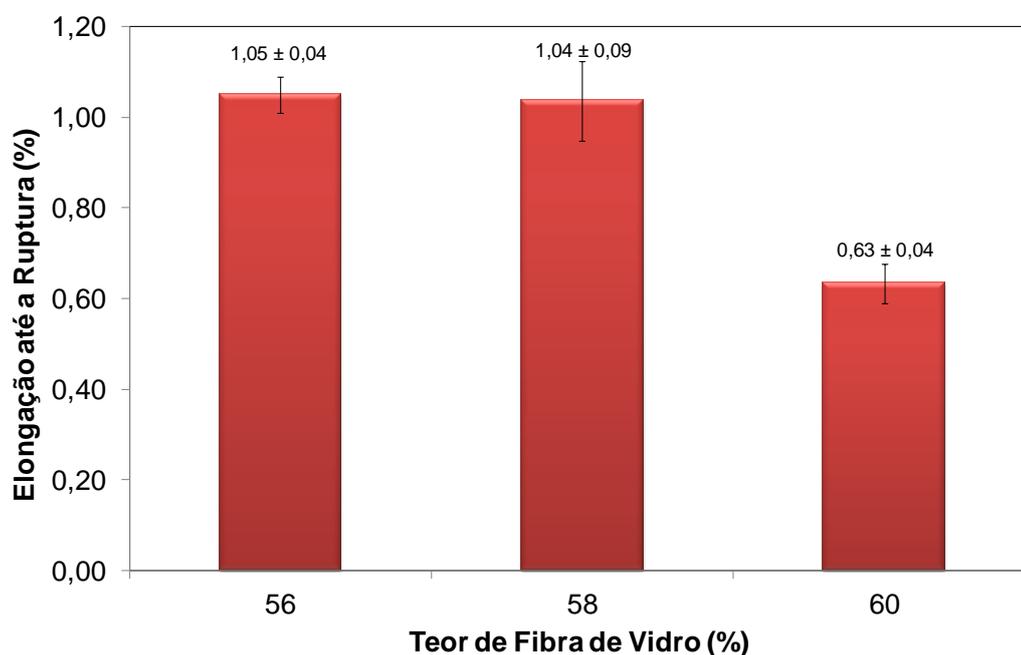


Figura 38 - Alongação até a ruptura das barras pultrudadas em função do teor de fibra de vidro.

Conforme discutido anteriormente, a resistência à tração das barras pultrudadas depende da magnitude da carga que é transferida as fibras de reforço pela matriz polimérica, da força das ligações interfaciais entre as fibras e a resina poliéster insaturada, da relação fibra/matriz e do teor, tamanho e localização dos vazios [5,6]. Tendo em vista que o processo de pultrusão, neste caso, foi realizado a temperatura ambiente e sem variação na temperatura das zonas de aquecimento sobre a matriz e na velocidade do processo, é plausível supor que a reação de cura da resina não tenha sofrido mudanças ao longo do processo. Desta forma, os fatores de maior influência na resistência a tração das barras pultrudadas serão a razão entre fibra/matriz e a adesão entre estas fases.

Quando o percentual de fibra de vidro nas barras é aumentado, parte da mistura que foi aderida as fibras de reforço durante o processo de impregnação no reservatório de resina é perdido, devido à alta pressão exercida pelas fibras impregnadas na entrada do molde. Em vista disto, pouco material polimérico permanece incorporado ao compósito, diminuindo a força da ligação interfacial entre as fases e aumentando a carga que será transferida às fibras de reforço durante os testes de tração [5,6]. O resultado deste processo é a redução na capacidade das barras em resistir à ruptura [103,104]. Este comportamento pode ser claramente observado na Figura 39, que mostra os resultados para a resistência a tração das barras pultrudadas em função do teor de fibra de vidro.

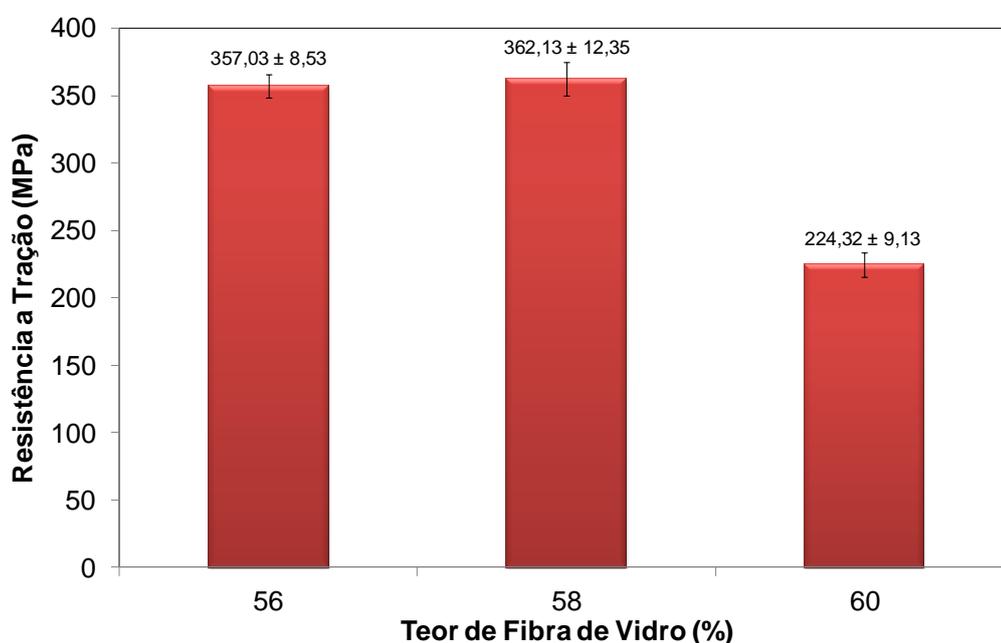


Figura 39 – Resistência à tração das barras pultrudadas em função do teor de fibra de vidro.

As informações extraídas da Figura 39 indicam que variando o percentual de fibra de vidro de 56 % para 58 % a resistência à tração das barras não apresentou alteração significativa. No entanto, ao elevar este percentual para 60 %, a resistência à tração das amostras foi reduzida em 38 % aproximadamente. Estes dados sugerem a possibilidade da existência um limite máximo de fibra que pode ser adicionado às barras pultrudadas [5,6]. Este valor deve estar entre 58 % e 60 %. Ao ultrapassar este percentual, a influência da fibra passa a ser significativa, reduzindo a capacidade do material em resistir à fratura, conforme explicado anteriormente.

6 CONCLUSÕES

Este estudo mostrou claramente que a temperatura do reservatório de resina, o teor de carbonato de cálcio e o teor de fibra de vidro influenciaram nas propriedades das barras pultrudadas. Além disto, foi comprovado que o processo de pultrusão pode ser realizado adequadamente utilizando uma resina poliéster insaturada e apenas um iniciador de reação de cura, neste caso, o peróxido de benzoíla. Os resultados obtidos mostraram que é possível controlar os parâmetros de processo, tais como a viscosidade do sistema, a eficiência de impregnação das fibras de reforço, o teor de fibra de vidro e a formulação, sem alterar as variáveis principais, como a temperatura das zonas de aquecimento sobre a matriz e a velocidade de tracionamento. Isto foi possível através do aquecimento do reservatório de resina, do ajuste no teor de carbonato de cálcio na formulação e no controle da quantidade de fibra de vidro nas barras pultrudadas.

Este estudo também mostrou que a viscosidade do sistema polimérico pode ser controlada, sem a necessidade de adição de cargas de enchimento ou diluentes, através do aumento da temperatura do reservatório de resina. Deste modo, a eficiência de impregnação das fibras de reforço foi melhorada, a posição do pico exotérmico foi deslocada (21 cm) para o interior da matriz e a reação de cura da resina poliéster insaturada atingiu a sua máxima conversão possível. O resultado foi o aumento de 31,32 % na resistência a tração, 24,07 % na dureza superficial e 36 % na elongação até a ruptura das barras pultrudadas. Em contrapartida, o módulo de elasticidade reduziu em 9,83 %, em decorrência do aumento de 44,26 % no teor de vazios e da redução na razão entre as frações volumétricas de fibra de vidro/matriz polimérica. Este comportamento foi ocasionado especificamente pela boa impregnação das fibras de reforço e pela melhoria na reação de cura do sistema que favoreceu o aumento da fração volumétrica de resina poliéster insaturada nas barras pultrudadas em 7,00 % e a formação de uma camada externa ao compósito rica em material polimérico livre de vazios, microfissuras ou microtrincas.

Apesar do alto desvio padrão obtido nas análises de tração, foi comprovado que o teor de CaCO_3 (7,78 % até 25,24 %) adicionado ao sistema contribuiu para

reduzir em 15,09 % a resistência a tração e em 15 % a alongação até a ruptura das barras pultrudadas. Este comportamento foi ocasionado por problemas de dispersão do CaCO_3 na resina poliéster insaturada que culminou na redução na impregnação das fibras de reforço e na redução da força de ligação interfacial entre as fases. Em contrapartida, o módulo de elasticidade permaneceu praticamente constante, indicando desta forma, que o teor de CaCO_3 não influenciou significativamente nesta propriedade.

Por fim, foi comprovado que o teor de fibra de vidro (56 % até 60 %) contribuiu para elevar o módulo de elasticidade das barras pultrudadas em 7,06 %. Este comportamento foi ocasionado pelo aumento na razão entre as frações mássicas de fibra de vidro e matriz polimérica que foi observada nos compósitos. Tendo em vista que o percentual de resina poliéster insaturada que foi incorporada as barras diminuiu com o aumento do teor de fibra de vidro, a carga transferida para as fibras de reforço aumentou, causando uma redução de 37,61 % na resistência a tração e 40 % na alongação até a ruptura das barras pultrudadas.

Os resultados obtidos e os procedimentos realizados estudo mostraram que é possível reduzir os custos de produção, diminuindo o número de iniciadores de reação de cura, melhorar o processo de impregnação das fibras de reforço, obter os parâmetros de processo com maior precisão, aumentar a eficiência do processo de pultrusão e melhorar a qualidade dos perfis pultrudados. Assim, os objetivos propostos neste trabalho foram atingidos com sucesso.

7 TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento deste trabalho permitiu adquirir os conhecimentos necessários acerca das relações existentes entre as variáveis principais (formulação, temperatura das zonas de aquecimento e velocidade de tracionamento) e as variáveis secundárias do processo de pultrusão. Também foi possível explorar uma condição de operação nada comum neste processo, que foi o aquecimento do reservatório de resina e a utilização de uma formulação contendo a resina poliéster insaturada e um único iniciador de reação. Assim, foi possível analisar a relação entre esta condição e as propriedades das barras sólidas.

A continuidade deste estudo visando uma compreensão mais detalhada dos parâmetros do processo de pultrusão e a sua otimização é fundamental para garantir o desenvolvimento de compósitos reforçados por fibra com boa qualidade e com bom desempenho. Os possíveis rumos que podem ser explorados a fim de complementar o conhecimento e a tecnologia de fabricação de perfis pultrudados são:

- Avaliar, comparar e quantificar a eficiência de impregnação das fibras através do aquecimento do reservatório de resina com outros mecanismos tais como, a impregnação por injeção e ao ar livre. Explorar, dentro deste contexto, outras formas possíveis de impregnação e relacionar as informações com a pressão exercida pelas fibras impregnadas na entrada da matriz. Além disto, é interessante investigar a relação entre a pressão exercida por estas fibras impregnadas com material polimérico e as propriedades dos perfis pultrudados;
- Otimizar a reação de cura de qualquer sistema polimérico através da aplicação de modelos matemáticos estatísticos visando controlar os parâmetros tais como, o tempo de gel, o tempo de cura e a temperatura máxima. Através deste estudo será possível determinar e selecionar os melhores parâmetros de processo e os sistemas poliméricos mais eficientes que poderão conferir as melhores propriedades aos materiais pultrudados;

- Analisar, quantificar e aprimorar a interface fibra-matriz dos materiais pultrudados, de modo a melhorar a adesão entre as fases e diminuir as imperfeições internas, principalmente o teor de vazios;
- Investigar detalhadamente através de microscópios óticos e de varredura a morfologia dos vazios (tamanho, forma e localização) das barras pultrudadas, considerando especificamente a ocorrência da migração destes vazios da superfície externa para o centro dos perfis sólidos, no decorrer da reação de cura da matriz polimérica no interior da matriz.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHUNG, D. D. L. **Composite Materials - Science and Applications**. 2. ed. [S.l.]: Springer-Verlag London, 2010. 371 p.
2. GROOVER, M. P. **Fundamentals of Modern Manufacturing - Materials, Processes, and Systems**. 4. ed. [S.l.]: John Willey & Sons, Inc., 2010. 1024 p.
3. NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais - Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 2006. 336 p.
4. CHAWLA, K. K. **Composite Materials - Science and Engineering**. 3. ed. New York: Springer-Verlag, 2012. 542 p.
5. MALLICK, P. K. **Fiber-Reinforced Composites Materials, Manufacturing, and Design**. 3. ed. [S.l.]: CRC Press, 2007. 615 p.
6. ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V. **Reinforced Plastics Handbook**. 3. ed. Oxford, UK: Elsevier Science, 2005. 1082 p.
7. HUANG, H.; TALREJA, R. Effects of void geometry on elastic properties of unidirectional fiber reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1964–1981, 2005.
8. HAGSTRAND, P. O.; BONJOUR, F.; MANSON, J. A. E. The influence of void content on the structural flexural performance of unidirectional glass fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Part A**, v. 36, p. 705–714, 2005.
9. HONG-YAN, Z. H. U. et al. Influence of voids on interlaminar shear strength of carbon/epoxy fabric laminates. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, p. s470-s475, 2009.
10. HAJ-ALI, R.; KILIC, H. Nonlinear constitutive models for pultruded FRP composites. **Mechanics of Materials**, v. 35, p. 791-801, 2003.
11. ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. ed. New Jersey, USA: John Willey & Sons, Inc., 2004. 812 p.
12. HAIDER, M.; HUBERT, P.; LESSARD, L. Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives. **Composites: Part A**, v. 38, p. 994–1009, 2007.

13. MURPHY, J. **Additives for Plastics Handbook**. 2. ed. [S.l.]: Elsevier Advanced Technology, 2001. 484 p.
14. ABU-JDAYIL, B.; AL-MALAH, K.; SAWALHA, R. Study on Bentonite-Unsaturated Polyester Composite Materials. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 21, n. 17, p. 1597-1607, 2002.
15. ANTUNES, P. V.; RAMALHO, A.; CARRILHO, E. V. P. Mechanical and wear behaviours of nano and microfilled polymeric composite: Effect of filler fraction and size. **Materials and Design**, v. 61, p. 50-60, 2014.
16. LEWIN, M.; MAROM, A. M.; FRANK, R. Surface free energies of polymeric materials, additives and minerals. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, n. 6, p. 429-441, 2005.
17. MANERO II, A. et al. Evaluating the effect of nano-particle additives in Kevlar 29 impact resistant composites. **Composites Science and Technology**, v. 116, p. 41-49, 2015.
18. KHOUN, L.; CHAUDHURI, R. I.; HUBERT, P. Effect of low-profile additives on thermo-mechanical properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, n. 9, p. 815-823, 2011.
19. HANEMANN, T. Influence of particle properties on the viscosity of polymer-alumina composites. **Ceramics International**, v. 34, p. 2099-2105, 2008.
20. HARSCH, M.; KARGER-KOCSIS, J.; HOLST, M. Influence of fillers and additives on the cure kinetics of an epoxy/anhydride resin. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 1168-1178, 2007.
21. BOUKHILI, R. et al. Physical and mechanical properties of pultruded composites containing fillers and low profile additives. **Polymer Composites**, v. 27, n. 1, p. 71-81, 2006.
22. GUPTA, A.; SINGH, H.; WALIA, R. S. Effects of fillers on tensile strength of pultrude glass fiber reinforced polymer composites. **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences**, v. 22, p. 62-70, 2015.
23. CHAUDHARY, V.; GOHIL, P. P.; SHAIKH, A. A. Development of Potential Composites through Natural Fiber Reinforcement. **Journal of Scientific &**

- Industrial Reserach**, v. 74, p. 93-97, 2015.
24. SHAH, D. U. Natural fibre composites: Comprehensive Ashby-type materials selection charts. **Materials and Design**, v. 62, p. 21-31, 2014.
25. WAMBUA, P. . I. J. . V. I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composite Science and Technology**, v. 63, n. 9, p. 1259-64, 2003.
26. SHAH, D. U.; PORTER, D.; VOLLRATH, F. Can silk become an effective reinforcing fibre? A property comparison with flax and glass reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 101, p. 173-183, 2014.
27. STAR, T. F. **Pultrusion for Engineers**. 1. ed. Boca Raton, Cambridge: CRC Press, 2000. 336 p.
28. BARAN, I. et al. Process induced residual stresses and distortions in pultrusion. **Composites: Part B**, v. 51, p. 148-161, 2013.
29. FAIRUZ, A. M. et al. Polymer composite manufacturing using a pultrusion process: a review. **American Journal of Applied Sciences**, v. 11, n. 10, p. 1798-1810, 2014.
30. **Creative Pultrusions - Products & Solutions**. Disponível em: <<http://www.creativepultrusions.com/index.cfm/products-solutions/fiberglass-pultrusion-process/>>. Acesso em: 07 Fev. 2016.
31. SUMERAK, J. E. Pultrusion Process Troubleshooting. In: WAGNER JR., J. R. **Handbook of Troubleshooting Plastics Processes - A Practical Guide**. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, e Scrivener Publishing LLC, 2012. p. 482.
32. MARTIN, J. Pultruded composites compete with traditional construction materials. **Reinforced Plastics**, v. 50, p. 20-27, 2006.
33. CORREIA, J. R. et al. Durability of pultruded glass-fiber-reinforced polyester profiles for structural applications. **Mechanics of Composites Materials**, v. 42, p. 325-338, 2006.
34. CORREIA, J. R.; BAI, Y.; KELLER, T. A review of the fire behaviour of pultruded GFRP structural profiles for civil engineering applications. **Composite Structures**, v. 127, p. 267-287, 2015.

35. TENA, I. et al. Out of die ultraviolet cured pultrusion for automotive crash structures. **Composites Part B**, v. 79, p. 209-216, 2015.
36. JACOB, A. Globalisation of the pultrusion industry. **Reinforced Plastics**, v. 50, p. 38-41, 2006.
37. LUCINTEL. **Growth Opportunities in the Pultrusion Market 2016-2021: Global Market Outlook**. [S.l.]: [s.n.], 2015. 297 p.
38. BANNISTER, M. Challenges for composites into the next millennium - a reinforcement perspective. **Composites Part A**, v. 39, p. 901-910, 2001.
39. COELHO, R. M. L.; CALADO, V. M. A. An Optimization Procedure for the Pultrusion Process Based on a Finite Element Formulation. **Polymer Composites**, v. 23, n. 3, p. 329-341, 2002.
40. SHOKRIEH, M. M.; AGHDAMI, A. M. A Dynamic Transient Model to Simulate the Time Dependent Pultrusion Process of Glass/Polyester Composites. **Applied Composites Materials**, v. 18, n. 6, p. 585-601, 2011.
41. JOSHI, S. C.; LAM, Y. C.; TUN, U. W. Improved cure optimization in pultrusion with pre-heating and die-cooler temperature. **Composites: Part A**, v. 34, p. 1151-1159, 2003.
42. CARLONE, P.; PALAZZO, G. S. Viscous pull force evaluation in the pultrusion process by a finite element thermo-chemical rheological model. **International Journal of Material Forming**, v. 1, n. 1, p. 831-834, 2008.
43. SUMERAK, J. E.; MARTIN, J. D. **Pultrusion process variables and their effect upon manufacturing capability**. 39th Annual Conference. Reinforced Plastics/Composite Institute. [S.l.]: The Society of Plastic Industry, Inc. 1984.
44. SUMERAK, J. E. **Understanding pultrusion process variables for the first time**. 40th Annual Conference. Reinforced Plastics/Composite Institute. [S.l.]: The Society of Plastic Industry, Inc. 1985.
45. GADAM, S. U. K. et al. The impact of pultrusion processing parameters on resin pressure rise inside a tapered cylindrical die for glass-fibre/epoxy composites. **Composites Science Technology**, v. 60, p. 945-958, 2000.
46. TAYMOURIAN, K.; SUMERAK, J. E.; MARTIN, J. D. **Pultrusion quality management - A comprehensive approach**. 44th Annual Conference.

- Reinforced Plastics/Composite Institute. [S.l.]: The Society of Plastic Industry, Inc. 1989.
47. KRASNOVSKII, A.; KAZAKOV, L. Determination of the Optimal Speed of Pultrusion for Large-Sized Composite Rods. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 2, p. 21-26, 2012.
48. PACIORNIK, S. et al. Analysis of the mechanical behavior and characterization of pultruded glass fiber–resin matrix composites. **Composite Science and Technology**, v. 63, p. 295-304, 2003.
49. CHEN, C. H.; CHEN, I. K. The Unidirectional Glass Fiber Reinforced Furfuryl Alcohol for Pultrusion. II. Correlation of Processing Parameters for Optimizing the Process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 1788-1796, 2011.
50. CHACHAD, Y. R. et al. Effects of Pull Speed on Die Wall Temperatures for Flat Composites of Various Sizes. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 15, n. 7, p. 718-739, 1996.
51. LAM, Y. C.; LI, I.; JOSH, S. C. Simultaneous optimization of die-heating and pull-speed in pultrusion of thermosetting composites. **Polymer Composites**, v. 24, n. 1, p. 199-209, 2003.
52. SILVA, F. J. G. et al. Comparative study about heating systems for pultrusion process. **Composites Part B**, v. 43, p. 1823–1829, 2012.
53. SILVA, F. J. G. et al. Optimising the energy consumption on pultrusion process. **Composites: Part B**, v. 57, p. 13-20, 2014.
54. ADAMS, R. B.; NALI, R. **The influence of various initiator systems in the pultrusion process**. Composites 2003 convention and trade show composites fabricators association. Anaheim, Califórnia, USA: [s.n.]. 2003.
55. LI, J.; JOSHI, S. C.; LAM, Y. C. Curing optimization for pultruded composite sections. **Composite Science and Technology**, v. 62, p. 457-467, 2002.
56. TENA, I. et al. The effect of process parameters on ultraviolet cured out of die bent pultrusion process. **Composites Part B**, v. 89, p. 9-17, 2016.
57. BUDAI, Z.; SULYOK, Z.; VARGHA, V. Glass-fibre reinforced composite materials based on unsaturated polyester resins. **Journal of Thermal Analysis**

- and Calorimetry**, v. 109, p. 1533–1544, 2012.
58. MA, C. C. M.; LEE, K. Y.; LEE, Y. D. The correlations of processing variables for optimizing the pultrusion process. **Sampe Journal**, v. 22, n. 5, p. 42-48, 1986.
59. SHAKYA, N.; ROUX, J. A.; JESWANI, A. L. Effect of Resin Viscosity in Fiber Reinforcement Compaction in Resin Injection Pultrusion Process. **Applied Composite Materials**, v. 20, n. 6, p. 1173-1193, 2013.
60. RANGA, B. K. et al. Effect of injection chamber length and pull speed of tapered resin injection pultrusion. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, n. 16, p. 1373-1387, 2011.
61. SARRIONANDIA, M. et al. Heat transfer for pultrusion of a modified acrylic/glass reinforced composite. **Polymer Composites**, v. 23, n. 1, p. 21-27, 2002.
62. ASTM D883 - Standard Terminology Relating to Plastics. **American Society for Testing and Materials**, 2012. 16p.
63. SUMERAK, J. E.; MARTIN, J. D. **Applying Internal Temperature Measurement Data to Pultrusion Process Control**. 41st Annual Conference. Reinforced Plastics/Composites Institute. [S.l.]: Society of the Plastic Industry, Inc. 27-31 January 1986. p. 27-31.
64. SUMERAK, J. E. Running Exotherm Curves - Suggested SPI Procedure. **24th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/ Composite's Division, Society of the Plastics Industry, Inc.**, 1969.
65. ROSU, D.; MUSTATA, F.; CASCAVAL, C. N. Investigation of the Curing Reactions of Some Multifunctional Epoxy Resins Using Differential Scanning Calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 307, p. 105-110, 2001.
66. CHENG, S. Z. D. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. [S.l.]: Elsevier, v. 3, 2002.
67. SPOO, K. Troubleshooting techniques for screening resins and resin formulations for optimum pultrusion. **Composites Manufacturing**, February 2005.
68. LEE, N.-J.; JANG, J. The effect of fibre-content gradient on the mechanical properties of glass-fibre-mat/polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 209-217, 2000.

69. KARGER-KOCSIS, J.; MAHMOOD, H.; PEGORETTI, A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. **Progress in Materials Science**, v. 73, p. 1-43, 2015.
70. SOBRINHO, L. L.; FERREIRA, M.; BASTIAN, F. L. The Effects of Water Absorption on an Ester Vinyl Resin System. **Materials Research**, v. 12, p. 353-361, 2009.
71. SAWPAN, M. A. Effects of Alkaline Conditioning and Temperature on the Properties of Glass Fiber Polymer Composite Rebar. **Polymer Composites**, v. Online First, 07 Maio 2015.
72. DHAKAL, H. N.; ZHANG, Z. Y.; RICHARDSON, M. O. W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 1674–1683, 2007.
73. OLMOS, D.; LÓPEZ-MORÓN, R.; GONZÁLEZ-BENITO, J. The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface. **Composite Science and Technology**, v. 66, p. 2758–2768, 2006.
74. DENG, H. et al. The water absorption behaviour of all-polypropylene composites and its effect on mechanical properties. **Composites: Part B**, v. 41, p. 268–275, 2010.
75. SURATNO, B. R.; YE, L.; MAI, Y.-W. Simulation of temperature and curing profiles in pultruded composite rods. **Composites Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 191-197, 1998.
76. KERBIRIOU, V.; FRIEDRICH, K. Pultrusion of thermoplastic composites process optimization and mathematical modeling. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 12, p. 96-120, 1999.
77. CORREIA, J. R. et al. Fire protection systems for building floors made of pultruded GFRP profiles: Part 1: Experimental investigations. **Composites Part B: Engineering**, v. 41, n. 8, p. 617-629, 2010.
78. BAI, Y. et al. Fire protection systems for building floors made of pultruded GFRP profiles – Part 2: Modeling of thermomechanical responses. **Composites Part**

- B: Engineering**, v. 41, n. 8, p. 630-636, 2010.
79. BANK, L. C.; GENTRY, T. R. Development of a pultruded composite material highway guardrail. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 32, n. 9, p. 1329-1338, 2001.
80. MACKERLE, J. Finite element analyses and simulations of manufacturing processes of composites and their mechanical properties: a bibliography (1985–2003). **Computational Materials Science**, v. 31, n. 3-4, p. 187-219, 2004.
81. CARLONE, P.; PALAZZO, G. S.; PASQUINO, R. Pultrusion manufacturing process development by computational modelling and methods. **Mathematical and Computer Modelling**, v. 44, n. 7-8, p. 701-709, 2006.
82. KELLER, T.; TIRELLI, T.; ZHOU, A. Tensile fatigue performance of pultruded glass fiber reinforced polymer profiles. **Composite Structures**, v. 68, n. 2, p. 235-245, 2005.
83. KOCAOZ, S.; SAMARANAYAKE, V. A.; NANNI, A. Tensile characterization of glass FRP bars. **Composites Part B: Engineering**, v. 36, n. 2, p. 127-134, 2005.
84. BRITNELL, D. J. et al. Bent pultrusion—a method for the manufacture of pultrudate with controlled variation in curvature. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 138, n. 1-3, p. 311-315, 2003.
85. CASTRO, A. C. M. et al. An integrated recycling approach for GFRP pultrusion wastes: recycling and reuse assessment into new composite materials using Fuzzy Boolean Nets. **Journal of Cleaner Production**, v. 66, n. 1, p. 420-430, 2014.
86. RIBEIRO, M. C. S. et al. Re-use assessment of thermoset composite wastes as aggregate and filler replacement for concrete-polymer composite materials: A case study regarding GFRP pultrusion wastes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 104, n. Part B, p. 417-426, 2015.
87. SÁ, M. F. et al. Creep behavior of pultruded GFRP elements – Part 1: Literature review and experimental study. **Composite Structures**, v. 93, n. 10, p. 2450-2459, 2011.
88. SÁ, M. F. et al. Creep behavior of pultruded GFRP elements – Part 2: Analytical

- study. **Composite Structures**, v. 93, n. 9, p. 2409-2418, 2011.
89. SHAHVERDI, M.; VASSILOPOULOS, A. P.; KELLER, T. A total fatigue life model for the prediction of the R-ratio effects on fatigue crack growth of adhesively-bonded pultruded GFRP DCB joints. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 10, p. 1783-1790, 2012.
90. HASHIM, S. A.; NISAR, J. A. An investigation into failure and behaviour of GFRP pultrusion joints. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 40, p. 80-88, 2013.
91. PARK, S.-Z.; HONG, K.-J.; LEE, S.-W. Behavior of an adhesive joint under weak-axis bending in a pultruded GFRP bridge deck. **Composites Part B: Engineering**, v. 63, p. 123-140, 2014.
92. ARAASHLAND. **ARAZYN AZ 12.0 - Boletim Técnico**. Ara Química S.A. [S.l.]. 2005. (BTE DOCUMENTO 000137).
93. 111A Single End Roving for Weaving and Knitting. Owens Corning Composite Materials, LLC. Toledo, Ohio, p. 2. 2013. (10018076-A).
94. ISO 2884-1 - Paints and Varnishes - Determination of Viscosity Using Rotary Viscometers - Part 1: Cone and Plate Viscometer Operated at a High Rate of Shear. **The International Organization for Standardization**, 1999. 6p.
95. ASTM D5028 - Standard Test Method for Curing Properties of Pultrusion Resins by Thermal Analysis. **American Society for Testing and Materials**, 2009. 3p.
96. ASTM D7029 - Standard Test Method for Determination of Reactivity of Unsaturated Polyesters and Vinyl Esters at 180.0F. **American Society for Testing and Materials**, 2009. 5p.
97. ASTM D792 - Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. **American Society for Testing and Materials**, 2013. 6p.
98. ASTM D3171 - Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials. **American Society for Testing and Materials**, 2011. 11p.
99. VOORT, G. F. V. **ASM Handbook: Metallography and microstructures**. Materials Park: ASM International, v. 09, 2004. 1184 p.
100. ASTM D2583 - Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics

- by Means of a Barcol Impressor. **American Society for Testing and Materials**, 2013. 4p.
101. ASTM D3916 - Standard Test Method for Tensile Properties of Pultruded Glass-Fiber-Reinforced Plastic Rod. **American Society for Testing and Materials**, 2008. 5p.
102. ASTM D4385 - Standard Practice for Classifying Visual Defects in Thermosetting Reinforced Plastic Pultruded Products. **American Society for Testing and Materials**, 2013. 20p.
103. KURUGOL, S.; TANAÇAN, L.; ERSOY, H. Y. Young's modulus of fiber-reinforced and polymer-modified lightweight concrete composites. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 1019–1028, 2008.
104. FU, S.-Y.; XU, G.; MAI, Y.-W. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 33, n. 4, p. 291-299, 2002.
105. BASKARAN, R.; SAROJADEVI, M.; VIJAYAKUMAR, C. T. Mechanical and thermal properties of unsaturated polyester/calcium carbonate nanocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, n. 18, p. 1549–1556, 2011.
106. BORKAR, S. P.; KUMAR, V. S.; MANTHA, S. S. Effect of silica and calcium carbonate fillers on the properties of woven glass fibre composites. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 32, p. 251-253, 2007.
107. YILMAZ, M. G.; UNAL, H.; MIMAROGLU, A. Study of the strength and erosive behavior of CaCO₃/glass fiber reinforced polyester composite. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 2, n. 12, p. 890–895, 2008.
108. GARAY, A. C. **Efeito da Adição de Carbonato de Cálcio em Compósitos Poliméricos Moldados por RTM e RTM Light**. Porto Alegre: Dissertação de Mestrado em Engenharia - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS., 2010. 76 p.

ANEXO I – TERMOGRAMAS DE DSC

Termogramas de DSC de amostras contendo 20,21% de CaCO_3 que foram submetidas a experimentos isotérmicos e não isotérmicos.

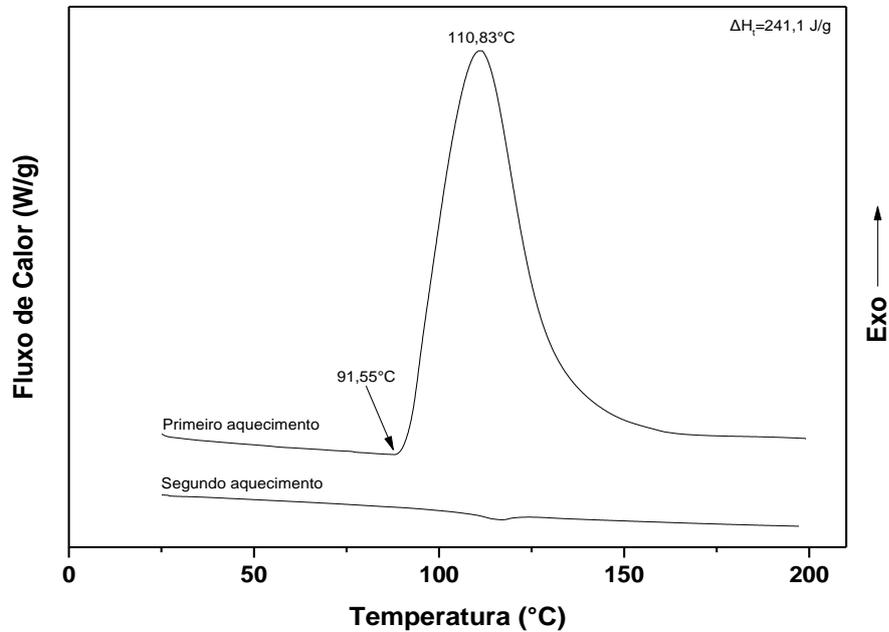


Figura 1. Termograma de DSC da reação de cura de uma amostra não curada contendo 20,21 % de CaCO_3 com dois ciclos de aquecimento.

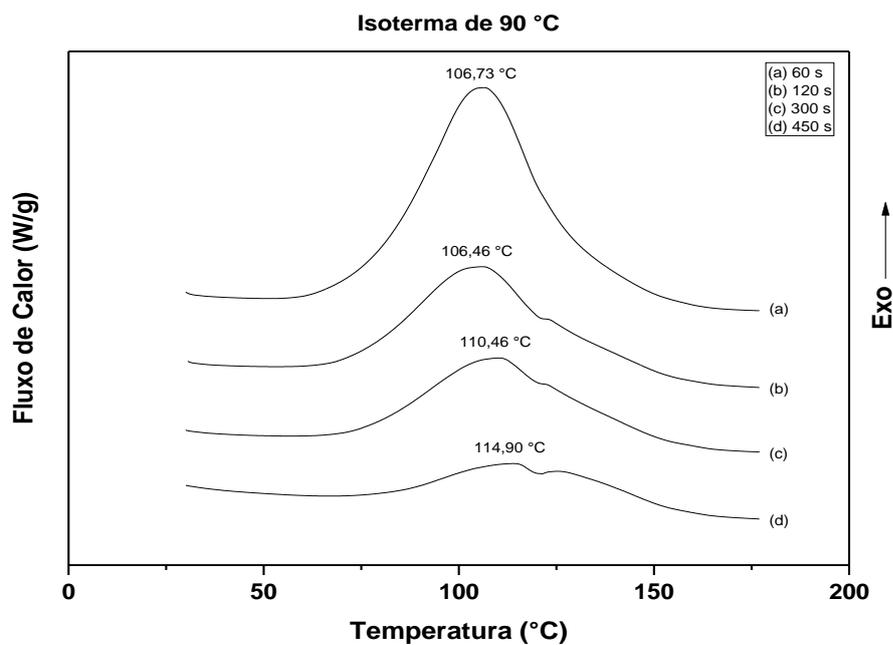


Figura 2. Termogramas de DSC isotérmico de amostras contendo 20,21 % de CaCO_3 que foram parcialmente curadas a 90 °C em diferentes intervalos de tempo.

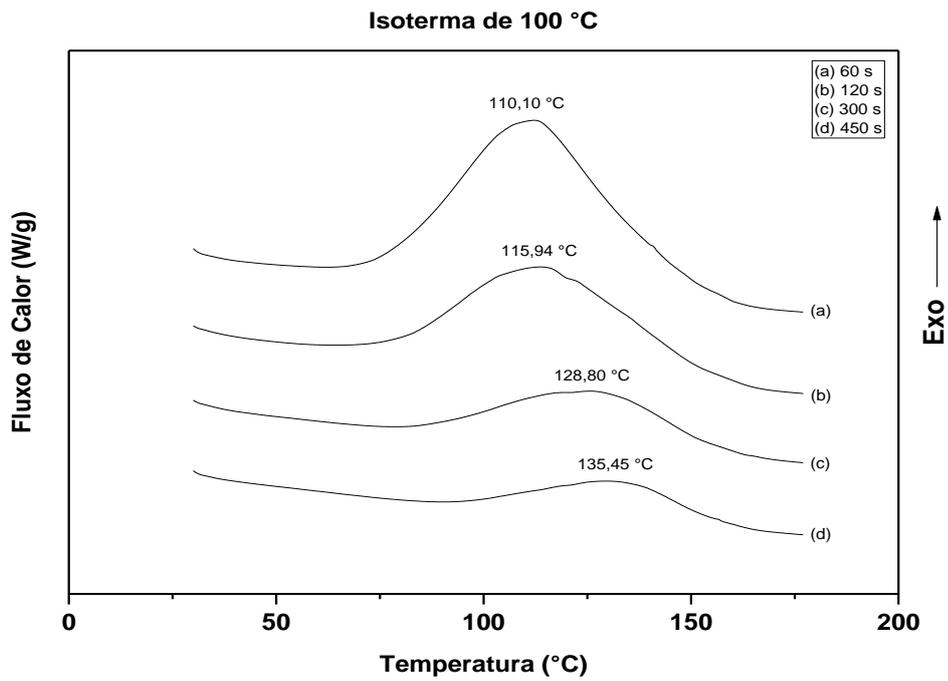


Figura 3. Termogramas de DSC isotérmico de amostras contendo 20,21 % de CaCO_3 que foram parcialmente curadas a 100 °C em diferentes intervalos de tempo.

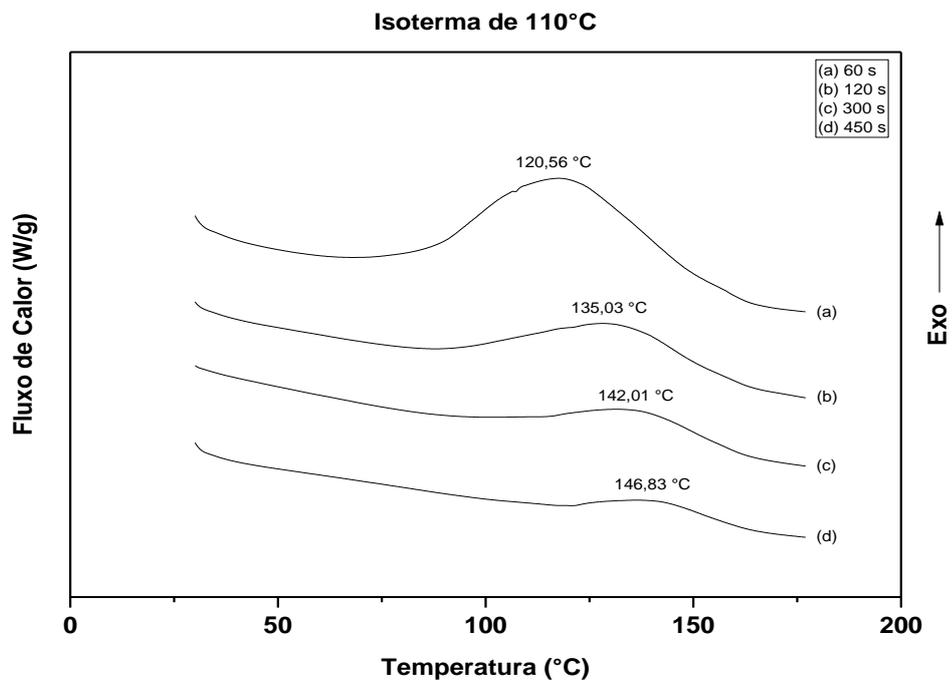


Figura 4. Termogramas de DSC isotérmico de amostras contendo 20,21 % de CaCO_3 que foram parcialmente curadas a 110 °C em diferentes intervalos de tempo.

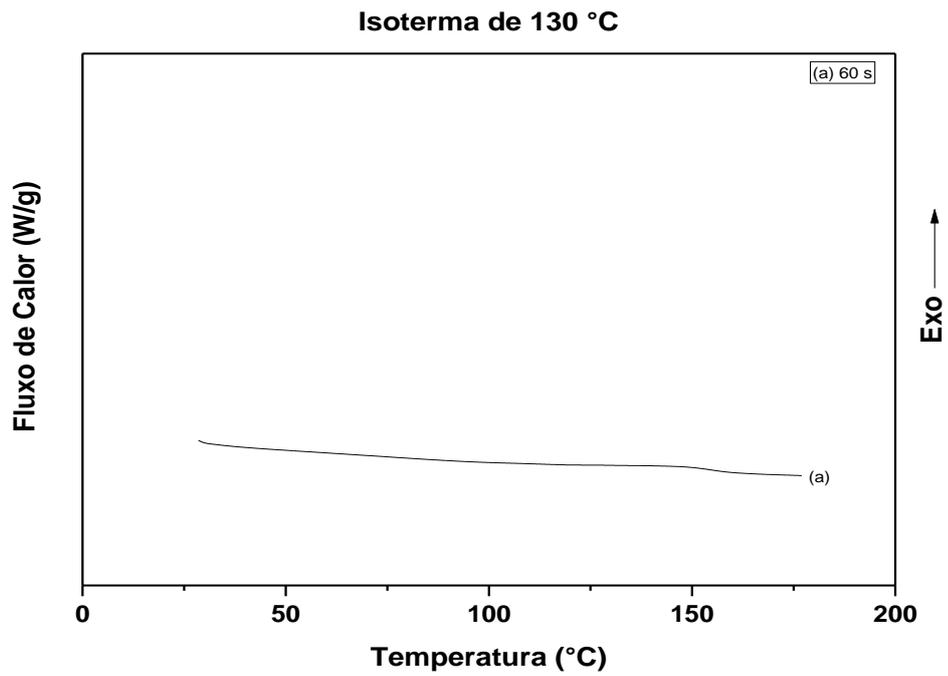


Figura 5. Termograma de DSC isotérmico de uma amostra contendo 20,21 % de CaCO_3 que foi parcialmente curada a 130 °C por 60 segundos.

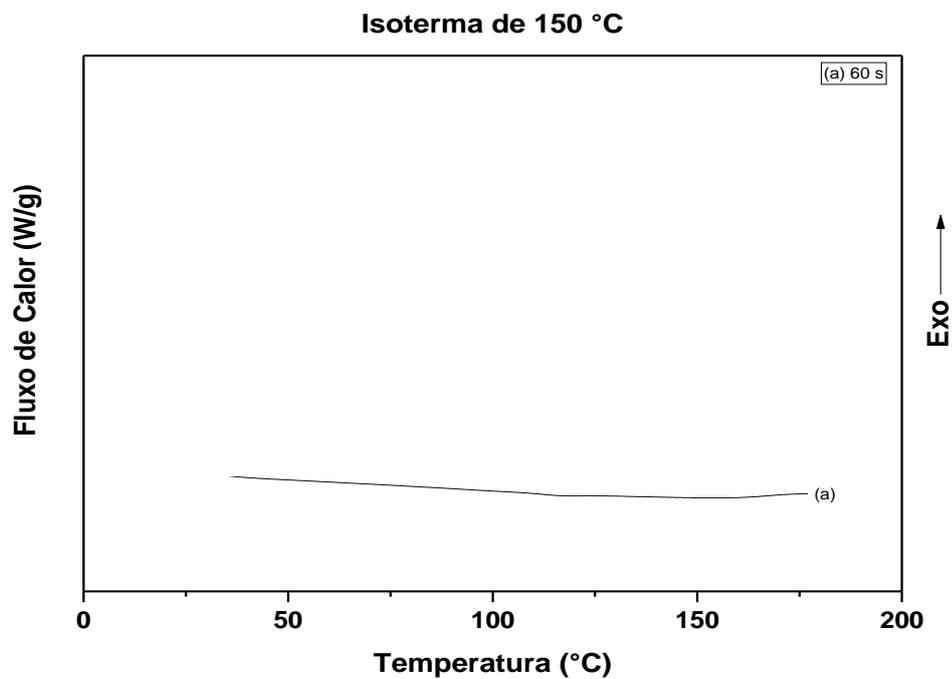


Figura 6. Termograma de DSC isotérmico de uma amostra contendo 20,21 % de CaCO_3 que foi parcialmente curada a 150 °C por 60 segundos.

ANEXO II – ENSAIOS DE TRAÇÃO

Resultados dos testes de tração das barras pultrudadas em função da temperatura do reservatório de resina.

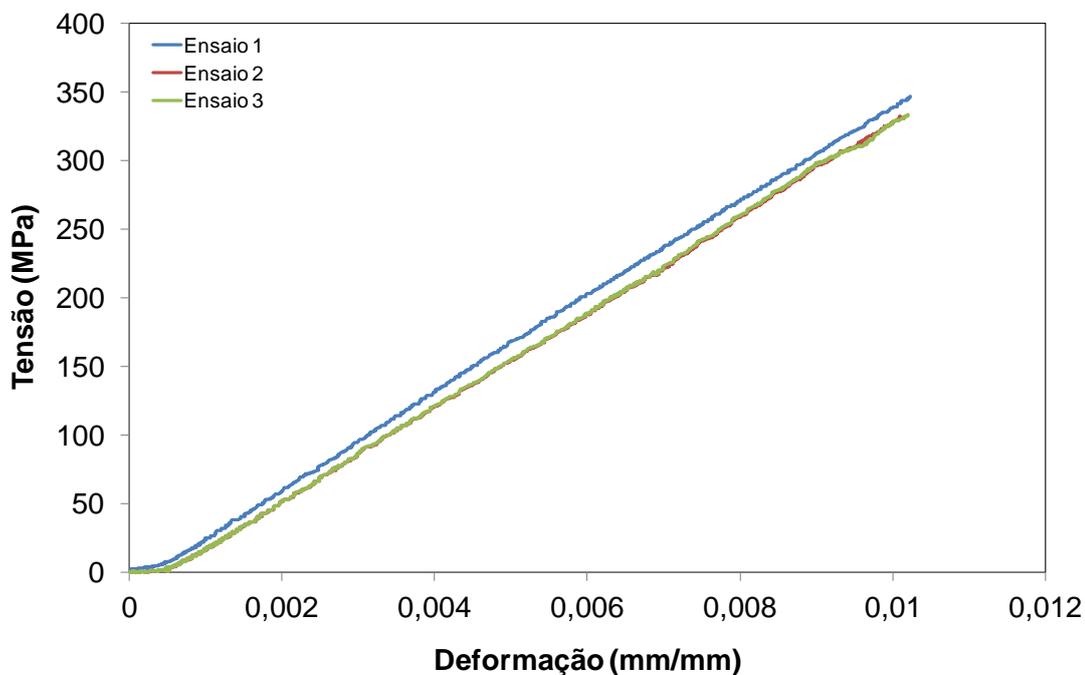


Figura 1. Ensaios de tração de barras pultrudadas contendo 20,21 % de CaCO₃ fabricadas a 30 °C.

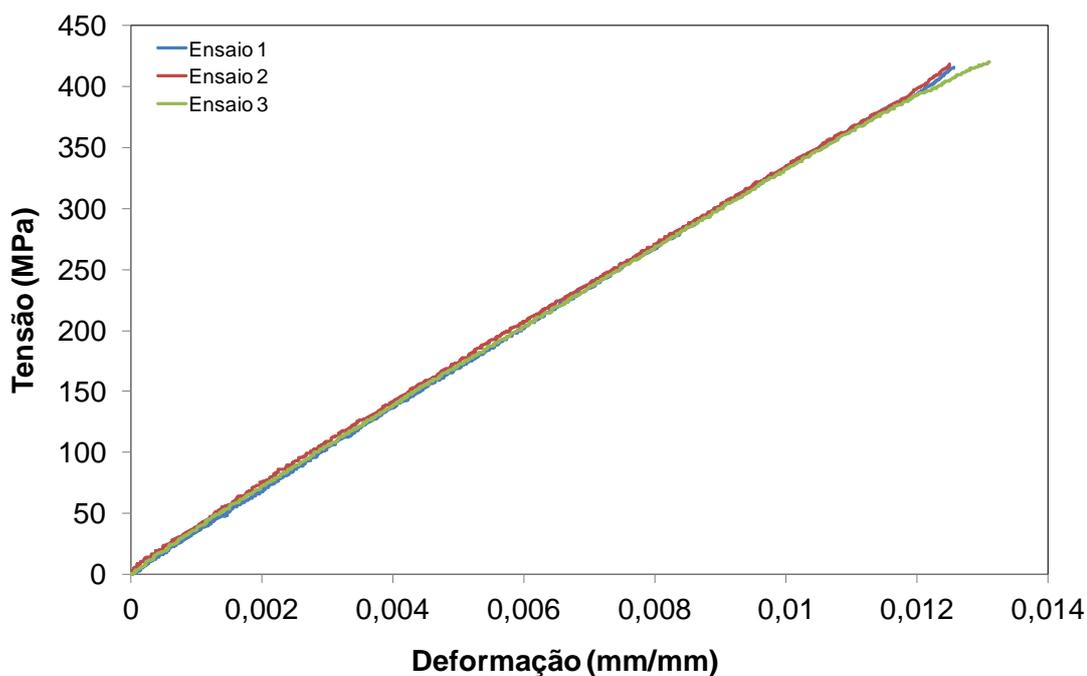


Figura 2. Ensaios de tração de barras pultrudadas contendo 20,21 % de CaCO₃ fabricadas a 40 °C.

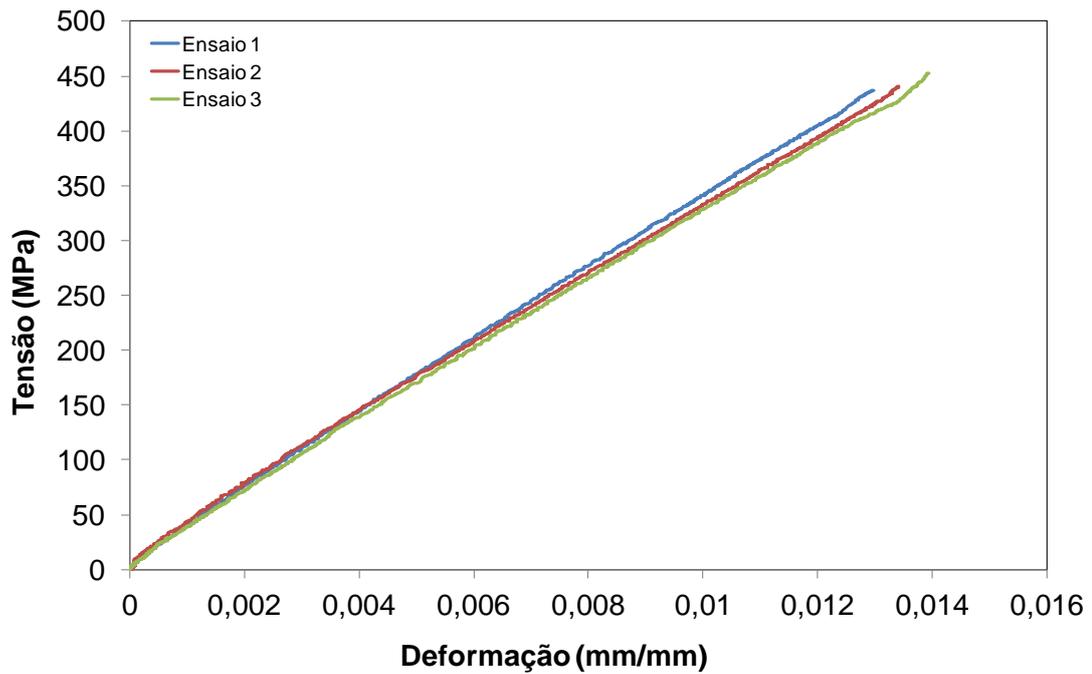


Figura 3. Ensaio de tração de barras pultrudadas contendo 20,21 % de CaCO_3 fabricadas a 50 °C

Resultados dos testes de tração das barras pultrudadas em função da quantidade de CaCO_3 .

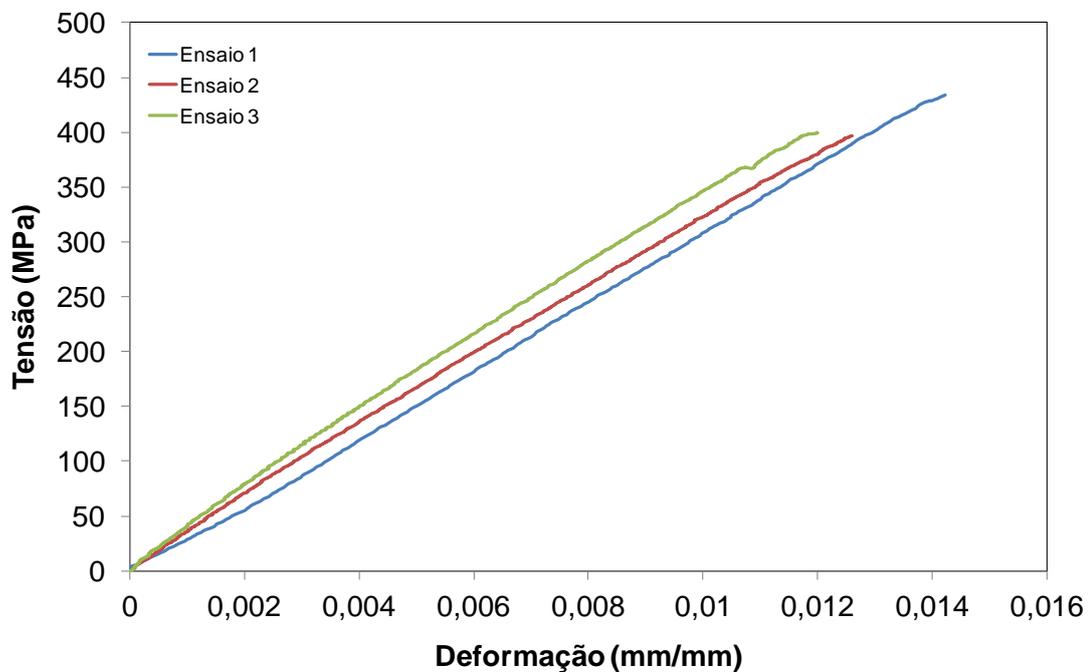


Figura 4. Ensaio de tração de barras pultrudadas fabricadas com 7,78 % de CaCO_3 a temperatura ambiente.

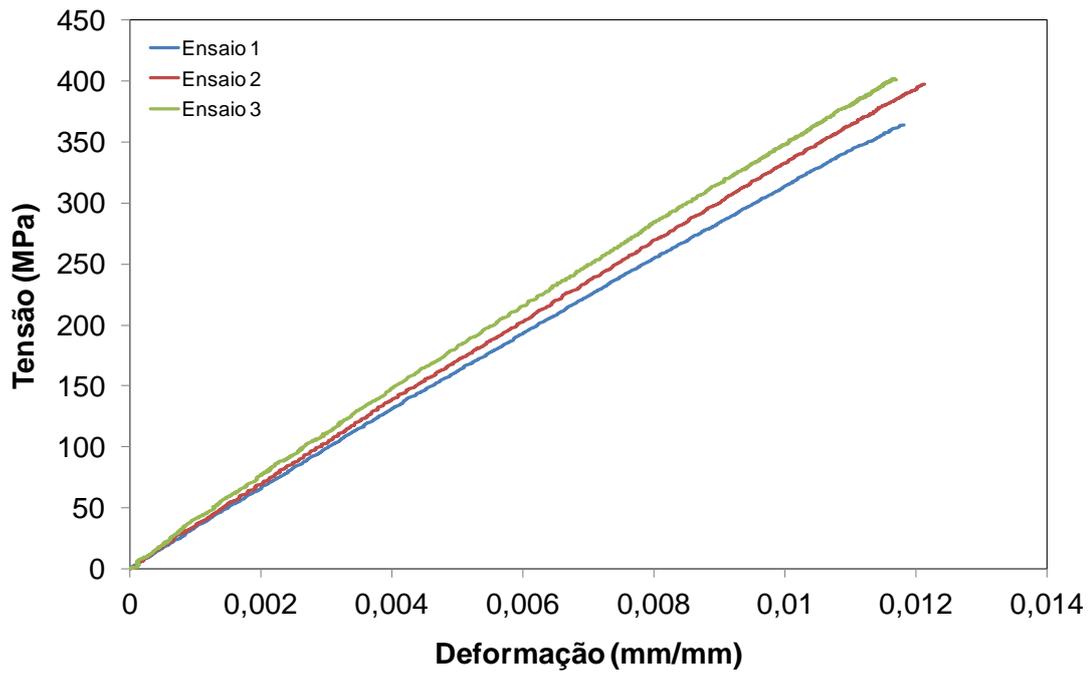


Figura 5. Ensaio de tração de barras pultrudadas fabricadas com 14,44 % de CaCO₃ a temperatura ambiente.

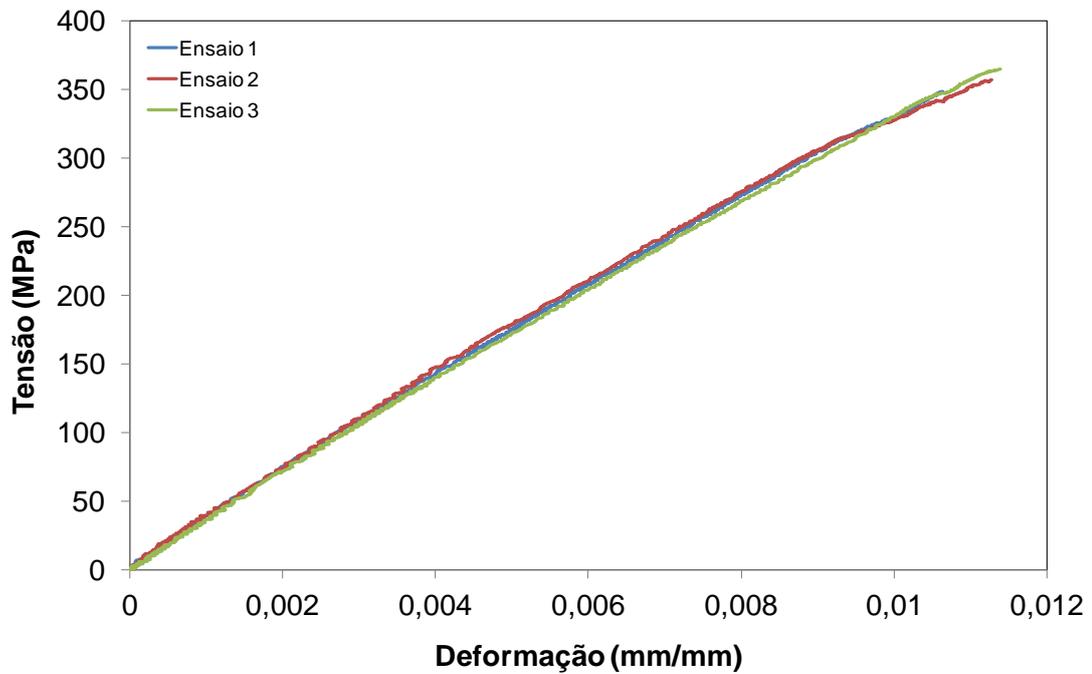


Figura 6. Ensaio de tração de barras pultrudadas fabricadas com 20,21 % de CaCO₃ a temperatura ambiente.

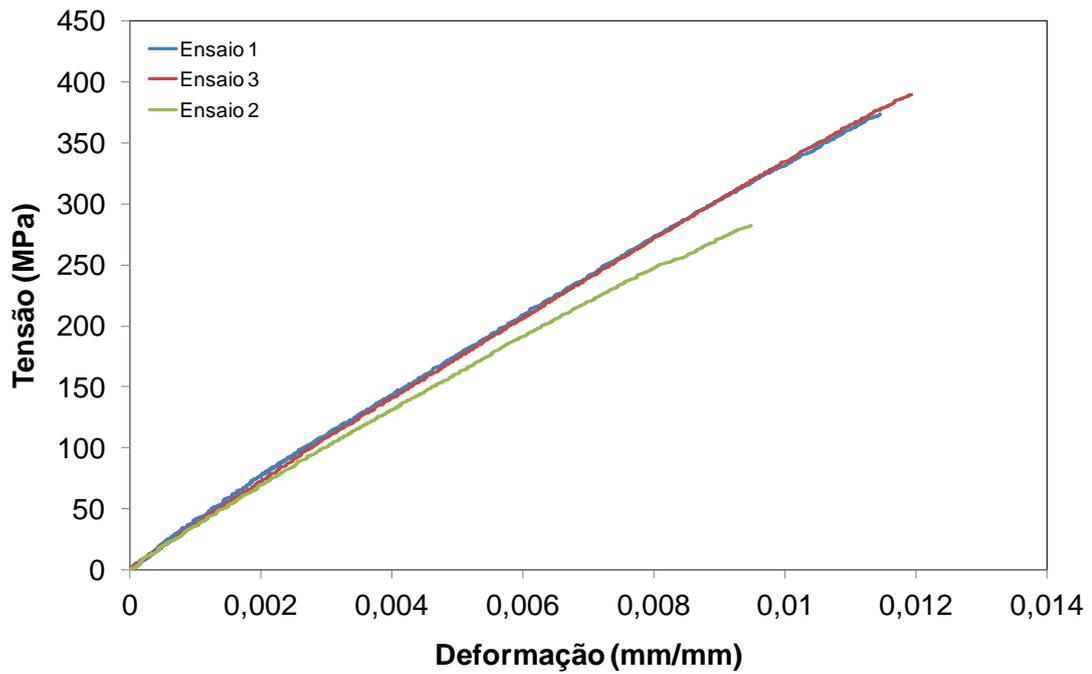


Figura 7. Ensaio de tração de barras pultrudadas fabricadas com 25,24 % de CaCO_3 a temperatura ambiente.

Resultados dos testes de tração das barras pultrudadas em função da quantidade de fibra de vidro.

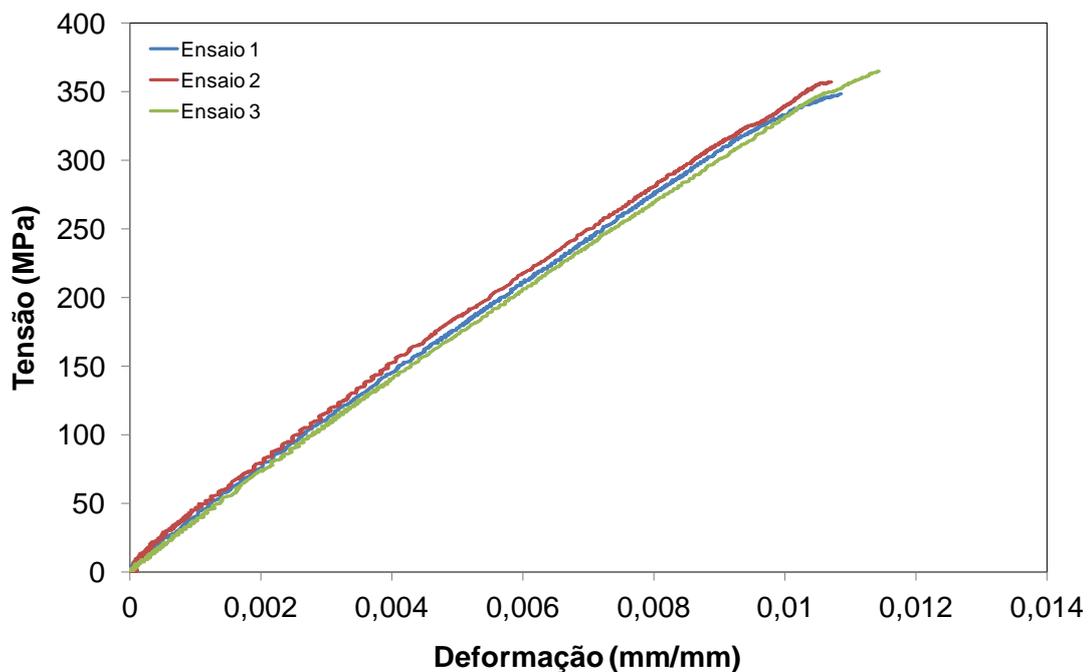


Figura 8. Ensaio de tração de barras pultrudadas fabricadas com 56 % de fibra de vidro a temperatura ambiente.

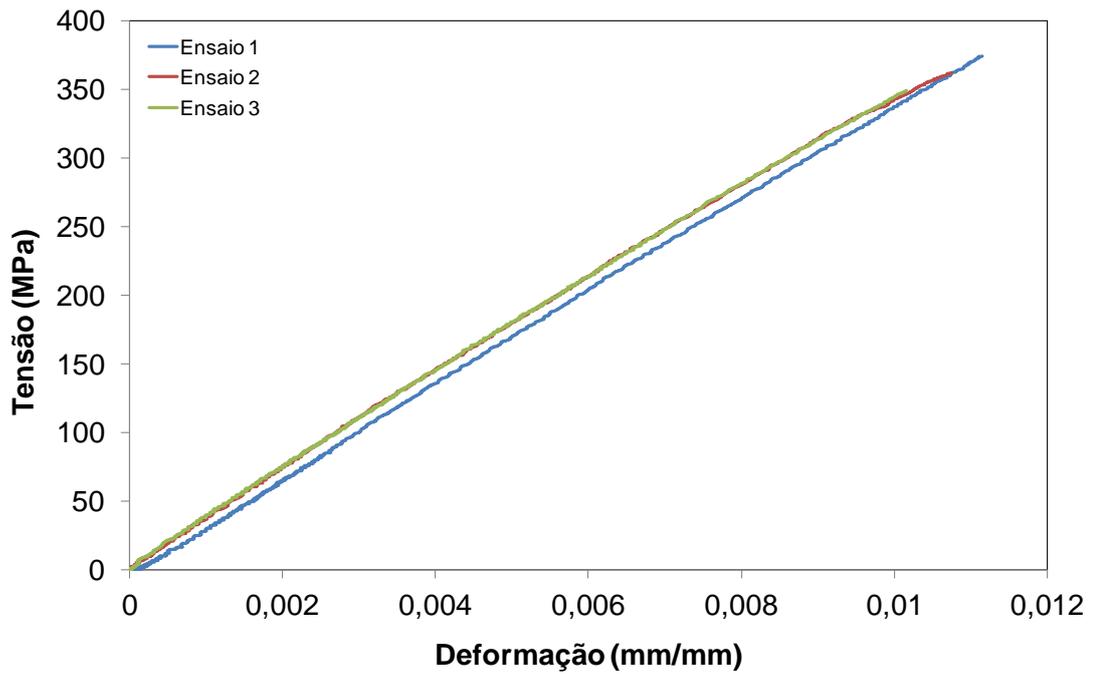


Figura 9. Ensaios de tração de barras pultrudadas fabricadas com 58 % de fibra de vidro a temperatura ambiente.

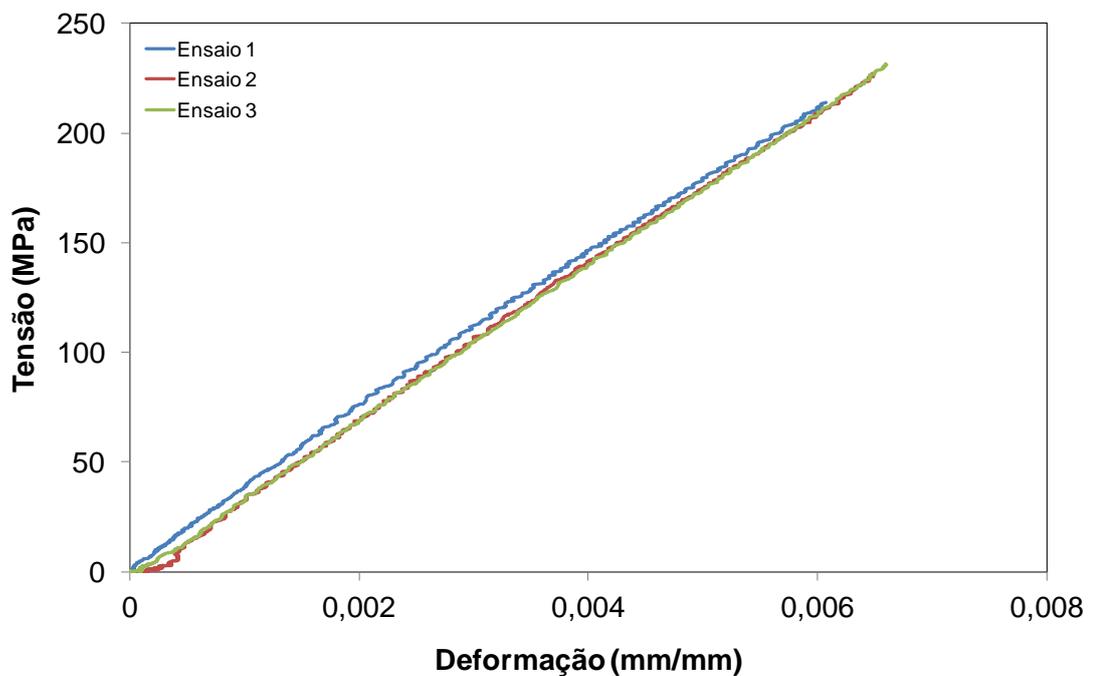


Figura 10. Ensaios de tração de barras pultrudadas fabricadas com 60 % de fibra de vidro a temperatura ambiente.

ANEXO III – TRABALHOS PUBLICADOS NA ÁREA

BORGES, S. G.; FERREIRA, C. A.; ANDRADE, J. M.; PREVEDELLO, A. L.. The Influence of Bath Temperature on the Properties of Pultruded Glass Fiber Reinforced Rods. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 34, p. 1221-1230, 2015.

SILVA, B. V.; PACHECO, L. S.; BORGES, S. G.; BARBOSA, M. P; FERREIRA, C. A.; SILVA FILHO, L. C. P.. Análise Experimental de Técnicas Para Melhorar a Aderência Entre o Concreto e Barras de GFRP. In: **XII Congresso Latinoamericano de Patología de la Construcción, XIV Congreso de Control de Calidad en la Construcción CONPAT**, Cartagena, p. 1-10, 2013.

ANDRADE, J. M.; BORGES, S. G.; FERREIRA, C. A.. Avaliação do Processo de Cura de Uma Resina Poliéster Comercial Utilizando a Técnica de Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC). In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, Campos do Jordão – São Paulo, v. único, p. 7752-7760, 2010.

BORGES, S. G.; FERREIRA, C. A.; ANDRADE, J. M.. Otimização do Processo de Pultrusão. In: **18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, Porto de Galinhas – Pernambuco, v. único, p. 4509-4517, 2008.

FERREIRA, C. A.; LEITE, P. A. M.; BORGES, S. G.; TRINDADE, R. S.; SILVA, P. C.. Otimização na Utilização de Iniciadores a Base de Peróxido na Cura de uma Resina Poliéster Isoftálica por Meio de um Método Estatístico de Dados. In: **19º Salão de iniciação Científica**, Porto Alegre, v. único, p. 299-299, 2007.

TRINDADE, R. S.; BORGES, S. G.; FERREIRA, C. A.. Análise e Otimização das Variáveis do Processo de Pultrusão. In: **19º Salão de Iniciação Científica**, Porto Alegre, v. único, p. 299-299, 2007.

FERREIRA, C. A.; BORGES, S. G.; CARNEIRO, P. S.; TRINDADE, R. S.; LEITE, P. A. M.. Avaliação da Influência de Diferentes Cargas no Tempo de Cura e Temperatura de Cura de Resinas Poliéster Insaturadas Por Meio de Curvas Exotérmicas. **In: 17° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, Foz do Iguaçu - Paraná, v. único, p. 1-5, 2006.

TRINDADE, R. S.; BORGES, S. G.; SILVA, P. C.; LEITE, P. A. M.; FERREIRA, C. A.. Fabricação e Caracterização de Perfis Reforçados Com Fibra Utilizando o Processo de Pultrusão. **In: 18° Salão de Iniciação Científica**, Porto Alegre, v. único, p. 295-295, 2006.

LEITE, P. A. M.; BORGES, S. G.; SILVA, P. C.; FERREIRA, C. A.. Avaliação de Cargas na Reatividade de Resinas Poliéster Isoftálicas Utilizando Um Termopar. **In: 18° Salão de Iniciação Científica**, Porto Alegre, v. único, p. 295-295, 2006.

FERREIRA, C. A.; BORGES, S. G.. Síntese de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolaca Para o Processo de Pultrusão. **In: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol)**, Águas de Lindóia – São Paulo, Livro de Resumos, v. único, p. 944-945, 2005.

BORGES, S. G. **Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão**. Porto Alegre: Dissertação de Mestrado em Engenharia - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS, 112 p, 2004.

FERREIRA, C. A.; BORGES, S. G.; KERSTING, D. F.; Avaliação da Influência de Iniciadores na Determinação do Tempo de Gel, Tempo de Cura e Temperatura de Cura de Resinas Termorrígidas Utilizando o Delineamento Fatorial Em Dois Níveis. **In: 15° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, Natal, Rio Grande do Norte, 2002.